

**UNIVERSITÄT  
DES  
SAARLANDES**

# Synthese und Charakterisierung von lithiumhaltigen Übergangsmetall-Phosphaten und –Vanadaten sowie von deren Mischkristallen

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III  
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften  
der Universität des Saarlandes

von  
Oliver Clemens

Saarbrücken  
Dezember 2011

**Tag des Kolloquiums: 17.02.2012**

**Dekan: Prof. Dr. W. F. Maier**

**Berichterstatter: Prof. Dr. H. P. Beck**

**Prof. Dr. M. Springborg**

**Prof. Dr. R. Pöttgen**

**Vorsitz: Prof. Dr. G. Kickelbick**

**Akad. Mitarbeiter: Dr. B. Morgenstern**

*I don't know anything, but I do know that  
everything is interesting if you go into it deeply  
enough.*

*Richard Feynman*  
*Nobelpreisträger in Physik (1965)*





*Meinen Eltern und Großeltern  
in tiefster Dankbarkeit*



## Kurzzusammenfassung

Die Verbindungen  $\text{LiMXO}_4$  ( $M = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$ ;  $X = \text{P, V}$ ) sind potentielle Kandidaten als Kathodenmaterialien für Lithiumionenbatterien. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Substitutionsreaktionen innerhalb dieser Verbindungsklassen untersucht. Hier stand insbesondere die Bildung von Phosphat-Vanadat-Mischkristallen im Blickpunkt, aber auch die Substituierbarkeit der Li-Ionen gegen entsprechende Ladungsäquivalente an M-Kationen wurde intensiv erforscht.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden einige neuen Phasen entdeckt und strukturell charakterisiert, darunter die Olivin-Typ-Materialien  $\text{Li}_{0.42-0.47}\text{Co}_{1.29-1.265}\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_{0.14-0.16}\text{Fe}_{1.43-1.42}\text{PO}_4$ , die Hochtemperaturmodifikation von  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  (isostrukturell dazu die Verbindungen  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  mit  $x < 0.22$ ), zwei Modifikationen der Phase  $\text{Mn}_{20}\text{V}_4\text{O}_{32}$  und eine bislang unbekannte Verzerrungsvariante der Spinell-Struktur für  $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  ( $0.5 \leq x \leq 0.7$ ).

Quantenchemische Berechnungen beleuchten elektronische und kristallographische Strukturen ausgewählter Verbindungen und erlauben gleichzeitig die Bestimmung batteriecharakteristischer Kenngrößen (z. B. Zellspannung). EXAFS/XANES-Messungen ermöglichen insbesondere das Verständnis der ablaufenden Redox-Prozesse im Zuge der Synthesversuche an „ $\text{LiFeVO}_4$ “, und zeigen, warum diese Verbindung als einphasiges Material nicht hergestellt werden kann. Impedanzspektroskopische Untersuchungen zeigten eine Erhöhung der Leitfähigkeit für Vanadat-dotiertes  $\text{LiMnPO}_4$  gegenüber  $\text{LiMnPO}_4$  um eine Größenordnung an.



## Abstract

The compounds  $\text{LiMXO}_4$  ( $M = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$ ;  $X = \text{P, V}$ ) are candidates for the use as cathode materials in lithium ion batteries. A variety of substitution reactions are under interest for this class of compounds. Among them, especially the formation of mixed crystals between the phosphates and vanadates as well as the substitution of lithium ions by M cations was intensively investigated in this work.

A few new phases were found and could be structurally characterized: the olivine type compounds  $\text{Li}_{0.42-0.47}\text{Co}_{1.29-1.265}\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_{0.14-0.16}\text{Fe}_{1.43-1.42}\text{PO}_4$ , the high temperature modification of  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  (the compounds  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  with  $x < 0.22$  also crystallize in this structure), two modifications of the compound  $\text{Mn}_{20}\text{V}_4\text{O}_{32}$  and a yet unknown monoclinic modification of the spinel structure, which was found for the compounds  $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  ( $0.5 \leq x \leq 0.7$ ).

Quantumchemical calculations were performed to elucidate the electronic and crystallographic structures of selected compounds and also facilitate the determination of e. g. the voltages of the compounds against Li. Additionally, investigations with EXAFS/XANES help to understand the oxidation state properties of the elements for a synthesis of "LiFeVO<sub>4</sub>" and explain why this material cannot be prepared as a single phase compound. Furthermore, vanadate doped  $\text{LiMnPO}_4$  was characterized by impedance spectroscopy and shows an increase of conductivity compared to  $\text{LiMnPO}_4$  of one order of magnitude.



## Danksagung

*Die hier vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum März 2009 bis Dezember 2011 im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Horst P. Beck.*

Besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Beck für das Stellen eines nach vielen Seiten offenen, interessanten Themas, die aufopferungsvolle Diskussionsbereitschaft und das stetige Interesse am Voranschreiten und an den Ergebnissen dieser Arbeit. Sein Gestatten des Bearbeitens „fluorhaltiger Nebenbaustellen“ der Festkörperchemie weiß ich sehr zu schätzen.

Ebenso ergeht Dank an Prof. Dr. Springborg für das Begleiten der quantenmechanischen Berechnungen und seine Bereitschaft zur Diskussion der erhaltenen Ergebnisse sowie das Wecken von Interesse an dem doch durchaus komplexen Gebiet der Quantenmechanik.

Freundschaftlich gedankt sei auch Dr. Robert Haberkorn, dessen Ausbildung in den Techniken und Auswertemethoden der Röntgenbeugung ich sehr zu schätzen weiß. Seine Bereitschaft zur (teilweise mehrere Stunden in Anspruch nehmenden) Diskussion von Verfeinerungen und Ergebnissen, das Lehren des Hinterfragens jeder (sei es noch so unauffälligen) „Kleinigkeit“ in einem Diffraktogramm und die vielen Jahre kollegialer Zusammenarbeit im ACF-Praktikum habe ich ebenso zu schätzen gelernt wie die Diskussionen über Single Malt Whiskys.

Dank gilt ebenfalls PD Dr. Holger Kohlmann für das Vermessen diverser Proben mittels Neutronenpulverdiffraktometrie und für seine Bereitschaft zur Diskussion festkörperchemischer und kristallographischer Probleme. Herrn Prof. Dr. Guido Kickelbick sei gedankt für die freundliche Bereitstellung eines Labor- und Büroplatzes und die Mitnutzung der experimentellen Möglichkeiten seiner Arbeitsgruppe.

Prof. jun. Dr. Matthias Bauer sei gedankt für die Durchführung und Auswertung der EXAFS/XANES-Messungen und die freundliche Bereitschaft zur Kooperation.

Ich danke der INM GmbH für das Ermöglichen des Zugangs zur Besputterungsanlage. Herrn Dr. Marcus Koch sei dabei gedankt für die Geräteeinweisung und die aufmunternden Worte zur Impedanzspektroskopie.

Besonderer Dank gilt weiterhin meinen Vertiefungsstudenten/-innen Dominic Becker, Julia Krez und Isabell Omlor für ihr Interesse an der Thematik, ihre Bereitschaft zur Mitarbeit und ihr Erdulden diverser Gedankensprünge des Betreuers.

Ich danke Stefan Blank, Hermann Recktenwald, Silvia Beetz und Günter Berlin für die Hilfe beim Zusammenbasteln diverser Laborutensilien sowie Nicolas Louis, Stefan Kohaut und Jonas Sander für ihre Hilfe bei diversen „Rechnerproblemen“.

Allen langjährigen Weggefährten und Mitarbeitern des Arbeitskreises sei gedankt für das großartige Arbeits- und Freizeitsklima, die freundliche Zusammenarbeit, das Ermöglichen des voneinander Lernens sowie der Akzeptanz meiner Macken, darunter insbesondere das Hinnehmen diverser fehlgeschlagener Ansprechversuche während eigenem starren Blick auf den Monitor.

Der Landesgraduiertenförderung Saar gilt Dank für die finanzielle Förderung dieser Arbeit im Zuge eines Stipendiums.

Meinen Eltern (inkl. Stiefeltern), Großeltern und meiner gesamten Familie gebührt aufrichtiger Dank für viele Jahre der Unterstützung, die Bereitschaft des Schenkens von Ablenkung, die erhaltene Erziehung und die Anstiftung zur Ernsthaftigkeit in schulischen und universitären Dingen. Meiner verstorbenen Großmutter Emilie Thiel sei dabei in warmer Erinnerung besonderer Dank gezollt.

Den Besitz eines Freundeskreises, der meinen Spaß an Sport, Wissenschaft und Spaß teilt, weiß ich in hohem Maße zu schätzen.

Meiner Verlobten Isabelle Hoffmann danke ich für ihre jahrelange Unterstützung. Ihre Bereitschaft, mein Vergessen der Zeit im Labor (halbwegs schweigend) hinzunehmen, sowie ihr Bemühen darum, mich zu fördern und anzuspornen, mich aufzumuntern oder Freude zu teilen, weiß ich sehr zu schätzen.







## Inhalt

1	Einleitung.....	1
2	Theoretische Grundlagen .....	5
2.1	Rietveld-Analyse und der Fundamentalparameter-Ansatz.....	5
2.2	Indizierung von Diffraktogrammen.....	8
2.3	Strukturfindung mittels Simulated Annealing .....	9
2.4	Quantenmechanische Berechnungen mit VASP [24].....	10
2.4.1	Von Hartree-Fock zur Dichtefunktionaltheorie (DFT) [25, 26] .....	10
2.4.2	Kristallstrukturen und Quantenmechanik [31] .....	12
2.4.3	Pseudopotentiale [26].....	13
2.4.4	Projector Augmented Waves (PAW) [25].....	14
2.4.5	On-Site Coulomb Interaction: Die "+U"-Korrektur .....	16
2.4.6	Analyse der Elektronendichte nach Bader [46] .....	19
2.5	EXAFS / XANES [47] .....	20
2.6	Impedanzspektroskopische Untersuchungen .....	21
3	Experimentelles .....	25
3.1	Präparation der Proben .....	25
3.2	Röntgenpulverdiffraktometrie .....	26
3.3	Neutronenpulverdiffraktometrie .....	26
3.4	Rietveld-Analyse .....	26
3.5	EXAFS und XANES Messungen .....	27
3.6	Quantenmechanische Berechnungen.....	28
3.7	Impedanzspektroskopische Untersuchungen .....	29
3.8	DTA-Messungen .....	31
4	Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-PHOSPHATE .....	33
4.1	Die Olivin-Struktur und Eigenschaften der Verbindungen $\text{LiMPO}_4$ (M = Fe, Mn, Co, Ni) .....	33
4.2	Das System $\text{LiNiPO}_4 - \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ (= $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ ) .....	40
4.2.1	$\text{Ni}_{1.5}\text{PO}_4$ – Struktur und Eigenschaften .....	40

4.2.2	Über $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ im Bereich $0 \leq x \leq 1$ .....	41
4.2.3	Quantenmechanische Berechnungen zu $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ .....	50
4.2.4	Synthese der Verbindungen im System $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ .....	51
4.2.5	Zusammenfassung des Systems $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ .....	51
4.3	Das System $\text{LiCoPO}_4 - \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ (= $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ ).....	53
4.3.1	$\text{Co}_{1.5}\text{PO}_4$ – Struktur und Eigenschaften .....	53
4.3.2	Über $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ im Bereich $0.8 \leq x \leq 1.0$ .....	54
4.3.3	Über $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ im Bereich $0.4 \leq x \leq 0.7$ .....	56
4.3.4	Über $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ im Bereich $0 \leq x \leq 0.4$ .....	59
4.3.5	Synthese der Verbindungen des Systems $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ .....	62
4.3.6	Zusammenfassung des Systems $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ .....	62
4.4	Das System $\text{Li}_x\text{Fe}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ .....	64
4.4.1	$\text{Fe}_{1.5}\text{PO}_4$ – Struktur und Eigenschaften.....	64
4.4.2	Über $\text{Li}_x\text{Fe}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ im Bereich $0.9 \leq x \leq 1$ .....	65
4.4.3	Über $\text{Li}_x\text{Fe}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ im Bereich $0.2 \leq x < 0.9$ .....	68
4.4.4	Über $\text{Li}_x\text{Fe}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ im Bereich $0 \leq x < 0.2$ .....	72
4.4.5	Synthese der Verbindungen des Systems $\text{Li}_x\text{Fe}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ .....	74
4.4.6	Zusammenfassung des Systems $\text{Li}_x\text{Fe}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ .....	74
4.5	Das System $\text{LiMnPO}_4 - \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ (= $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ ) .....	75
4.5.1	$\text{Mn}_{1.5}\text{PO}_4$ – Struktur und Eigenschaften.....	75
4.5.2	Über $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ im Bereich $0.9 \leq x \leq 1.0$ .....	76
4.5.3	Über $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ im Bereich $0 \leq x \leq 0.2$ .....	79
4.5.4	Über $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ im Bereich $0.2 \leq x \leq 0.9$ .....	83
4.5.5	Synthese der Verbindungen des Systems $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ .....	88
4.5.6	Zusammenfassung des Systems $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ .....	89
4.6	Lithiumhaltige Übergangsmetall-PHOSPHATE – Ein Vergleich.....	91
5	Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-VANADATE .....	97
5.1	Gibt es $\text{LiFeVO}_4$ ? – Über Mären sowie eine „ <i>alternative Geschichte</i> “ .....	97
5.1.1	Die Spinell-Struktur .....	97
5.1.2	Über Li-Fe-V-O-Verbindungen – Eine Literaturrecherche.....	98

5.1.3	LiFeVO <sub>4</sub> und LiFe <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> VO <sub>4</sub> nach den Synthesevorschriften von Ram – eine Untersuchung veröffentlichter Ergebnisse .....	101
5.1.4	Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen „LiFeVO <sub>4</sub> “ und „LiFe <sub>x</sub> Ni <sub>1-x</sub> VO <sub>4</sub> “ (x = 0.1, 0.2) .....	104
5.1.4.1	Ein alternativer Ansatz zur Darstellung von LiFeVO <sub>4</sub> .....	104
5.1.4.2	EXAFS und XANES Messungen der Produkte der Syntheseansätze von „LiFeVO <sub>4</sub> “ und Li <sub>1.375</sub> Fe <sub>0.75</sub> V <sub>0.875</sub> O <sub>4</sub> .....	114
5.1.4.3	Alternative Syntheseveruche zur Darstellung der Verbindungen LiFe <sub>x</sub> Ni <sub>1-x</sub> VO <sub>4</sub> (x = 0.1, 0.2).....	116
5.1.5	Synthesen der Verbindungen aus Kapitel 5.1.....	117
5.1.6	Zusammenfassung zu „LiFeVO <sub>4</sub> “ .....	117
5.2	Das System LiMnVO <sub>4</sub> – Mn <sub>3</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (= Li <sub>x</sub> Mn <sub>1.5-x/2</sub> VO <sub>4</sub> ) .....	119
5.2.1	LiMnVO <sub>4</sub> – Struktur und Eigenschaften .....	119
5.2.2	Mn <sub>1.5</sub> VO <sub>4</sub> – Struktur und Eigenschaften.....	120
5.2.3	Die Darstellung und Charakterisierung von Mn <sub>1.5</sub> VO <sub>4</sub> (= Mn <sub>3</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ) .....	122
5.2.3.1	Theoretische Berechnungen zu Mn <sub>1.5</sub> VO <sub>4</sub> .....	133
5.2.4	Einschub: Die Verbindungen „Mn <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>9</sub> “, „Mn <sub>7</sub> V <sub>2</sub> O <sub>12</sub> “ und Mn <sub>20</sub> V <sub>4</sub> O <sub>32</sub> .....	137
5.2.4.1	Theoretische Berechnungen zu Mn <sub>20</sub> V <sub>4</sub> O <sub>32</sub> .....	148
5.2.5	Über Li <sub>x</sub> Mn <sub>1.5-x/2</sub> VO <sub>4</sub> im Bereich 0 < x ≤ 0.2.....	150
5.2.5.1	Theoretische Berechnungen zu Li <sub>1/3</sub> Mn <sub>4/3</sub> VO <sub>4</sub> .....	157
5.2.6	Über Li <sub>x</sub> Mn <sub>1.5-x/2</sub> VO <sub>4</sub> im Bereich 0.7 < x ≤ 1.0.....	159
5.2.7	Über Li <sub>x</sub> Mn <sub>1.5-x/2</sub> VO <sub>4</sub> im Bereich 0.3 ≤ x ≤ 0.7 .....	162
5.2.8	Synthese der Verbindungen aus Kapitel 5.2.....	163
5.2.9	Zusammenfassung des Systems Li <sub>x</sub> Mn <sub>1.5-x/2</sub> VO <sub>4</sub> .....	164
5.3	Das System LiCoVO <sub>4</sub> – Co <sub>3</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (= Li <sub>x</sub> Co <sub>1.5-x/2</sub> VO <sub>4</sub> ).....	166
5.3.1	Über LiCoVO <sub>4</sub> und LiNiVO <sub>4</sub> – Struktur und Eigenschaften.....	166
5.3.2	Die Struktur von Co <sub>1.5</sub> VO <sub>4</sub> .....	166
5.3.3	Über Li <sub>x</sub> Co <sub>1.5-x/2</sub> VO <sub>4</sub> im Bereich 0.5 ≤ x ≤ 1 .....	166
5.3.4	Über Li <sub>x</sub> Co <sub>1.5-x/2</sub> VO <sub>4</sub> im Bereich 0 ≤ x ≤ 0.4 .....	178
5.3.5	Synthese der Verbindungen des Systems Li <sub>x</sub> Co <sub>1.5-x/2</sub> VO <sub>4</sub> .....	180
5.3.6	Zusammenfassung des Systems Li <sub>x</sub> Co <sub>1.5-x/2</sub> VO <sub>4</sub> .....	180

5.4	Das System $\text{LiNiVO}_4 - \text{Ni}_3(\text{VO}_4)_2$ ( $= \text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$ ) .....	182
5.4.1	$\text{LiNiVO}_4$ und $\text{Ni}_{1.5}\text{VO}_4$ – Struktur und Eigenschaften .....	182
5.4.2	Über $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$ im Bereich $0.6 \leq x \leq 1$ .....	182
5.4.3	Über $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$ im Bereich $0 \leq x \leq 0.5$ .....	185
5.4.4	Synthese der Verbindungen des Systems $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$ .....	189
5.4.5	Zusammenfassung des Systems $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$ .....	189
5.5	Lithiumhaltige Übergangsmetall-VANADATE – Ein Vergleich .....	190
5.5.1	Vergleich der „Vanadat“-Systeme untereinander .....	190
5.5.2	Vergleich der Systeme $\text{Li}_x\text{M}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$ mit den Systemen $\text{Li}_x\text{M}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ .....	193
6	Ergebnisse und Diskussion: Phosphat-Vanadat-Mischkristalle .....	195
6.1	Phosphat-Vanadat-Mischkristalle in der Literatur und mögliche induzierte Materialänderungen .....	195
6.2	Das System $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_3\text{VO}_4$ ( $= \text{Li}_3(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ ) .....	198
6.2.1	Die Strukturen von $\text{Li}_3\text{PO}_4$ und $\text{Li}_3\text{VO}_4$ .....	198
6.2.2	Die Verbindungen des Systems $\text{Li}_3(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ .....	199
6.2.3	Synthese der Verbindungen des Systems $\text{Li}_3(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ .....	203
6.2.4	Zusammenfassung des Systems $\text{Li}_3(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ .....	203
6.3	Theoretische Betrachtungen zum Austausch von Phosphat gegen Vanadat in der Olivin-Struktur .....	204
6.4	Das System $\text{LiFe}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ – Einige Bemerkungen .....	215
6.4.1	Synthese der Verbindungen $\text{LiFe}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ .....	220
6.4.2	Zusammenfassung des Systems $\text{LiFe}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ .....	221
6.5	Das System $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ .....	222
6.5.1	Das System $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ im Bereich $0.8 \leq x \leq 1$ .....	222
6.5.1.1	EXAFS/XANES-Untersuchungen der Verbindungen $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ ( $x = 1, 0.9, 0.8, 0$ ) .....	226
6.5.1.2	Impedanzspektroskopische Untersuchungen an den Verbindungen $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ ( $x = 1, 0.9, 0.8$ ) .....	228
6.5.1.3	Ein Kommentar zu den von Kellerman et al. [199] beschriebenen Ergebnissen .....	235
6.5.2	Das System $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ im Bereich $0 \leq x \leq 0.1$ .....	237

6.5.3	Das System $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ im Bereich $0.2 \leq x \leq 0.7$ .....	239
6.5.4	Synthesen der Verbindungen $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ .....	241
6.5.5	Zusammenfassung des Systems $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ .....	241
6.6	Das System $\text{LiCo}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ .....	243
6.6.1	Das System $\text{LiCo}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ im Bereich $0.9 \leq x \leq 1.0$ .....	243
6.6.2	Das System $\text{LiCo}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ im Bereich $0 \leq x \leq 0.8$ .....	244
6.6.3	Synthese der Verbindungen $\text{LiCo}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ .....	248
6.6.4	Zusammenfassung des Systems $\text{LiCo}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ .....	249
6.7	Das System $\text{LiNi}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ .....	250
6.7.1	Das System $\text{LiNi}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ im Bereich $0.95 \leq x \leq 1$ .....	250
6.7.2	Das System $\text{LiNi}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ im Bereich $0 \leq x < 0.95$ .....	251
6.7.3	Synthese der Verbindungen des Systems $\text{LiNi}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ .....	256
6.7.4	Zusammenfassung des Systems $\text{LiNi}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ .....	256
6.8	Mischkristalle zwischen $\text{LiMPO}_4$ und $\text{LiMVO}_4$ – Ein Vergleich .....	258
7	Ein „Gedankenexperiment“ zu den Leitfähigkeiten der Olivin-Typ-Verbindungen.....	263
8	Zusammenfassung .....	271
9	Ausblick .....	277
10	Anhang .....	279
10.1	Strukturdaten zu in dieser Arbeit vorkommenden Strukturen .....	279
10.1.1	Die Olivin-Struktur .....	279
10.1.2	Die Sarcopsid-Struktur .....	280
10.1.3	Die Struktur von $\text{Co}_{1.5}\text{PO}_4$ .....	281
10.1.4	Die Graftonit-Struktur .....	282
10.1.5	Die Struktur von $\beta'$ - $\text{Mn}_{1.5}\text{PO}_4$ .....	283
10.1.6	Die Struktur von $\gamma$ - $\text{Mn}_{1.5}\text{PO}_4$ .....	285
10.1.7	Die Spinell-Struktur .....	286
10.1.8	Die monokline Verzerrungsvariante der Spinellstruktur .....	287
10.1.9	Die $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ -Struktur .....	288
10.1.10	Die Struktur von Tieftemperatur- $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$ .....	289
10.1.11	Die Struktur von Hochtemperatur- $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$ .....	290

10.1.12	Die monokline Struktur von $\text{Mn}_5\text{VO}_8$ ( $\text{Mn}_{20}\text{V}_4\text{O}_{32}$ ).....	291
10.1.13	Die trikline Struktur von $\text{Mn}_5\text{VO}_8$ ( $\text{Mn}_{20}\text{V}_4\text{O}_{32}$ ).....	292
10.1.14	Die Struktur von ht- $\text{Li}_3\text{PO}_4$ .....	293
10.1.15	Die Struktur von $\text{Li}_3\text{VO}_4$ .....	294
10.2	Abkürzungsverzeichnis .....	295
10.3	Verwendete Chemikalien .....	297
10.4	Zusätzliche Materialien zum Kapitel 5.1.4.2, EXAFS und XANES Messungen der Produkte der Syntheseansätze von „ $\text{LiFeVO}_4$ “ und $\text{Li}_{1.375}\text{Fe}_{0.75}\text{V}_{0.875}\text{O}_4$ .....	298
11	Literaturverzeichnis.....	301



## 1 Einleitung

Die Welt steht vor einem Wandel. Wurden in den letzten knapp 200 Jahren unsere Ressourcen an nichtregenerativen Energieträgern wie Kohle und Erdöl stark dezimiert und die Klimaerwärmung durch die damit verbundene signifikante Änderung der Zusammensetzung der Atmosphäre verursacht, so stehen die jetzigen und zukünftigen Generationen vor der Aufgabe, die Nutzbarkeit alternativer Energiequellen zu erforschen und deren Anwendbarkeit voranzutreiben. Im Zuge dieser Untersuchungen sind Wind-, und Wasserenergie, Solarthermik und Photovoltaik wichtige Schlüsseltechnologien um einen solchen Umbau zu realisieren [1, 2].

Aus der Prozessnatur dieser regenerativen Energieverfahren ergibt sich, dass nicht immer dann Energie produziert werden kann, wenn diese auch tatsächlich gebraucht wird. Daher ergibt sich die Notwendigkeit, insbesondere auch für mobile Anwendungen, effiziente und leistungsfähige Energiespeichersysteme zu entwickeln. Als Kandidaten für die Energiespeicherung gelten dabei elektrolytisch erzeugter Wasserstoff, der die in ihm gespeicherte chemische Energie in Brennstoffzellen in elektrische Energie rückumwandeln kann, sowie wiederaufladbare Lithiumionenbatterien (LIB), welche die Energie ebenfalls als chemische Energie speichern.

Die Funktionsweise einer LIB (siehe Abbildung 1) ist wie folgt: Zwischen zwei unterschiedlichen redoxaktiven Materialien, die durch eine Separatormembran in zwei Halbzellen getrennt sind, findet der energieliefernde (bzw. im Ladevorgang energieverbrauchende) Redoxprozess statt. Die redoxaktiven Materialien werden, je nachdem welche Rolle dem Material beim Entladen der Batterie zukommt, als Kathoden- (Ort der Reduktion) bzw. Anodenmaterial (Ort der Oxidation) bezeichnet. Im Entladeprozess wandern die Lithiumionen durch die Separatormembran von der Anoden- zur Kathodenseite, die redoxaktive Spezies des Anodenmaterials wird oxidiert, die des Kathodenmaterials reduziert. Die dabei abnehmbare Spannung und der Strom werden dann z. B. von einem Elektromotor in mechanische Energie umgewandelt.

An eine solche Batterie ergeben sich zur idealen Nutzbarmachung diverse Ansprüche [3]:

- Die Einlagerung/Auslagerung (Interkalation/Deinterkalation) von  $\text{Li}^+$  muss hoch reversibel sein. Die aktiven Batteriematerialien dürfen daher keine strukturelle Umwandlung im Zuge dieser Prozesse durchführen.
- Die freie Enthalpie der Reaktion sollte möglichst hoch sein, da dies eine hohe Spannung und damit verbunden eine hohe Energiedichte ergibt. Im gleichen Zuge

sollten möglichst viel Li-Ionen in die Struktur reversibel ein- und ausgelagert werden können.

- Die Interkalation und Deinterkalation der Lithiumionen sollte sehr schnell verlaufen können. Dies begünstigt hohe Leistungsdichten des Materials, was z. B. für die Anwendung als Energiespeicher im Automobilbereich von sehr hoher Wichtigkeit ist.
- Hinzu kommt, dass auch die Elektronen eine genügend hohe Beweglichkeit besitzen müssen, d. h. die Materialien müssen genügend gute Elektronenleiter sein. Sind sie dies, so wird die Reaktion an allen Kontaktflächen zwischen Material und Elektrolyt möglich, sind sie dies nicht so müssen leitfähige Zusätze hinzugefügt werden.
- Die Elektrolyte müssen eine genügend hohe Ionenleitfähigkeit besitzen und gegenüber einer Zersetzungsreaktion mit dem redoxaktiven Material inert sein.
- Die Materialien müssen zudem stabil (nicht zur Selbstentladung neigen) und betriebssicher sein und sollten, um als Massenprodukt im Automobilsektor einsetzbar zu sein, zudem möglichst kosteneffektiv hergestellt werden können.

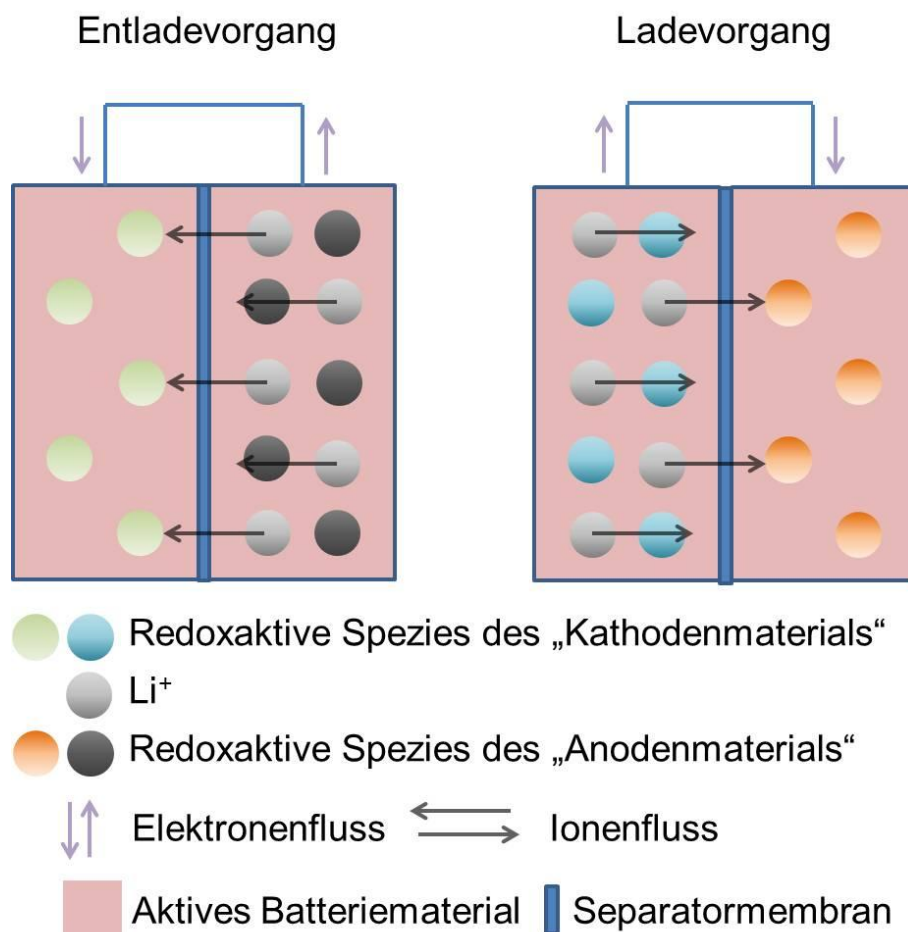


Abbildung 1. Funktionsweise einer Lithiumionenbatterie.

## 1 Einleitung

Auf der Seite des Anodenmaterials wird in den heutigen Anwendungen zumeist Graphit [3] verwendet, wobei auch Materialien wie amorphes Silizium [4] stark erforscht werden. Als Separatoren bzw. Elektrolyten stehen Polymer-Materialien wie z. B. PEG, aber auch klassische anorganische Salze wie  $\text{LiPF}_6$  oder  $\text{LiBF}_4$  im Interesse der Materialforscher [5]. Auf Seiten der Kathodenmaterialien ergibt sich eine breite Spielwiese. Auch wenn viele Anwendungen im Moment noch auf der Verwendung von  $\text{LiCoO}_2$ , welches das in der ersten durch SONY produzierten LIB aktive Kathodenmaterial war [3], beruhen, so rücken mittlerweile andere Verbindungsklassen in den Blickpunkt der Forschung in Wissenschaft und Industrie. Dies liegt darin begründet, dass  $\text{LiCoO}_2$  nicht alle oben genannten Bedingungen ideal erfüllt (u. a. ist die Stabilität im geladenen Zustand schlecht). Unter diese erforschten Materialien fallen Spinell-Systeme wie  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , Schichtstrukturen anderer Oxide  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Fe}$ ) und seit Ende der 90er Jahre [6] auch lithiumhaltige Übergangsmetall-Phosphate mit Olivin- ( $\text{LiMPO}_4$ ;  $M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) [6] oder NASICON-Struktur [7].

Insbesondere  $\text{LiFePO}_4$  ist aufgrund seiner hohen Zyklenstabilität, der guten Ein- und Auslagerungscharakteristik der Li-Ionen und einer „preiswerten“ Elementzusammensetzung in den letzten Jahren intensiv untersucht worden. Solche Untersuchungen konzentrieren sich zumeist stark auf materialchemische Untersuchungen (Einflüsse verschiedener leitfähiger Additive, Einflüsse von Additiven auf den Syntheseprozess, Untersuchung der Materialmorphologie und deren Bedeutung für die Materialcharakteristik), aber auch auf kristallographische Untersuchungen zur Dotierbarkeit sowie die theoretische Berechnung von Materialeigenschaften. Die Olivin-Materialien  $\text{LiMnPO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$  und  $\text{LiNiPO}_4$  sind dabei um ein Vielfaches weniger häufig untersucht worden als  $\text{LiFePO}_4$ .

Die entsprechenden Vanadate  $\text{LiMVO}_4$  ( $M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) [8-13], welche in der  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ - bzw. inversen Spinell-Struktur vorkommen) wurden in einigen Pionierarbeiten ebenfalls als Kathodenmaterialien untersucht, erweisen sich jedoch aufgrund der detaillierten strukturellen Gegebenheiten als eher schlechte Kandidaten für einen solchen Batterieprozess (die entsprechende Fe-haltige Verbindung  $\text{LiFeVO}_4$  ist bislang unbekannt).

Die hier vorliegende Arbeit befasst sich mit der Substituierbarkeit der einzelnen Ionen-Arten in den Olivin-Typ-Materialien  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) sowie den entsprechenden Vanadaten  $\text{LiMVO}_4$ . Hierbei werden folgende Substitutionsmechanismen der Verbindungen genauer untersucht:

- Die Dotierbarkeit der Li-Position mit M in  $\text{LiMPO}_4$  (siehe Kapitel 4)
- Die gegenseitige Austauschbarkeit von Phosphor gegen Vanadium (siehe Kapitel 6) in sowohl den Phosphaten als auch den Vanadaten.

- Die Austauschbarkeit von Li gegen M in den Vanadaten  $\text{LiMVO}_4$ , welche zum Verständnis der im Zuge der Phosphat-Vanadat-Substitutionsreaktion auftretenden Phasen wichtig ist (siehe Kapitel 5).

Neben der Synthese der Verbindungen wurden zudem die quantenmechanische Beschreibung und Charakterisierung ausgewählter Verbindungen sowie impedanzspektroskopische Untersuchungen an Vanadat-dotiertem  $\text{LiMnPO}_4$  zur Untersuchung der Leitfähigkeit unternommen. Weiterhin wurden mittels EXAFS/XANES das Produktgemisch der Zusammensetzung „ $\text{LiFeVO}_4$ “ sowie das Vanadat-dotierte  $\text{LiMnPO}_4$  auf die darin vorkommenden Oxidationsstufen und Koordinationsgeometrien untersucht. In Kapitel 7 sind zudem einige grundlegende theoretische Überlegungen zur Leitfähigkeit in den Verbindungen  $\text{LiMPO}_4$  in Form eines Gedankenexperiments beschrieben.

Für eine detailliertere Einleitung zu den einzelnen, im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen möchte ich den Leser an dieser Stelle auf die jeweiligen Einleitungen der entsprechenden Kapitel und Unterkapitel verweisen, wo auch eine detailliertere Einordnung der gemachten Untersuchungen in den derzeitigen Stand der Forschung, die Diskussion der bekannten vorkommenden Strukturen sowie ggf. eine Betrachtung der potentiell möglichen Änderungen entsprechender Materialcharakteristiken durch die versuchten Dotierungen erfolgen wird. Eine Übersicht aller in dieser Arbeit vorkommenden Strukturen findet sich im Anhang, Kapitel 10.1, ab Seite 279, und soll dem Leser einen Vergleich der diversen Strukturen ermöglichen.

Aufgrund des Umfangs der Arbeit erfolgt eine Kurzzusammenfassung der Unterkapitel 4.x, 5.x und 6.x, in welchen die einzelnen Dotierungen an Verbindungen  $\text{LiMXO}_4$  ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ;  $X = \text{P, V}$ ) beschrieben werden, am Ende der einzelnen Unter-Kapitel. Am Ende der Haupt-Kapitel 4, 5 und 6 wird ein Vergleich der jeweiligen Verbindungsklassen „Phosphat“, „Vanadat“ sowie „Phosphat-Vanadat-Mischkristalle“ für unterschiedliche M beschrieben. Dies soll dem Leser ermöglichen, wenn in späteren Kapiteln auf Erkenntnisse und Ergebnisse der vorangegangenen Kapitel zurückgegriffen werden muss, sich falls nötig einen erneuten kurzen Überblick zu verschaffen. In diesem Zuge wurden auch viele Querverweise auf die entsprechenden Kapitel und Seiten gesetzt.

***Ich möchte an dieser Stelle abschließend darauf hinweisen, dass alle Zahlenangaben in der Arbeit im englischen Format („.“ als Dezimaltrennzeichen) dargestellt sind.***

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Rietveld-Analyse und der Fundamentalparameter-Ansatz

Die Auswertung der mittels Pulverdiffraktometrie an kristallinen Proben aufgenommenen Diffraktogramme erlaubt die Bestimmung kristallographischer Parameter, die Quantifizierung von Phasen sowie die Bestimmung von Realbauparametern (darunter z. B. Kristallitgröße und Verzerrung). Solche die Probe charakterisierende Größen können mithilfe der Rietveld-Analyse [14-16] aus den aufgenommenen Beugungsbildern extrahiert werden.

Die aufgenommenen Reflexe können durch die Kenngrößen Lage, Intensität, Breite, Form und Asymmetrie (sowie einen zusätzlichen Beitrag des Untergrunds) charakterisiert werden. Jeder dieser Parameter erlaubt einen Rückschluss auf unterschiedliche Proben-Eigenschaften.

- Lage: In der Reflexlage  $2\theta$ , welche den Winkel zu dem ein Röntgenquant der Wellenlänge  $\lambda$  hin gebeugt wird angibt, werden die metrischen Parameter (Längen und Winkel der Einheitszelle) im Sinne der Bragg'schen Gleichung abgebildet.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta)$$

Weiterhin spiegeln sich in der Lage der Reflexe auch präparative Einflüsse (wie z. B. eine Höhendejustierung der Probe) wider.

- Intensität: Die relative Intensität der Reflexe (nach Korrektur um den Untergrund) einer Phase wird im Wesentlichen durch die kristallographische Struktur einer Verbindung verursacht und wird für einen einzelnen hkl-Reflex durch den Strukturfaktor  $F_{hkl}$  gemäß

$$F_{hkl} = \sum_{i=1}^n f_i \cdot \exp\left(-B_i \cdot \frac{\sin^2(\theta)}{\lambda^2}\right) \cdot N_i \cdot \exp(2\pi \cdot i \cdot (hf_i + kf_i + zf_i))$$

beschrieben. Die Summe läuft über alle Atome einer Elementarzelle, wobei  $f_i$  den Atomformfaktor,  $B_i$  den thermischen Parameter des Atoms (Schwingungsverhalten),  $N_i$  den Besetzungsfaktor und der zweite exponentielle Term die sich durch die strukturelle Anordnung ergebende Phasenverschiebung der Röntgenquanten wiedergibt. Weitere Einflussfaktoren auf die gemessene integrale Intensität eines Reflexes stellen die Absorption  $A(\theta)$ , bevorzugte Orientierung  $O_{hkl}$ , die Lorentz- und Polarisationskorrektur  $LP(\theta)$  sowie der Skalierungsfaktor  $s$  dar.

$$I_{\text{int}} = s \cdot F_{hkl}^2 \cdot A(\theta) \cdot LP(\theta) \cdot O_{hkl}$$

Bei Kenntnis des Einflusses der Absorption (welche für Phasen ähnlicher Zusammensetzung annähernd gleich ist und daher oft vernachlässigt werden kann), des LP-Faktors (welcher eine probenunabhängige Größe und daher für alle Phasen

einer Probe gleich ist), der kristallographischen Struktur (und damit  $F_{hkl}$ ) sowie möglicher Textureinflüsse  $O_{hkl}$  lässt sich der Skalierungsfaktor  $s$  für alle Phasen einer Probe bestimmen. Aus diesem Skalierungsfaktor lässt sich der Gewichtsanteil einer Phase  $P$  gemäß

$$w_P = \frac{s_P \cdot M_P \cdot Z_P \cdot V_P}{\sum_{i=1}^n s_i \cdot M_i \cdot Z_i \cdot V_i}$$

berechnen (bei Kenntnis der Masse der Formeleinheit  $M_P$ , des Volumens der Elementarzelle  $V_P$  sowie der Anzahl der in einer Elementarzelle enthaltenen Formeleinheiten  $Z_P$ ), wobei solche Quantifizierungen zumeist bis auf wenige Prozent (1-2 %) genau sein können.

- Breite: Die Breite eines Reflexes ist winkelabhängig (zuweilen auch abhängig vom  $hkl$ -Wert des Reflexes). Das Reflexprofil lässt sich mathematisch aus einer Faltung des Emissionsprofils der Röntgenröhre, der durch das Gerät verursachten winkelabhängigen Profilfunktion des Reflexes sowie der durch den Realbau der Probe verursachten Profilfunktion des Reflexes berechnen, wobei jede dieser einzelnen Teilfunktionen eine eigene Breite als Kennwert besitzt.
- Die Form der Reflexe ergibt sich ebenso durch obige Faltung. Hierbei können unterschiedlichste Funktionen, wie z. B. Rechteckfunktionen (Brennfleckbreite und Divergenzschlitzbreite) oder Faltungen aus einer Lorentz- und Gauß-Funktion (sog. Voigt-Funktionen, z. B. zur Beschreibung sich aus Kristallitgröße und Verzerrung ergebender Probeneinflüsse) zur Beschreibung der Einzeleinflüsse verwendet werden.
- Asymmetrie: Auch hier ergeben sich Einflüsse durch die 3 oben beschriebenen Effekte (Gerät, Röhre, Probe) in analoger Weise.

An Proben, die selbst nur einen geringen Einfluss auf Breite, Form und Asymmetrie der Reflexe (d. h. geringen Einfluss des Realbaus) besitzen, kann nun der Einfluss des Gerätes auf diese Reflexparameter bestimmt werden. Lässt sich dabei aus der Geometrie des Gerätes unter Verwendung der realen Werte von Schlitz- und Brennfleckbreiten, etc. der Einfluss des Gerätes vollständig parametrisieren, so spricht man vom Fundamentalparameteransatz [17]. In den hier beschriebenen Messungen wurden diese Geräteparameter empirisch angepasst, wobei eine Probe an gut kristallinem  $\text{LaB}_6$  verwendet wurde, dessen Realbaueigenschaften bekannt sind. Für alle weiteren vermessenen Proben wurden dann die so bestimmten Werte als nicht anzupassende Parameter verwendet. Die Fundamentalparametermethode hat den Vorteil, dass sie eine parameterarme Verfeinerung eines Beugungsbildes ermöglicht, was zu einer erhöhten Stabilität der Anpassung führt. Weiterhin kann bei Verwendung dieser Methode ausgeschlossen werden, dass

## 2 Theoretische Grundlagen

Probeneinflüsse fälschlicherweise durch eine zu variable Form- und Breitenfunktion als Gerätefunktion mitparametrisiert werden. Im Falle von Dotierungen können z. B. asymmetrische Reflexe aufgrund mehrerer vorliegender „Fraktionen“ (Körner unterschiedlichen Gehalts an Dotiersubstanz) erhalten werden. In den Programmen Topas 2.1 [18] und Topas 4.2 [19], welche zur Rietveld-Analyse der in dieser Arbeit beschriebenen Diffraktogramme verwendet wurde, ist dieser Fundamentalparameteransatz implementiert.

Soll bestimmt werden, inwieweit eine Substanz A mit einer anderen Substanz B dotiert werden kann, so kann dies, wenn die Dotierung einen genügend großen Streukontrast besitzt, bereits durch eine Strukturanpassung anhand der Reflexintensitäten mithilfe der Rietveld-Analyse erfolgen. Solche Strukturverfeinerungen können jedoch unter bestimmten Umständen auch fehlerhaft sein (Überparametrisierung und starke Parameterkorrelation). Für den Fall, dass sich der Dopand in einer zusätzlichen Nebenphase auslagert, kann diese bei geringem Gewichtsanteil in der Probe teilweise nur schwer identifizierbar und quantifizierbar sein und dabei einen höheren Dotiergrad vortäuschen. Mithilfe der Quantifizierung von Phasen in einem breiten Koexistenz-Bereich zweier Phasen (der Mischungslücke im System A-B) lassen sich jedoch die Löslichkeitsgrenzen der Verbindungen A und B aus den verfeinerten Gewichtsanteilen beider Verbindungen extrapolieren (solange das System A-B quasibinäres Verhalten zeigt), was in dieser Arbeit vielfach durchgeführt wurde. Grundlage für dieses Verhalten stellt das Hebelgesetz der Phasenmengen dar [20, 21], aus welchem diese Gesetzmäßigkeit trivial abgeleitet werden kann. Dieses Verhalten kann ggf. mit eintretenden Veränderungen der Gitterparameter korreliert werden, die sehr genau mittels Röntgenbeugung bestimmt werden können.

Es sei erwähnt, dass in dieser Arbeit die Abhängigkeit des Gewichtsanteils der Phasen (und nicht des molaren Anteils der Phasen) von der molaren Zusammensetzung der Probe mit einer linearen Funktion angepasst wurde. Dies ist dann richtig, wenn die Molmassen der im Gemisch vorliegenden Verbindungen identisch sind, stellt aber im hier vorliegenden Fall eine genügend gute Näherung dar, da sich die Molmassen der Verbindungen nur relativ geringfügig unterscheiden (z. B.  $M(\text{LiMXO}_4)/M(\text{M}_{1.5}\text{XO}_4) \approx 1.12-1.14$ ), siehe Abbildung 2).

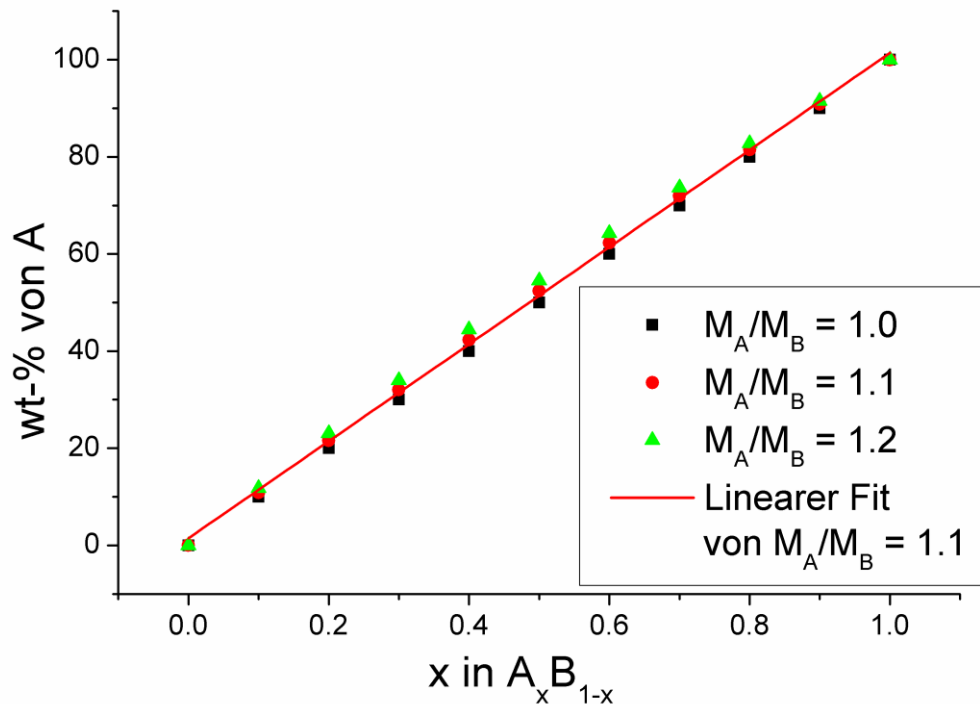


Abbildung 2. Abhängig des Gewichtsanteils der Komponente A in einem Gemisch mit der Komponente B der Zusammensetzung  $A_x B_{1-x}$  für verschiedene Molmassenverhältnisse von A und B.

## 2.2 Indizierung von Diffraktogrammen

Ist die Struktur einer Verbindung unbekannt, so kann aus den aufgenommenen Reflexlagen (und den damit verbundenen Netzebenenabständen) auf das Kristallsystem, die Gitterparameter und ggf. die Raumgruppe der Verbindung zurückgeschlossen werden. Hierbei muss jeder Reflex einer Netzebenenschar (h k l) zugeordnet werden, so dass dann die Gitterparameter (für ein gegebenes Kristallsystem) aus den Netzebenenabständen über die entsprechende geometrisch ableitbare Relation für z. B. den orthorhombischen Fall gemäß

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

berechnet oder über eine Least-Squares-Optimierung bestimmt werden können. Die richtige Zuordnung eines (h k l) Wertes zu einem Reflex, welche als Indizierung bezeichnet wird, ist dabei, im Gegensatz zur Berechnung der Netzebenenabstände  $d_{hkl}$  bei gegebenen Gitterparametern, nicht trivial und für niedrigsymmetrische Systeme „von Hand“ nur schwer durchführbar.

Aufgrund der Möglichkeit der Benutzung leistungsfähiger Computer kann eine solche Indizierung oft relativ leicht iterativ erfolgen. Ein solches iteratives Verfahren funktioniert prinzipiell derart, dass die Indizierung niedrig indizierter Reflexe (hohe Netzebenenabstände,



## 2 Theoretische Grundlagen

kleine Winkel) mit einem Zufallsgenerator geraten wird, aus diesen geratenen Werten die Gitterparameter berechnet werden und aus den berechneten Werten die Lagen der höher indizierten Reflexe extrapoliert werden. Aus dem Vergleich der gemessenen mit den berechneten Reflex-Lagen wird die Lösung bewertet (Güte des Fits). Dieses Vorgehen wird dann für sehr viele geratene Startindizierungen wiederholt und aus den Fit-Güten wird die beste Lösung erhalten. Eine solche iterative Indizierung wurde von Coelho nach dem Single Value Decomposition Verfahren [22] entwickelt und in Topas 4.2 [19] implementiert. Des Weiteren existieren auch mathematische Verfahren (Zonensuche), die auf dem Finden von Periodizitäten im Gitter anhand der Reflexlagen beruhen.

### 2.3 Strukturfindung mittels Simulated Annealing

In dieser Arbeit wurde die Struktur für  $\text{Mn}_{20}\text{V}_4\text{O}_{32}$  mithilfe der von Coelho in Topas 4.2 [19] implementierten Simulated Annealing Methode [23] gelöst. In dieser wird ein Abkühlungsprozess simuliert: Kühlt eine Schmelze langsam ab, so ordnen sich die Atome in einem energetisch günstigen Minimum an, was umso näher ans globale Minimum heranrückt, je langsamer abgekühlt wird.

Bei Kenntnis des Kristallsystems (Raumgruppe) und der Gitterparameter einer Verbindung bekannter Zusammensetzung (z. B. nach Indizieren des Beugungsbildes) lässt sich aus der Dichte der Verbindung die Anzahl der Formeleinheiten  $Z$  bestimmen, die in der Elementarzelle vorhanden sein müssen. Die sich daraus ergebende Anzahl an Atomen kann nun zufällig in der Zelle verteilt werden, daraus wird ein Beugungsbild berechnet, mit dem beobachteten Beugungsbild verglichen und eine Güte der Anpassung  $\chi^2$  berechnet. Die Lagen der Atome werden nun verändert, und ein neues  $\chi^2$  ermittelt. Ob die neue Konfiguration akzeptiert wird, ergibt sich dann z. B. (es sind prinzipiell auch andere Bedingungen denkbar) aus der Bedingung  $r < P(E)$ , wobei  $P(E)$  einen Boltzmann Ansatz  $\exp(-(E_2 - E_1)/kT)$  beschreibt und  $r$  eine Zufallszahl zwischen 0 und 1 ist.  $E_2$  und  $E_1$  lassen sich dabei aus den Anpassungsgüten  $\chi^2$  ableiten. Je höher die „Temperatur“ ist, umso eher wird die neue Konfiguration akzeptiert; schlechtere Anpassungen ( $E_2 > E_1$ ) können also mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit akzeptiert werden, die davon abhängt, welche Zufallszahl gerade gewählt wurde. Verbesserte Anpassungen werden generell akzeptiert und angenommen. Nach einem Abkühlvorgang wird von einer neuen Startstruktur ausgegangen und der Prozess wiederholt. Es werden daher im Zuge eines Bestimmungsprozesses mehrere lokale Minima erreicht, mit „Glück und Zeit“ kann auch das globale Minimum gefunden werden.

In der von Coelho entwickelten Methode sind neben der Güte der Anpassung des Diffraktogramms  $\chi^2$  in den Wert von  $E$  zusätzliche Kostenfunktionen implementiert. Diese

können z. B. berücksichtigen, dass aufgrund der Kernabstoßung Atome sich nicht näher als ein bestimmter Abstand kommen können.

## 2.4 Quantenmechanische Berechnungen mit VASP [24]

### 2.4.1 Von Hartree-Fock zur Dichtefunktionaltheorie (DFT) [25, 26]

Unser Ausgangspunkt in diesem Kapitel sei der elektronische Hamilton-Operator für ein System aus N Kernen und n Elektronen nach Anwendung der Born-Oppenheimer-Näherung

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_n \nabla_n^2 - \sum_{n,N} \frac{Z_N e^2}{|r_n - R_N|} + \frac{1}{2} \sum_{n \neq j} \frac{e^2}{|r_n - r_j|}$$

Stellt man die Wellenfunktion  $\Psi$  als Slater-Determinante aus Ein-Elektronen-Spin-Wellenfunktionen  $\psi_i^\sigma$  dar, berechnet den Erwartungswert

$$\frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = E$$

und bestimmt dessen Minimum durch Ableitung nach  $\psi_i^\sigma$  unter Verwendung von Lagrange-Multiplikatoren, so kommt man zu den Hartree-Fock-Gleichungen (hier unter Verwendung von atomaren Einheiten;  $\hbar = m_e = 4\pi/\epsilon_0 = 1$ )

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(r) + \sum_{j,\sigma_j} \int dr' \psi_j^{\sigma_j*}(r') \psi_j^{\sigma_j}(r') \frac{1}{|r-r'|} \right] \psi_i^\sigma(r) - \sum_j \int dr' \psi_j^{\sigma_j*}(r') \psi_i^\sigma(r') \frac{1}{|r-r'|} \psi_j^\sigma(r) = \epsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(r)$$

$V_{\text{ext}}$  beschreibt die Elektron-Kern-Wechselwirkungen, der Term hinter dem ersten Summenzeichen wird als Coulomb-Operator, der Term hinter der zweiten Summe als Austausch-Operator bezeichnet. Der Coulomb-Operator beschreibt die (physikalische) Elektron-Elektron-Abstoßung zwischen zwei Elektronen, der Austausch-Operator, der keine physikalische Bedeutung besitzt, beschreibt nicht-klassische Effekte. An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass für  $i = j$  Coulomb-Wechselwirkungen eines Elektrons mit sich selbst entstehen, dieser „unphysikalische“ Term jedoch durch eine entsprechende gleichgroße Austauschwechselwirkung herausgerechnet wird.

Während Hartree-Fock-Methoden davon ausgehen, dass sich jedes System durch eine Wellenfunktion  $\Psi$  beschreiben lässt, geht die Dichtefunktionaltheorie davon aus, dass die Energie  $E$  eines Systems sich als Funktional der Elektronendichte  $\rho$  beschreiben lässt, wobei jeder gegebenen Elektronendichte eines Systems genau eine Energie  $E[\rho]$  zugeschrieben werden kann. Die Existenz dieses Zusammenhangs wurde 1964 im Hohenberg-Kohn-

## 2 Theoretische Grundlagen

Theorem gezeigt [27]; die noch offen bleibende Frage ist dabei letztlich die Bestimmung des genauen funktionalen Zusammenhangs. Kohn und Sham zeigten [28], dass die Grundzustandsenergie eines Systems als

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(r_1) \nabla_1^2 \psi_i(r_1) dr_1 - \sum_{I=1}^N \int \frac{Z_I \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{I,1}} \rho(r_1) dr_1 \\ + \int \frac{\rho(r_1) \cdot \rho(r_2) \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{1,2}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho]$$

mit

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(r)|^2$$

berechnet werden kann, wobei  $\psi_i$  die Kohn-Sham-Orbitale darstellen. Die Bestimmung der Kohn-Sham-Orbitale erfolgt über die Kohn-Sham-Gleichungen

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} + \int \frac{\rho(r_2) \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dr_2 + V_{xc}(r_1) \right\} \psi_i(r_1) = \epsilon_i \cdot \psi_i(r_1)$$

welche die Anwendung eines Ein-Elektronen-Operators auf eine Ein-Elektronen-Wellenfunktion darstellen. Der Operator hängt dabei über  $\rho(r_2)$  selbst von den Lösungen für die Kohn-Sham-Orbitale ab, so dass die Lösung der Gleichung in einem selbst-konsistenten Verfahren angenähert werden kann. Der dritte Summand auf der linken Seite der Gleichung beschreibt dabei ebenfalls die Coulomb-Abstoßungen der Elektronen, wobei es auch zu Wechselwirkungen eines Elektrons mit sich selbst kommt. Ein analoger Term zum Austauschoperator in Hartree-Fock existiert nicht, daher kann diese unphysikalische Selbstwechselwirkung nicht exakt herausgerechnet werden. Austausch- sowie die über Hartree-Fock hinausgehenden Korrelations-Wechselwirkungen (wichtig bei Systemen mit geringem Unterschied im HOMO und LUMO) werden durch ein Potential  $V_{xc}$  angenähert.

$V_{xc}$  kann aus der Austausch-Korrelationsenergie  $E_{xc}$ , welche für diverse hypothetische Systeme analytisch berechnet werden kann, über

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}$$

bestimmt werden. In der Local Density Approximation (LDA) ist das Modellsystem zur Beschreibung des Austausch-Korrelationspotentials dabei ein homogenes Elektronengas

der Elektronendichte  $\rho$ , in der Generalized Gradient Approximation GGA werden zusätzlich Gradienten der Elektronendichte zur Berechnung von  $V_{XC}$  mitberücksichtigt.

$$E_{XC,LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho(r)) \rho(r) dr$$

$$E_{XC,GGA} = \int \rho(r) F(\rho(r), \nabla \rho(r)) dr$$

Innerhalb der GGA bestehen verschiedene Beschreibungen des Potentials, die in den meisten heute gängigen Programmen implementiert sind, darunter die Methode nach Perdew, Burke und Ernzerhof (PBE) [29] oder die Methode von Perdew und Wang aus dem Jahre 1991 (PW91) [30]. Innerhalb der GGA unterscheiden sich die verschiedenen Potentiale bezüglich der Qualität der erhaltenen Ergebnisse meist nur geringfügig [25].

### 2.4.2 Kristallstrukturen und Quantenmechanik [31]

Kristalle zeigen eine translationsperiodische Symmetrie, folglich muss das im Kristall erzeugte Potential auch translationsperiodisch sein.

$$V(r) = V(r + T)$$

Blochs Theorem [32] besagt nun, dass für eine gegebene Wellenfunktion  $\psi(k, r)$ , welche die Schrödingergleichung erfüllt, ein Vektor  $k$  existiert, so dass die Translation um einen Gittervektor  $T$  durch Multiplikation mit einem Phasenfaktor  $e^{ikT}$  beschrieben werden kann.

$$\psi(k, r + T) = \psi(k, r) \cdot e^{ikT}$$

Daraus ergeben sich zwei wichtige Konsequenzen: Die elektronische Struktur des Kristalls kann durch die elektronische Struktur einer Elementarzelle vollständig beschrieben werden, wobei dies unter Einführung einer zusätzlichen Quantenzahl  $k$  geschieht. Die Begrenzung der möglichen Werte für  $k$  erfolgt durch Einführung einer Randbedingung. Hierbei wird davon ausgegangen, dass der Kristall in allen 3 Raumrichtungen an seinen Enden bis ins Unendliche verknüpft wird (rein mathematisch ist das möglich, auch wenn das zugehörige Bild gedanklich kaum vorstellbar ist). Dabei werden Beiträge der Oberfläche des Realkristalls zur elektronischen Struktur vernachlässigt, was für große Kristallite eine hinreichend gute

Näherung ist. Daraus ergibt sich für  $k$  die erste Brillouin-Zone  $-\frac{\pi}{a} \leq |k| \leq \frac{\pi}{a}$ , wobei  $a$  einen

Gitterparameter beschreibt (für einen nichtkubischen Kristall bedeutet dies eine unterschiedliche Intervallgröße der Brillouin-Zone in die 3 Raumrichtungen).

Korrekterweise müsste die Energie des Systems über die komplette erste Brillouin-Zone integriert werden. Diese wird ersetzt durch eine interpolierte Summation über einen Satz

## 2 Theoretische Grundlagen

vorgegebener k-Punkte, da die Bestimmung der Energie an unendlich vielen k-Punkten praktisch nicht durchführbar ist.

Die Bestimmung einer möglichst exakten Wellenfunktion  $\psi(k, r)$  ist letztlich die Hauptaufgabe der quantenmechanischen Rechnung. Diese kann durch Summation von Basisfunktionen angenähert werden (z. B. Ebene Wellen).

### 2.4.3 Pseudopotentiale [26]

Ebene Wellen sind glatte Funktionen, mathematisch einfach zu behandeln und werden daher bevorzugt als Basisfunktionen verwendet.

$$e^{iKr} = \cos(K \cdot r) + i \cdot \sin(K \cdot r)$$

Ebene Wellen sind über den ganzen Raum delokalisiert und können daher gut zur Beschreibung der Wellenfunktion außerhalb der Kernbereiche genutzt werden. In der Nähe des Kernes besitzen die Elektronen jedoch große kinetische Energien und die Wellenfunktion beschreibt (n-l-1) Knoten, oszilliert in diesem Bereich also stark. Hohe Krümmung der Wellenfunktion bedeutet jedoch eine hohe kinetische Energie und diese kann für ein freies Elektron mit

$$E = \frac{\hbar^2 |k + K|^2}{2m_e}$$

beschrieben werden. Für die Darstellung der Knoten und somit die Entwicklung der Wellenfunktion werden für stark oszillierende Funktionen sehr viele ebene Wellen mit zudem sehr hohen kinetischen Energien resp. Werten für K benötigt.

Wie kann die Ein-Elektronen-Gleichung des Hartree-Fock bzw. DFT Ansatzes in einer solchen Art abgeändert werden, dass solche glatten Funktionen, wie z. B. Ebene Wellen, geeignete Basisfunktionen zur Beschreibung des Problems werden?

Die Wellenfunktion lässt sich durch eine glatte, durch ebene Wellen beschreibbare Funktion  $\Phi$  plus einer Summe aus Kernwellenfunktionen  $\psi_c$  beschreiben, die letztlich die Knoten der Wellenfunktion darstellen.

$$\psi = \phi + \sum_c b_c \psi_c$$

Hierbei gilt (aus der Orthonormiertheit der Kernfunktionen), dass

$$0 = \int \psi_{c,0} * \psi = \int \psi_{c,0} * \phi + b_{c,0}$$

Wie sieht die Lösung zu einem Ein-Elektronen-Operator  $\hat{h}$  aus?

$$\begin{aligned}
 h\psi &= h[\phi + \sum_c b_c \psi_c] \\
 &= h\phi + \sum_c b_c \varepsilon_c \psi_c \\
 &= h\phi + \sum_c \int \psi_c * \varepsilon_c \phi \psi_c \\
 \varepsilon\psi &= \varepsilon[\phi + \sum_c b_c \psi_c] \\
 &= \varepsilon\phi + \sum_c \int \psi_c * \varepsilon \phi \psi_c \\
 h\phi + \sum_c \int \psi_c * (\varepsilon_c - \varepsilon) \phi \psi_c &= \varepsilon\phi
 \end{aligned}$$

Die Summe in der obigen Gleichung kann als ein zusätzlich entstandenes Potential betrachtet werden. Tauscht man diese durch einen künstlich aufgestellten Operator (ein Pseudopotential) aus, so lässt sich die Wellenfunktion komplett mit glatten ebenen Wellen beschreiben, ohne die Knoten berechnen zu müssen.

$$h\phi + V_{\text{pseudo}}\phi = \varepsilon\phi$$

Die Eigenschaften von Pseudopotentialen lassen sich durch Weichheit (softness) und Transferierbarkeit beschreiben. Je weicher ein Potential ist, umso weniger ebene Wellen können zur Beschreibung der Lösung verwendet werden. Dies bedeutet jedoch gleichzeitig, dass das Potential auf eine bestimmte Umgebung für ein Element angepasst werden muss. Hierbei entstehen Probleme für die Transferierbarkeit des Potentials auf das angewandte Problem.

Die Größe des Basissatzes lässt sich über die Cutoff-Energie des Basissatzes beschränken. Diese legt fest bis zu welcher Energie (respektive welchem K-Wert) Ebene Wellen verwendet werden dürfen.

#### 2.4.4 Projector Augmented Waves (PAW) [25]

Die Methode der Projector Augmented Waves wurde von Blöchl [33] zur Beschreibung der Wellenfunktion mithilfe von Ebenen Wellen eingeführt. Sei  $\tilde{\psi}(r)$  eine glatte Funktion einer

Wellenfunktion eines Valenzelektrons (z. B. Linearkombination Ebener Wellen  $|\tilde{\psi}_m\rangle$ ;

$\tilde{\psi}(r) = \sum_m c_m |\tilde{\psi}_m\rangle$ ). Die nicht glatte Funktion  $\psi(r)$  kann über die Transformation

$\psi(r) = T\tilde{\psi}(r)$  aus der glatten Funktion bestimmt werden, ergibt sich aber auch als

## 2 Theoretische Grundlagen

Linearkombination eines „nicht ebenen“ Basis-Satzes  $\psi(r) = \sum_m c_m |\psi_m\rangle$ . Die Transformation ist dabei unitär mit Ausnahme einer um den jeweiligen Kern zentrierten Sphäre.

Die Gesamtwellenfunktion kann auch als

$$\psi(r) = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_m c_m \left\{ |\psi_m\rangle - |\tilde{\psi}_m\rangle \right\}$$

dargestellt werden. Die Koeffizienten  $c_m$  müssen sich für eine lineare Transformation durch eine Projektion innerhalb einer jeden Kugelsphäre aus einem Satz von biorthogonalen Projektionsoperatoren  $\tilde{p}$  als

$$c_m = \langle \tilde{p}_m | \tilde{\psi}_m \rangle \text{ mit } \delta_{m,m'} = \langle \tilde{p}_{m'} | \tilde{\psi}_m \rangle$$

ergeben. Die Projektionsfunktionen  $\tilde{p}$  können dabei selbst schnell konvergierende Entwicklungen aus glatten Funktionen sein (ähnlich den Projektionsoperatoren bei Pseudopotentialen) [25].

Für jeden Operator der All-Electron-Wellenfunktion kann nun ein transformierter, alternativer Operator verwendet werden:

$$\tilde{A} = T^t \hat{A} T = \hat{A} + \sum_{m,m'} |\tilde{p}_m\rangle \left\{ \langle \psi_m | \hat{A} | \psi_{m'} \rangle - \langle \tilde{\psi}_m | \hat{A} | \tilde{\psi}_{m'} \rangle \right\} |\tilde{p}_{m'}\rangle$$

Ebenso kann ein zusätzlicher Operatorterm gemäß

$$\hat{B} - \sum_{m,m'} |\tilde{p}_m\rangle \langle \tilde{\psi}_m | \hat{B} | \tilde{\psi}_{m'} \rangle \langle \tilde{p}_{m'} |$$

hinzuaddiert werden, ohne dass sich der Eigenwert des Operators ändert. Hierdurch kann z. B. ein Term erzeugt werden, der die Singularität für  $r \rightarrow 0$  des Coulomb-Potentials kompensiert und so die Fehler, die durch Abschneiden des Basissatzes entstehen, minimiert.

Die Methode ist letztlich eine annähernd exakte Implementation der DFT innerhalb der „Frozen Core“ Näherung [33]. Durch separate Bestimmung der Wellenfunktion innerhalb des Kernes (Transformation der Wellenfunktion auf eine Funktion aus ebenen Wellen) sowie außerhalb des Kernbereiches (ebene Wellen) wird die genaue Behandlung elektronischer Strukturen deutlich vereinfacht. Die Methode ist dabei eine All-Electron-, Ab-Initio-Methode, im Gegensatz zu FLAPW [34] jedoch kein first principle Ansatz. Im Vergleich zu den

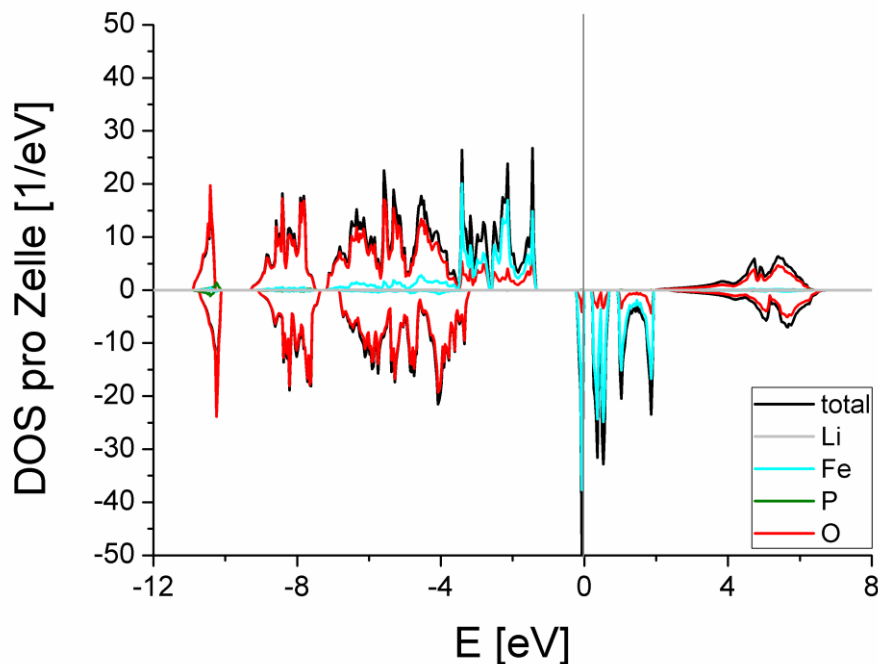
Pseudopotentialen, deren mathematischer Formalismus sehr ähnlich ist, wird das PAW-Pseudopotential als eine Art Hilfsgröße erzeugt, die keine physikalische Bedeutung besitzt. Hierdurch wird das Transferierbarkeitsproblem der Pseudopotentialmethode vermieden [31].

Verglichen zu Pseudopotentialen bietet die PAW-Methode Vorteile in der Beschreibung von Magnetischen Materialien, Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle sowie der „linken Hälfte“ der 1. Reihe der Übergangsmetalle. Die Rechenzeit ist vergleichbar zu ultrasoftem Pseudopotentialen; der programmierte Code ist komplexer, was den Anwender jedoch nicht stören muss [35].

#### **2.4.5 On-Site Coulomb Interaction: Die „+U“-Korrektur**

Wie bereits in Kapitel 2.4.1 beschrieben werden in der Dichtefunktionaltheorie die Austausch- und Korrelationswechselwirkungen nur durch ein genähertes Funktional  $V_{XC}$  angenähert. Für solche Systeme, in denen die Elektronen eine starke Lokalisierung besitzen und stark wechselwirken (Entartung), kommt es daher meist zu einer falschen Beschreibung der elektronischen Struktur (DOS, Bandlücke). Hiervon betroffen sind vor allem Verbindungen der Übergangsmetalle (d-Elektronen) sowie der Seltenen Erden (f-Elektronen), während die weniger stark lokalisierten s- und p-Elektronen dieser Verbindungen im Rahmen der GGA recht gut beschrieben werden können. Diese Verbindungen zeigen Phänomene, die stark mit Elektronenkorrelation verbunden sind, darunter z. B. Metall-Isolator-Übergänge und Hochtemperatur-Supraleitung [25]. Eine Nicht-Korrektur dieser Wechselwirkung des Elektrons mit sich selbst führt letztlich dazu, dass es für das Elektron günstiger wird, weniger stark lokalisiert zu sein; hierdurch kommt es zu einer Delokalisierung verbunden mit einer falschen Beschreibung der Bandlücke der Verbindungen (z. B. Übergangsmetalloxide als metallische Verbindungen statt als Halbleiter) [36]. In Abbildung 3 ist exemplarisch die mittels einer „Standard-GGA-Rechnung“ für  $\text{LiFePO}_4$  berechnete DOS gezeigt. Die Verbindung wird fälschlicherweise als Halbmetall mit einer Bandlücke von ca. 0.1-0.2 eV, statt als Halbleiter mit hoher Bandlücke ( $\sim 4$  eV [37-40]) beschrieben.

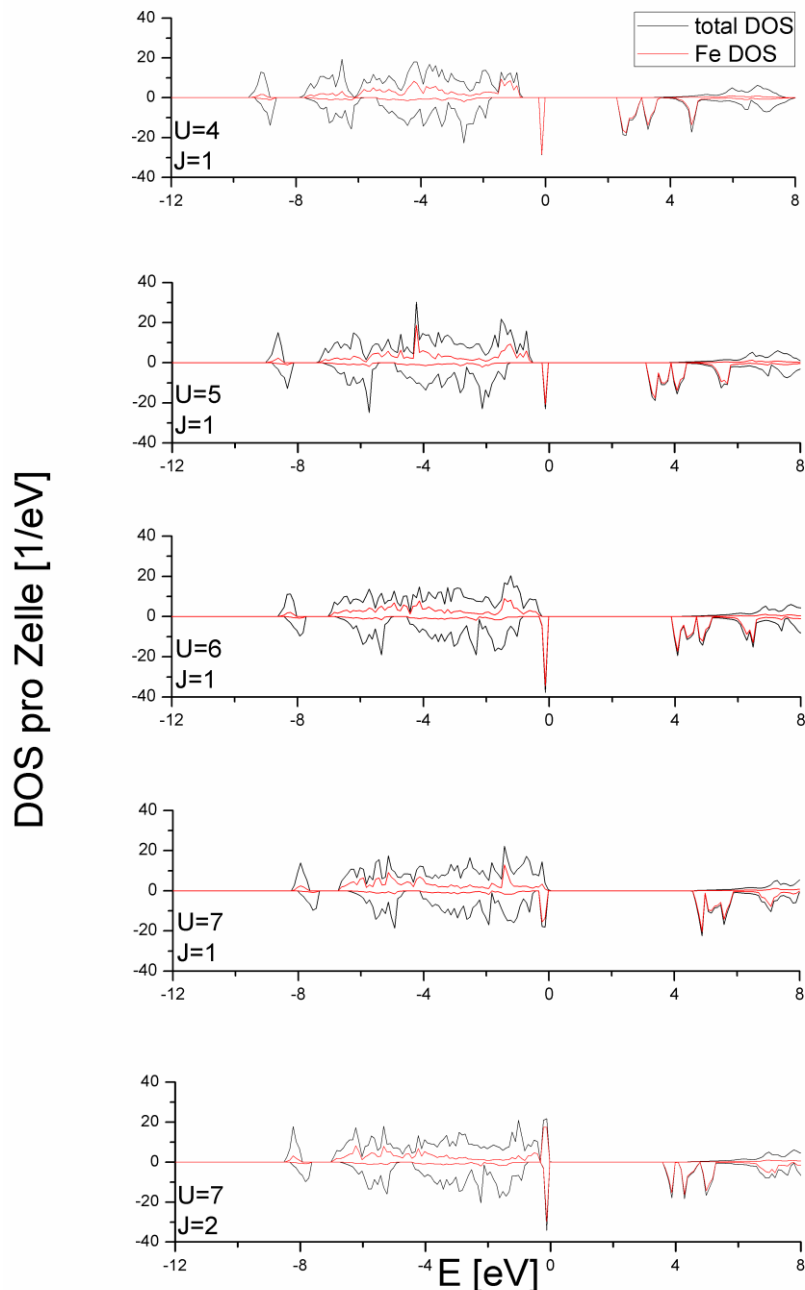




**Abbildung 3. Berechnete DOS von  $\text{LiFePO}_4$  ohne Korrektur der Korrelationseffekte des Übergangsmetalls. Die Verbindung wird fälschlicherweise als Halbmetall (Bandlücke  $\sim 0.1\text{-}0.2$  eV) beschrieben. Besetzte Zustände liegen unterhalb 0 eV.**

Eine Möglichkeit, eine solche Delokalisierung zu vermeiden, besteht im Aufzwingen einer zusätzlichen „Kostenenergie“ im Falle einer Delokalisierung, welche für die betroffenen Zustände (d/f-Elektronen) in ihrer Größe festgelegt werden kann. Diese Korrektur ist ähnlich der „U“ Wechselwirkung in Hubbard-Modellen [41] und wird daher als +U-Korrektur bezeichnet. Die Wahl der Werte für die Energiekorrekturen kann dabei ebenfalls durch theoretische Berechnung aus erster und zweiter Ionisierungsenergie abgeschätzt, empirisch durch Vergleich mit experimentell bestimmten Bandlücken ermittelt oder aus der Literatur für ähnliche Referenzsysteme entnommen werden [25]. In Abbildung 4 ist gezeigt, wie sich die Wahl der Werte der beiden Parameter U und J (J ist eine zusätzliche Korrektur, die Fehler in der Berechnung der Austausch-Wechselwirkungen kompensiert [42]) für die Fe-Atome auf die Zustandsdichten der Fe-Atome und die Bandlücke von  $\text{LiFePO}_4$  auswirkt.

Durch die Einbeziehung solcher Korrekturen kann die Bandlücke und damit die Isolator-Eigenschaft für  $\text{LiFePO}_4$  [40], ebenso wie z. B. für die verschiedenen Übergangsmetalloxide MO (M = Fe, Co, Ni, Cu), an experimentelle Werte qualitativ und quantitativ angepasst und dadurch richtig wiedergegeben werden [43].



**Abbildung 4. Abhängigkeit der berechneten Gesamt-DOS (schwarz) und partiellen DOS der Fe-Atome (rot) in Abhängigkeit der gewählten Werte für  $U$  und  $J$  (in eV). Der höchstbesetzte Zustand wurde auf 0 eV gesetzt.**

Da in dieser Arbeit ausschließlich eine qualitative Diskussion der für die Bandlücken erhaltenen Ergebnisse erfolgen soll, wurden für alle durchgeführten Rechnungen Korrekturen ausschließlich für die Atome Fe, Mn, Co und Ni eingeführt und diese zu  $U = 6$  eV und  $J = 1$  eV, gewählt, wobei in der Literatur ähnliche Werte verwendet werden [39, 44]. Für pentavalentes Vanadium, welches geringere Korrelationseffekte zeigt (diese Spezies besitzt „formal“ keine d-Elektronen mehr), wurde keine Korrektur verwendet, da die Energie der Bandlücke für  $V^{5+}$ -Verbindungen auch ohne Korrektur qualitativ korrekt

## 2 Theoretische Grundlagen

wiedergegeben wird (z. B.  $V_2O_5$  GGA 1.6 eV, GGA+U 2.1 eV, experimentell 2.0 eV [45]) und dieser Unterschied gegenüber dem Einfluss der weiteren Übergangsmetalle für eine qualitative Beschreibung deutlich vernachlässigbar ist.

### 2.4.6 Analyse der Elektronendichte nach Bader [46]

Bei Betrachtung der Bindung zwischen zwei Atomen in einer Verbindung (z. B. einem  $O_2$ -Molekül) findet sich beim Blick entlang der Kernverbindungsline in der Mitte dieser ein Minimum der Elektronendichte  $\rho$ , wohingegen beim Blick in zwei beliebigen dazu senkrecht stehenden Richtungen in der Mitte der Kernverbindungsline ein Maximum der Elektronendichte vorzufinden ist. Solche Punkte (Minimum in eine Richtung, Maximum in zwei andere Richtungen) werden als Bindungskritische Punkte bezeichnet und können für eine Verbindung z. B. aus berechneten Daten (aber auch röntgendiffraktometrischen Untersuchungen) bestimmt werden. In einer Verbindung kann es jedoch auch weitere Kritische Punkte (Maximum von  $\rho$  in 3 Raumrichtungen  $\rightarrow$  z. B. Kerne; Maximum der Elektronendichte in eine Richtung, Minimum in 2 Richtungen  $\rightarrow$  z. B. Mitte der Verbindungsline der B-Atome in  $B_2H_6$ , Ringkritischer Punkt) geben, die ebenfalls durch das Bilden von erster und zweiter Ableitung  $\rho(r)$  ermittelt werden können. Aus den Gradientenvektoren  $\nabla\rho(r)$  können nun Trajektorlinien (Gradientenwege), die eine Art Fluss der Elektronendichte darstellen, berechnet werden. Diese ergeben sich, indem man an einem Punkt  $r_0$  beginnt,  $\nabla\rho(r_0)$  berechnet, diesem Weg einer Länge  $dr$  folgt,  $\nabla\rho(r_0+dr)$  berechnet, diesem Weg erneut einer Länge  $dr$  folgt, usw. Solche Trajektorlinien entsprechen daher einer Annäherung einer Funktion an ihre Tangente. Jede Trajektorlinie beginnt oder endet in einem kritischen Punkt (oder im Unendlichen) und Trajektorlinien können sich niemals kreuzen. Aus diesen lassen sich nun Isoflächen, wobei entlang der Senkrechten  $\bar{n}$  zu diesen Flächen kein Elektronenfluss herrscht (die erste Ableitung von  $\rho$  entlang der Richtung senkrecht zur Fläche ist 0), gemäß

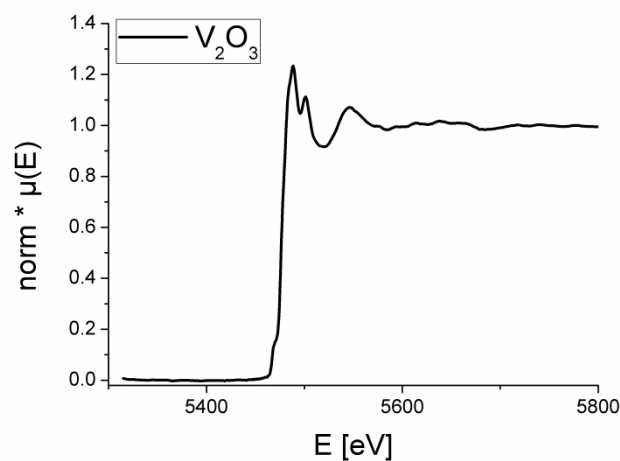
$$\nabla\rho(r) \cdot \bar{n} = 0$$

bestimmen, die einen Bereich umschließen (Bassin), welcher dann jeweils einem Kern zugeordnet werden kann. Durch Integration der Elektronendichte innerhalb eines durch solche Isoflächen begrenzten Bassins können einem Atom Ladungen zugeordnet werden. Diese Vorgehensweise mit Bestimmung kritischer Punkte, Analyse der Isoflächen und Integration der Ladung innerhalb eines Bassins wird als Bader-Analyse bezeichnet. Sie ermöglicht formal die Analyse von Oxidationsstufen in Verbindungen durch Vergleich solcher Bassinladungen, wobei die hypothetischen ganzzahligen Valenzen nur in den seltensten Fällen (z. B. für Alkali-Metalle) erhalten werden können. Nichtsdestotrotz stellt die Bader-

Analyse ein potentes Hilfsmittel zur Analyse von Oxidationsstufen von Atomen innerhalb einer Verbindung dar.

## 2.5 EXAFS / XANES [47]

Bei Bestrahlung einer Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung absorbiert diese einen Teil der Strahlung gemäß dem Gesetz von Lambert-Beer und der aus der Probe austretende Strahl ist danach in seiner Intensität gemindert. Die Absorption ist dabei abhängig von der Energie  $E$  der eintreffenden Strahlung, was sich im Absorptionskoeffizienten  $\mu(E)$  widerspiegelt, welcher statt in Abhängigkeit von der Energie  $E$  auch in Abhängigkeit des Wellenvektors  $k$  angegeben werden kann (für ein Beispiel siehe Abbildung 5).



**Abbildung 5. Beispiel eines Röntgen-Absorptionsspektrums. Oberhalb der Kante lassen sich XANES und EXAFS Feinstruktur erkennen.**

Die Absorption ist dann besonders hoch, wenn die Energie des Photons der Ionisationsenergie eines Elektrons aus der inneren Schale entspricht. Dieser sprunghafte Anstieg bei Erreichen einer Ionisierungsenergie wird als Absorptionskante bezeichnet. Da die Valenz eines Atoms in einer Verbindung auf die Lage der Kante durch Veränderung der Ionisierungsenergie (z. B. binden höher geladene Kationen ihre verbleibenden Elektronen stärker als niedrig geladene) einen Einfluss besitzt, kann aus der Kantenlage auf die Valenz von Ionen in der Verbindung zurückgeschlossen werden. Für ein isoliertes Atom würde die Absorption nach Erreichen der Kante einfach exponentiell abfallen. In Verbindungen, die in der Nähe des Absorbers andere Atome gebunden haben, erfährt das emittierte Elektron, welches als ebene Welle beschrieben werden kann, eine Beugung an den Nachbaratomen und wird dann teilweise zurückgestreut. Diese Rückstreuung beeinflusst jedoch die Absorption des nächsten Photons, da sie mit ausgehenden Elektronen teilweise destruktiv interferiert. Es ergibt sich daher eine Feinstruktur der Absorption oberhalb der Kante, die je

## 2 Theoretische Grundlagen

nach Entfernung zur Kante als XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) oder EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) bezeichnet wird. Durch Analyse dieser Feinstruktur kann auf die Art, Anzahl und Abstände von Nachbaratomen geschlossen werden. Die genaue Formel zur Berechnung des EXAFS-Signals  $\chi(k)$  der Kantenstruktur lautet

$$\chi(k) = \sum_j S_0 \cdot \frac{N_j}{kr_j^2} \cdot F_j(k) \cdot e^{-2\sigma_j^2 k^2} \cdot e^{\frac{2r}{\lambda(k)}} \cdot \sin[2kr_j + \varphi_{ij}(k)]$$

wobei hier auf die Herleitung verzichtet werden soll [47].  $N_j$  ist die Anzahl an Rückstreuern der Atomsorte  $j$ ,  $r_j$  der mittlere Abstand der Rückstreuer. Der Debye-Waller-Faktor  $\sigma_j$  berücksichtigt das Schwingungsverhalten und sonstige „Unordnung“ der Atome. Rückstreuamplitude  $F_j(k)$  sowie Phasenverschiebung  $\varphi_{ij}(k)$  sind elementspezifisch. Der Amplitudenreduzierungsfaktor  $S_0$  und die mittlere freie Weglänge  $\lambda(k)$  berücksichtigen inelastische Effekte.

Die Berechnung des EXAFS-Signals  $\chi(r)$  erfolgt hierbei in vier Schritten:

- Entfernen des Untergrunds durch Anpassung an das Vor-Kanten-Signals
- Korrektur um den atomaren Untergrund  $\mu(E_0)$  und Normierung auf  $\mu(E_0)$  gemäß  $\chi(E) = [\mu(E) - \mu(E_0)] / \mu(E_0)$ , wobei der atomare Untergrund  $\mu(E_0)$  als der Untergrund eines isolierten Atoms in der chemischen Umgebung der gemessenen Verbindung unter Abschalten aller durch Nachbaratome hervorgerufenen Effekte verstanden werden kann.
- Umwandlung von  $\chi(E)$  in  $\chi(k)$  gemäß

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \cdot (E - E_0^{\text{exp}})}$$

wobei  $E_0^{\text{exp}}$  die experimentell bestimmte Energie der halben Kantenhöhe ist.

- Fourier-Transformation des Signals  $\chi(k)$  in  $\chi(r)$  nach Gewichtung mit  $k^n$  zur Korrektur der Schwächung der Oszillationen mit zunehmendem  $k$  und Betragsbildung

$$|\chi(r)| = \left| \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty k^n \cdot \chi(k) \cdot e^{2ikr} dk \right|$$

### 2.6 Impedanzspektroskopische Untersuchungen

Impedanzspektroskopische Untersuchungen wurden in dieser Arbeit zur Bestimmung der Leitfähigkeitsunterschiede zwischen  $\text{LiMnPO}_4$  und Vanadat-dotiertem  $\text{LiMnPO}_4$  durchgeführt. Die Methode beruht auf dem Prinzip, dass der Widerstand (die Impedanz) eines gemischten Elektronen/Ionen-Leiters, wie es für diese Proben der Fall ist [48], von der Frequenz der angelegten Wechselspannung abhängig ist. Beim Anlegen einer Wechselspannung  $U(t)$  mit

Kreisfrequenz  $\omega$  an ein passives lineares Bauelement wird beobachtet, dass die sinusoidale Kurve des gemessenen Stromes  $I(t)$  gegenüber der Spannungskurve eine Phasenverschiebung  $\varphi$  besitzt, welche selbst von der angelegten Frequenz  $f$  ( $\omega = 2\pi \cdot f$ ) abhängt. Aus dem Quotient von  $U(t)$  und  $I(t)$  erhält man die Impedanz  $Z$  der Probe als

$$Z = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{U_{\max} \cdot e^{-i(\omega t)}}{I_{\max} \cdot e^{-i(\omega t + \varphi)}} = \frac{U_{\max}}{I_{\max}} \cdot e^{i\varphi}.$$

Berechnet man den Betrag der Impedanz  $|Z| = U_{\max}/I_{\max}$  als  $(Z^2)^{0.5}$  so lässt sich die Impedanz  $Z$  durch einen Real- und Imaginärteil wie folgt ausdrücken.

$$Z = |Z| \cdot (\cos(\varphi) + i \sin(\varphi)) = |Z| \cdot \cos(\varphi) + i \cdot |Z| \cdot \sin(\varphi) = Z_{\text{real}} + i \cdot Z_{\text{imaginär}}$$

Die Größen  $U(t)$ ,  $I(t)$  und  $\omega$  werden in einer impedanzspektroskopischen Untersuchung bestimmt und stellen damit die eigentlichen Messgrößen dar.

Für verschiedene klassische Bauelemente wie Widerstände  $R$ , Kapazitäten  $C$  und Induktivitäten kann die Impedanz in analytischen Ausdrücken wie folgt ausgedrückt werden.

$$Z = R$$

$$Z = \frac{1}{i\omega C}$$

$$Z = i\omega L$$

Trägt man beispielsweise die anhand obigen Auswerteformalismus' für verschiedene  $\omega$  bestimmten Werte für  $Z_{\text{real}}(\omega)$  und  $-Z_{\text{imaginär}}(\omega)$  z. B. für eine Parallelschaltung aus einem Widerstand  $R$  und einer Kapazität  $C$  auf, so ergibt sich dabei ein Bild eines Halbkreises (Abbildung 6a). Solche Auftragungen werden als Nyquist-Plots bezeichnet. Dieses Bild ergibt sich auch für den „Idealfall“ einer leitenden Probe mit Widerstand  $R$  und einer sich durch Form und Dielektrizitätskonstante der Probe ergebenden geometrischen Kapazität  $C$ . Die Frequenz des Maximums des Halbkreises kann als  $\omega_{\max} = R \cdot C$  berechnet werden.

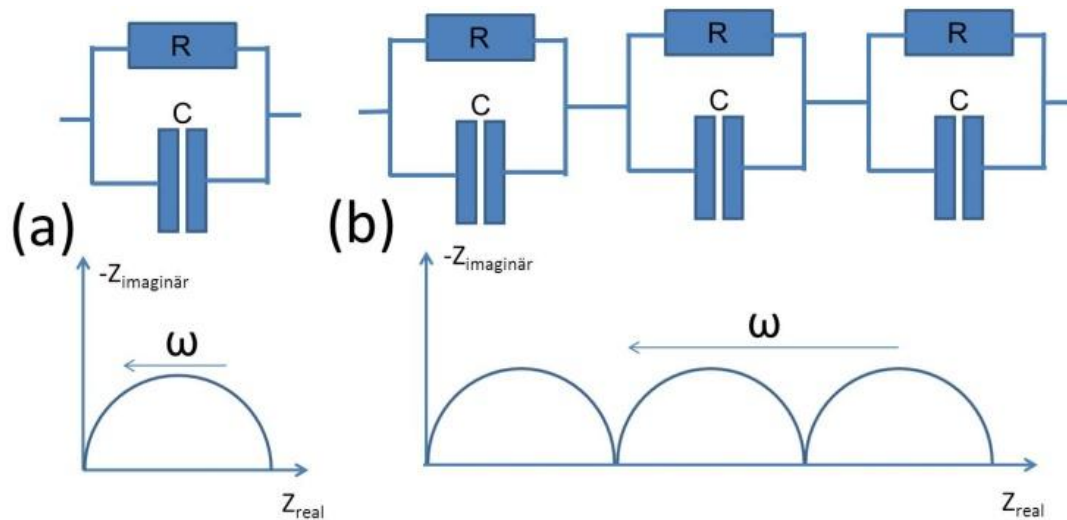


Abbildung 6. Sich ergebende Nyquist-Plots zweier Schaltbilder.

Solche Halbkreise werden auch beim Vermessen realer Proben beobachtet (zumeist mehrere, die bei nicht allzu unterschiedlichen Werten für die Kapazitäten von weniger als 2 Größenordnungen teilweise überlagern können, siehe Abbildung 6b) und erklären sich durch stattfindende Leitungsprozesse (ionisch sowie elektronisch) an verschiedenen Stellen in der Probe. Durch Betrachtung der Kapazitäten der einzelnen Halbkreise und Umrechnung dieser unter Kenntnis des Probendurchmessers  $A$  und der Probendicke  $d$  gemäß

$$\varepsilon_r = \frac{C}{\varepsilon_0} \cdot \frac{d}{A}$$

auf relative Dielektrizitätskonstanten  $\varepsilon_r$  lassen sich die gemessenen Widerstände, die im Korninnern, an der Korngrenze, am Übergang zwischen Elektrode und Probe, etc. entstehen (siehe Tabelle 1), diesen einzelnen Teil-Prozessen zuordnen.

Tabelle 1. Für verschiedene Proben-Phänomene beobachtete Kapazitätswerte ( $d/A = 1$ ).

Kapazität [F]	Beschriebenes Phänomen
$10^{-12}$	Bulk
$10^{-11}$	Nebenphase geringen Anteils
$10^{-11} - 10^{-8}$	Korngrenze
$10^{-10} - 10^{-9}$	Bulk eines Ferroelektrikum
$10^{-9} - 10^{-7}$	Oberflächenschicht
$10^{-7} - 10^{-5}$	Grenzfläche Probe Elektrode
$10^{-4}$	Elektrochemische Reaktion

Bei der Messung realer Proben werden oftmals (für manche Prozesse stark) abgeflachte Halbkreise beobachtet, die sich rein durch Verwendung von R, L und C nicht parameterarm anpassen lassen. Hierbei empfiehlt sich die Verwendung von Constant Phase Elementen (CPE) Q, deren Impedanz Z über die frequenzunabhängigen Größen Y (Pseudokapazität) und dem Exponenten n wie folgt dargestellt werden kann, was den Mittelpunkt des Kreises unterhalb die Realachse verschiebt.

$$Z = Y \cdot \omega^{-n}$$

Für ein CPE gibt es keine reale physikalische Bedeutung, jedoch lassen sich Effekte wie Übergang der Ladungsträger bei nicht isotropen Ionenleitern zwischen den Kristalliten, Konzentrationsunterschiede innerhalb der Kristallite, Existenz verschiedener beweglicher Ladungsträger, etc. [49] oftmals durch solche Bauelemente parameterarm beschreiben.

Für  $n = 1$  verhält sich das CPE wie eine ideale Kapazität, für  $n = 0$  ergibt sich ein idealer Ohm'scher Widerstand, für  $n = 0.5$  erhält man die Warburg-Impedanz (oftmals zur Beschreibung von Diffusionsprozessen verwendet). Die Kapazität des Halbkreises lässt sich aus Kenntnis der Werte für R, Y und n nach

$$C = Y^{1/n} \cdot R^{(1/n)-1}$$

berechnen und lässt dann einen Rückschluss auf die Dielektrizitätskonstante zu. Für Bulk-Prozesse verhält sich der Halbkreis üblicherweise annähernd wie ein Kondensator und es werden nur kleine Abweichungen von 1 für n beobachtet (0.8 – 1) [48, 49].

Aus den Widerständen der einzelnen Effekte lassen sich die Leitfähigkeiten  $\sigma$  der Materialien unter Kenntnis der Tablettenabmessungen gemäß

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{d}{A}$$

bestimmen. Diese zeigen eine starke Abhängigkeit von der Temperatur T, wobei sich dieser Zusammenhang über einen Arrheniusansatz

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R_{\text{Gas}} \cdot T}\right)$$

beschreiben lässt.  $E_A$  gibt die Aktivierungsenergie des Leitprozesses an ( $R_{\text{Gas}}$  ist die Gaskonstante) und lässt sich durch Auftragung von  $\log_{10}(\sigma)$  gegen  $1/T$  aus der Steigung der Geraden bestimmen. Für Halbleiter gilt oftmals näherungsweise, dass die Aktivierungsenergie des Leitprozesses den halben Wert der Energie der Bandlücke beträgt [48].



### 3 Experimentelles

#### 3.1 Präparation der Proben

Für die Präparation der Proben sei hier auf die einzelnen Kapitel im Teil „Ergebnisse und Diskussion“ verwiesen (Stichwort „Synthese ...“). Die Präparationsanweisungen sind dort für die einzelnen Teilsysteme vor dem Kapitel Zusammenfassung angegeben.

Gemäß der erzielten experimentellen Erfahrung führt auch längeres Heizen bei den gewählten Synthesetemperaturen zu keinen merklichen Verlusten an Lithium. Dies kann durch erneutes Aufheizen der Proben unter gleichen Bedingungen nach anschließender Analyse mittels XRD und Vergleich der bestimmten Parameter ausgeschlossen werden.

Zur impedanzspektroskopischen Charakterisierung wurden die Materialien  $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  teilweise kugelmahlen, teilweise handgemahlen (genaueres siehe Kapitel 6.5.1.2, Seite 228) und in einer uniaxialen Presse bei einem Druck von ungefähr 330 bar zu einem Grünling gepresst. Der Grünling besaß danach eine ungefähre Dicke von 1-2 mm (je nach Einwaage) und einen Durchmesser von ca. 15 mm und ist gegenüber mechanischer Beanspruchung äußerst empfindlich. Bei Verwendung höherer Drucke kommt es beim Herauslösen des Presslings aus dem Presswerkzeug leicht zum Auftreten von Spannungen und damit verbunden zur Bildung von Rissen / Zerplatzen des Presslings. Daher musste auf Verwendung höherer Drucke (welche eine bessere Kompaktheit des Presslings bedingen würden) verzichtet werden. Die Grünlinge wurden nach der Behandlung zur Erhöhung der Stabilität der Tabletten für die beschriebenen Proben bei Temperaturen von 770-850°C für 15 – 60 h gesintert (genaueres siehe Kapitel 6.5.1.2, Seite 228); nach Sintern besitzen die Tabletten dabei ca. 70-80% der kristallographischen Dichte. Da die Kontaktierung der Probe einen hohen Einfluss auf die gemessenen Werte besitzt, wurden die Tabletten an einer Besputterungsanlage JEOL JFC-1300 für je 15 min pro Seite mit Gold beschichtet. Nach erfolgter Besputterung wurde der Goldfilm, der sich am Rand (Zylindermantel) der Tablette abgeschieden hatte, durch mechanisches Feilen entfernt. Eine Fotografie so hergestellter Presslinge (nach Messung) ist in Abbildung 7 gezeigt. Andere Kontaktierungsmethoden (Leitpasten) erwiesen sich als äußerst problematisch. Da die Materialien sowohl reduktions- als auch oxidationsempfindlich sind, reagiert der kohlenwasserstoffhaltige Binder mit der Tablette, was zu vermeiden ist. Messung ohne Verwendung einer entsprechenden Kontaktierung führt dazu, dass nur ein Teil der Tablette in Kontakt mit der Elektrodenoberfläche steht und daher die Probe nicht als Ganzes während der Messung erfasst wird und die gemessenen Werte eine hohe Abhängigkeit vom Anpressdruck zeigen.

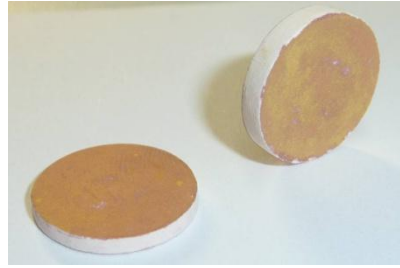


Abbildung 7. Mit Gold besputterte  $\text{LiMnPO}_4$ -Tabletten nach impedanzspektroskopischer Analyse.

### 3.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Alle gezeigten XRD Diffraktogramme wurden an einem Panalytical Philips X'Pert Pro Diffraktometer in fokussierender Bragg-Brentano-Geometrie unter Verwendung einer feinfokussierenden Röntgenröhre mit Kupfer-Anode aufgenommen. Der gewählte  $2\theta$ -Bereich lag üblicherweise zwischen 10 bis  $110^\circ$ , wurde jedoch vereinzelt auch auf Winkel bis zu  $140^\circ$  ausgeweitet. Da kein Primärmonochromator verwendet wird liegen  $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ - und  $K_{\alpha 2}$ -Strahlung in ihrem natürlichen Verhältnis von ca. 2:1 vor. Ein Ni-Filter diente zum Herausfiltern der  $K_{\beta}$ -Strahlung. Die Scan-Dauer betrug zwischen 1 und 14h. Weiterhin wurde eine variable Divergenz-Blende verwendet; dies bedingt für stark fluoreszierende Proben einen Anstieg des Untergrunds zu höheren  $2\theta$ -Werten. Die gebeugte Strahlung wurde mit einem schnellen PIXcel Detektor detektiert.

### 3.3 Neutronenpulverdiffraktometrie

Die Neutronenpulverdaten wurden am Institut Laue-Langevin in Grenoble, Frankreich, bei einer Temperatur von  $26(2)^\circ\text{C}$  am Hochintensitäts-Pulverdiffraktometer D20 im Hochauflösungsmodus im Winkelbereich  $3^\circ \leq 2\theta \leq 150^\circ$  bei einer Schrittweite von  $\Delta 2\theta = 0.1^\circ$  von Dr. Holger Kohlmann aufgenommen. Die Gesamtmesszeit belief sich auf ca. 30 min. Die Wellenlänge der Messung wurde zuvor an einem Silizium-Standard bestimmt und beträgt  $1.866(4) \text{ \AA}$  für die Messung an  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  sowie  $1.868(4) \text{ \AA}$  für die Messungen an  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  ( $x = 0.1, 0.2$ ). Eine detaillierte Beschreibung der Anlage kann in [50] nachgelesen werden.

### 3.4 Rietveld-Analyse

Zur Verfeinerung der Diffraktogramme aus XRD-Daten wurde der komplette aufgenommene  $2\theta$ -Bereich verwendet; die Verfeinerungen wurden mit den Programmen Topas 2.1 [18] und 4.2 [19] durchgeführt. Die instrumentelle Intensitätsverteilung und Reflexformparameter wurden empirisch an einem Referenz-Scan an  $\text{LaB}_6$  nach dem Fundamentalparameter-Ansatz bestimmt [17]. Lage-, Gitter- und Mikrostrukturparameter wurden, wenn nicht anders angegeben, üblicherweise verfeinert. Zur Verfeinerung von Mikrostrukturparametern verwendet das Programm ein doppeltes Voigt-Modell aus Kristallitgröße und Verzerrung. Für

### 3 Experimentelles

mehrphasige Mischungen wurden als Strukturmodelle zumeist diejenigen der „Prototyp-Randphasen“ verwendet und angepasst und die Auslenkungsfaktoren aller Atome aller Phasen wurden unter Verwendung eines einzigen gemeinsamen B-Wertes (als „overall B“ oder  $B_{eq}$  bezeichnet) verfeinert, um Quantifizierungsfehler zu minimieren. Bei starker Reflexüberlagerung im Bereich von Mischungslücken wurden die Strukturmodelle der Zusammensetzungen, welche der Mischbarkeitsgrenze entsprechen, verwendet.

Die Indizierungen der Beugungsbilder [22] der Ansätze der Zusammensetzung  $Mn_{1.5}VO_4$  (ht),  $Mn_7V_2O_{12}$  und  $Li_{0.2}Mn_{1.10}PO_4$  sowie ggf. Differenz-Fourier-Analysen erfolgten ebenfalls unter Verwendung von Topas 4.2 [19]. Weiterhin erfolgte die Strukturlösung für die in einem Ansatz der Zusammensetzung  $Mn_7V_2O_{12}$  enthaltene Phase  $Mn_{20}V_4O_{32}$  unter Verwendung der in Topas 4.2 implementierten Methode des Simulated Annealing [23].

Für die gekoppelte Verfeinerung von Röntgen- und Neutronenpulverdaten wurden gemeinsame Lageparameter der Atome zur Beschreibung der Diffraktogramme verwendet. Da die Messbedingungen in Grenoble und Dudweiler bezüglich Temperatur leicht unterschiedlich sind, wurden geringfügige Abweichungen in den Gitterparametern zugelassen. Die thermischen Parameter der Atome wurden für die Phasen beider Messungen gekoppelt, wobei für die Neutronendaten ein zusätzlich verfeinerter additiver Term für alle Atome hinzugefügt wurde. Die anisotropen thermischen Parameter der Sauerstoffatome wurden anhand der Neutronendaten bestimmt. Die winkelabhängige Reflexbreite und -form der Neutronendaten-Reflexe wurde über modifizierte Pseudovoigt-Funktionen angepasst.

Für die Gitterparameter sind die Standardabweichungen aus der Rietveld-Analyse zu gering. Die in dieser Arbeit angegebenen Standardabweichungen stellen daher die Standardabweichungen der Rietveld-Analyse multipliziert mit 4 dar, was einem aus Messerfahrung gewonnenem Vertrauensbereich entspricht. Ebenso zu klein berechnet werden die Standardabweichungen für die Gewichtsanteile, die in dieser Arbeit nicht angegeben sind und sich real üblicherweise im Rahmen von 1-2 wt-% bewegen.

### 3.5 EXAFS und XANES Messungen

Die EXAFS und XANES Messungen wurden an der XAS Beamline an der Ångströmquelle Karlsruhe (ANKA) bei Raumtemperatur von Dr. Matthias Bauer durchgeführt und ausgewertet. Der Strom des Synchrotron-Strahles lag zwischen 80 – 140 mA bei einer Ringenergie von 2.5 GeV. Ein Si(1 1 1) Doppel-Kristall-Monochromator wurde für die Messungen an der Vanadium (5.465 keV), Mangan (6.540 keV) und Eisen (7.112 keV) K-Kante verwendet. Der zweite Monochromator wurde zur Erzielung optimaler harmonischer Rückstrahlung geringfügig verkippt. Die Spektren wurden in Transmissionsgeometrie unter

Verwendung von Ionisationskammern aufgenommen. Alle 3 Kammern waren mit N<sub>2</sub> gefüllt. Die Drucke in den Kammern wurden individuell zur Optimierung des Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses eingestellt. Die Energie-Kalibrierung fand mit einer Folie aus metallischem Eisen statt. Um Fehler in der XANES Region zu vermeiden, welche aufgrund geringfügiger Änderungen in der Energie-Kalibrierung zwischen zwei Messungen auftreten können, wurden alle Spektren auf die Lage der theoretischen Kante einer Vanadium-, Mangan- bzw. Eisenfolie korrigiert, welche nach jedem Scan gemessen wurde. Die festen Proben wurden in eine Matrix aus Polyethylen eingebettet und zu einer Tablette verpresst. Zur Bestimmung des glatten Teils des Spektrums, korrigiert um die Vorkantenabsorption, wurde ein abschnittweises Polynom verwendet. Dieses wurde so angepasst, dass die Komponenten im Bereich niedriger R-Werte der resultierenden Fourier-Transformation minimal waren. Nach Teilen des untergrundkorrigierten Spektrums durch seinen glatten Teil wurde die Photonenenergie in Photoelektronen-Wellenzahlen umgewandelt. Die resultierende  $\chi(k)$ -Funktion wurde mit  $k^3$  gewichtet. Die Analyse der EXAFS-Daten wurde an den Fourier gefilterten Spektren durchgeführt. Die Daten-Analyse wurde im k-Raum nach dem „Curved Wave“ Formalismus des EXCURV98 Programmes mit XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktion durchgeführt [51]. Die mittlere freie Weglänge der gestreuten Elektronen wurde aus dem Imaginärteil des Potentials berechnet, wobei VPI auf -4.00 gesetzt wurde.

### 3.6 Quantenmechanische Berechnungen

Alle hier beschriebenen Rechnungen wurden mit dem Programm VASP 4.6 [24] unter Verwendung der PAW-Methode durchgeführt. Zur Strukturberechnung und Energieoptimierung wurde eine Cutoff-Energie von 500 eV gewählt. Das Konvergenz-Kriterium wurde für die Strukturoptimierung zu 0.001 eV und für die elektronische Struktur zu 0.0001 eV gewählt (StandardEinstellung in VASP). Die k-Punkte wurden automatisch und  $\Gamma$ -zentriert berechnet. Die Anzahl der k-Punkte wurde so gewählt, dass bei Erhöhung der Anzahl keine signifikante Änderung der Gesamtenergie mehr erhalten wurde. Für Rechnungen innerhalb der Olivin-Struktur wurde z. B. ein Generierungsschema von 4 x 4 x 8 unter Berücksichtigung der Zelllängen gewählt, was der Erzeugung von 75 k-Punkten entspricht; Erhöhung des Generierungsschemas auf 5 x 5 x 8 (108 k-Punkte) bewirkt keine signifikante Änderung der Gesamt-Energie ( $\Delta E_{\text{ges}} = 3 \cdot 10^{-4}$  eV). Zur Strukturoptimierung wurde ein conjugated gradient Algorithmus [52] verwendet. Austausch-Korrelationseffekte wurden innerhalb der GGA mithilfe des Potentials von Perdew und Wang 1991 mit der Interpolationsformel von Vosko [30] beschrieben. Das Mischen von alter mit neuer Ladungsdichte erfolgt durch Verwenden des Broyden/Pulay Schemas [53]. Alle Rechnungen erfolgten spinpolarisiert, wobei ein magnetisches Moment auf jedem Übergangsmetall (außer tetraedrisch koordiniertem Vanadium) initiiert wurde. Zum Beibehalten höchstmöglicher Symmetrie wurde eine ferromagnetische Struktur gewählt; der Effekt antiferromagnetischer

### 3 Experimentelles

Konfiguration auf sowohl die Gesamtenergie als auch auf die Bandlücke ist, wie Zhou et al. [39, 40] zeigen konnten, gering.

Zur Korrektur der Selbstwechselwirkungseffekte wurde die +U-Korrektur von Liechtenstein et al. [42] verwendet. Hierbei wurden die Korrelationseffekte nur für die divalenten Kationen Mn, Fe, Co und Ni berücksichtigt und die Coulomb-Korrektur  $U$  zu 6 eV sowie die Austausch-Korrektur  $J$  zu 1 eV gesetzt, was eine Art „Mittelwert“ für die in sonstigen Arbeiten verwendeten Werte darstellt [39, 44]. Zwar ist die Größe der anzubringenden Korrektur sowohl von Element und Oxidationsstufe abhängig, jedoch soll es im Zuge dieser Arbeit nicht darum gehen eine exakte Zustandsdichte zu berechnen sondern vielmehr ein qualitatives Bild der DOS darzustellen. Für Vanadium wird zwar teilweise in der Literatur die Verwendung einer Korrektur beschrieben [54], jedoch ist insbesondere bei pentavalentem tetraedrisch koordiniertem Vanadium die Höhe und der Effekt der Korrektur deutlich geringer [45], so dass auf die Verwendung einer solchen Korrektur für V verzichtet wurde (siehe auch Kapitel 2.4.5, Seite 16).

Die Berechnung der Zustandsdichten und elementsaufgelösten Zustandsdichten erfolgte an optimierten Strukturen unter Verwendung der Tetrahedron-Methode mit Blöchl-Korrekturen zur Integration über die Brillouin-Zone. Als Radien zur Berechnung der elementsaufgelösten DOS wurden die von Shannon angegebenen Ionenradien [55] zuzüglich 0.15 Å verwendet. Verwenden der oftmals benutzten Wigner-Seitz-Radien führt zu einer Überschätzung der Zustandsdichten der tetraedrisch koordinierten Phosphor- und Vanadium-Kationen ( $R_{\text{Wigner-Seitz}} \approx R_{\text{Shannon}} * (10 \text{ bzw. } 5)$ ) und einer teilweisen Unterschätzung der Sauerstoff-Zustände ( $R_{\text{Wigner-Seitz}} \approx \frac{2}{3} * R_{\text{Shannon}}$ ). Dies rührt daher, dass die Verbindungen einen starken ionischen Charakter haben und es in der Struktur auch Lücken und Hohlräume gibt, so dass eine Annäherung der Summe der Ionenvolumen an das Zellvolumen nicht sinnvoll ist. Die Summe der so berechneten partiellen Zustandsdichten ergibt annähernd die Gesamtzustandsdichte, während bei Verwendung der Wigner-Seitz-Radien die Gesamt-DOS teilweise stark überschätzt wird (starke Überlappung z. B. der P/V-Kugel in die O-Kugel hinein). Die so berechneten partiellen DOS erlauben qualitativ die Abschätzung der Lage der energetischen Zustände der verschiedenen Ionen.

### 3.7 Impedanzspektroskopische Untersuchungen

Die in dieser Arbeit an  $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  durchgeführten impedanzspektroskopischen Charakterisierungen wurden am Gerät HP 4192A LF Impedance Analyzer der Firma Hewlett Packard durchgeführt. Die Proben wurden in einem Frequenzbereich von 5 Hz bis 10 MHz vermessen, wobei eine Spannungsamplitude von 1 V verwendet wurde. Diese Amplitude ist zwar recht hoch, hat jedoch den Vorteil, dass die Messwerte bei den hier vorliegenden hochohmigen Proben besser erfasst werden können; eine merkliche Materialänderung durch

diese Spannung konnte nach anschließender röntgenographischer Charakterisierung nicht festgestellt werden. Der mit Gold besputterte, gesinterte Pressling (siehe auch Kapitel 3.1, Seite 25) wurde in einem mit Ar durchströmten Ofen zwischen 2 Platinelektroden kontaktiert, wobei der Anpressdruck mittels einer Stellschraube variiert werden kann (und was beim Verwenden zu hohen Anpressdruckes auch leicht zum Brechen des Presslings führt). Der genaue Aufbau der verwendeten Messzelle ist in der Dissertationsschrift von Natalia Dietrich [49] detailliert beschrieben. Pro Frequenzdekade wurden 33 Messpunkte aufgenommen. Die Temperaturerfassung erfolgt über ein (Ni/Cr/Ni)-Thermoelement und die Messung wurde erst dann durchgeführt, wenn die Temperatur für einige Zeit konstant war.

Aus den aufgenommenen Werten der Impedanz  $Z$  und der Phasenverschiebung  $\phi$  zwischen sinusoidaler Strom- und Spannungskurve wurden Real- und Imaginärteile  $Z_{\text{real}}$  und  $Z_{\text{imaginär}}$  der Impedanz berechnet. Diese wurden um die frequenzabhängigen Impedanzen der kurzgeschlossenen Apparatur korrigiert. Die Auswertung der Daten erfolgte mithilfe des Programms EquivalentCircuit [56] von Boukamp, welches auf der „complex linear least squares fitting“ Methode (CNLS) beruht [57]. Für die Anpassung der als Nyquist-Plot aufgetragenen Daten, wobei zumeist 3 Halbkreise beobachtet wurden, von denen die Halbkreise der Bulk- und Korngrenzeffekte meist stark überlagern, wurde das in Abbildung 8a gezeigte Ersatzschaltbild benutzt. Eine alternative Beschreibung über das in Abbildung 8b gezeigte Ersatzschaltbild liefert geringfügig schlechtere Anpassungsgüten  $\chi^2$ , bei qualitativ näherungsweise gleichen Werten für die bestimmten Widerstände und Kapazitäten (die Ergebnisse solcher Anpassungen nach dem Modell in Abbildung 8b sind in dieser Arbeit nicht diskutiert). Ähnliche Beobachtungen im Vergleich beider Modelle wurden auch von N. Dietrich [49] gemacht. Laufen die Parameter für Widerstände  $R$  und CPE  $Q$  (bestehend aus Pseudokapazität  $Y$  und Exponent  $n$ ) gegen einen Grenzwert, der keinen Einfluss mehr besitzt, so werden diese für die Anpassung festgehalten.

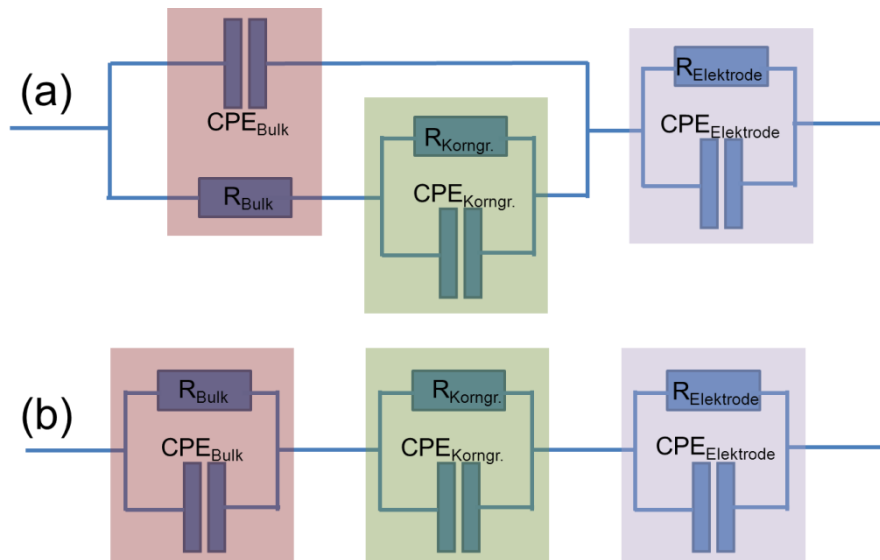


Abbildung 8. Mögliche Ersatzschaltbilder zur Anpassung der aufgenommenen Nyquist-Plots.

Eine Abschätzung, welcher Halbkreis welchen Effekt beschreibt, erfolgte über die Gleichungen

$$C = Y^{1/n} \cdot R^{(1/n)-1} \quad \text{und} \quad \varepsilon_r = \frac{C}{\varepsilon_0} \cdot \frac{d}{A}$$

wobei  $d$  die Dicke und  $A$  die kontaktierte Fläche der Tablette beschreiben.

Die Messgenauigkeit der Apparatur lässt sich an Idealbauteilen (z. B. parallelgeschalteter Widerstand  $R$  und Kapazität  $C$ ) verifizieren. Solche Untersuchungen ergaben, dass nach Anwendung der Kurzschlusskorrektur die theoretischen Werte für  $C$  und  $R$  bis auf 1-2 % genau bestimmt werden konnten. Vor jeder Messung wurde die Alterung der Apparatur daher anhand einer solchen Testmessung ausgeschlossen.

### 3.8 DTA-Messungen

Die hier beschriebenen DTA-Messungen wurden auf einer DTA/TG (STA 409) der Firma Netzsch durchgeführt, welche mit dem Datenerfassungssystem 414/1 sowie einem Probenträger mit Waage, Ofen und Schutzgaseinrichtung ausgestattet ist. Alle Messungen wurden unter Ar-Schutzgas bei einer üblichen Heizrate von 5K/min in Platingefäßen gegen ein entsprechendes leeres Platingefäß durchgeführt. Die angegebenen Schmelz- und Kristallisationstemperaturen sind als Onset-Temperaturen des jeweiligen Prozesses zu verstehen.





## 4 Ergebnisse und Diskussion:

### Lithiumhaltige Übergangsmetall-PHOSPHATE

Dieses Kapitel befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung lithiumhaltiger Übergangsmetallphosphate des Typs  $\text{Li}_x\text{M}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ). Analoge Systeme  $\text{Li}_x\text{M}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  wurden für die in Kapitel 5 dargestellten lithiumhaltigen Übergangsmetallvanadate beschrieben und werden von großer Bedeutung für das Verständnis der in Kapitel 6, Seite 195, auftretenden Verbindungen innerhalb der Mischkristallsysteme  $\text{LiMPO}_4\text{-LiMVO}_4$  sein. Die Untersuchung der Phosphat-Systeme erfolgte daher in einer Analogie-Betrachtung zu den Vanadaten, liefert jedoch interessante Erkenntnisse über die in der Literatur [58-61] stark diskutierte generelle Dotierbarkeit der Phosphate mit höhervalenten Kationen auf der Li-Lage.

#### 4.1 Die Olivin-Struktur und Eigenschaften der Verbindungen $\text{LiMPO}_4$ ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ )

Alle hier untersuchten Verbindungen des Typs  $\text{LiMPO}_4$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) kristallisieren in der Olivin-Struktur (Olivin =  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ ) mit Raumgruppe  $Pnma$ . Die allgemeine Summenformel der Verbindung lautet  $\text{AB}_2\text{X}_4$ , wobei die A-Kationen tetraedrisch und die B-Kationen oktaedrisch von den Anionen X umgeben sind. Letztere bilden dabei eine verzerrt hexagonal dichteste Packung (mit Stapelrichtung entlang der c-Achse) aus, die A-Kationen besetzen  $1/8$  der Tetraeder- und die B-Kationen zusammen  $1/2$  der Oktaederlücken. Damit besitzt die Struktur eine gewisse Ähnlichkeit zur Spinell-Struktur, welche sich von einer kubisch dichtesten Packung der Anionen mit analoger Besetzung der Oktaeder- und Tetraederlücken bezüglich der Quantität ableitet (für eine detaillierte Diskussion dieser Struktur siehe Kapitel 5.1.1, Seite 97). Im Gegensatz zur Spinell-Struktur gibt es jedoch zwei unterschiedliche jeweils 4-zählige Lagen für die Oktaeder-Positionen. Unter Einbeziehung der Koordination können die lithiumhaltigen Übergangsmetallphosphat-Materialien daher als  $\text{Li}^{[6]}\text{M}^{[6]}\text{P}^{[4]}\text{O}_4$  geschrieben werden; die Stapelfolge der Olivin-Struktur am Beispiel  $\text{LiFePO}_4$  ist in Stapelfolge 1 angegeben.



**Stapelfolge 1. Die Olivin-Struktur am Beispiel  $\text{LiFePO}_4$  (Raumgruppe  $Pnma$ ) entlang der c-Achse. Für die analogen Mn-, Co- und Ni-haltigen Verbindungen ist Fe durch diese Kationen zu ersetzen.**

Die Struktur von  $\text{LiFePO}_4$  nach Padhi et al. [6] ist in Abbildung 9 dargestellt. Es liegen Kanäle kantenverknüpfter Li-Oktaeder entlang der b-Achse vor, entlang welcher die höchste Mobilität der Li-Ionen herrscht [62]. Jedes Fe-Oktaeder besitzt weiterhin eine Kantenverknüpfung zu einem  $\text{PO}_4$ -Tetraeder und aufgrund der hohen Ladungen der

Kationen führt dies zu einem Shift der  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen zur gegenüberliegenden Kante sowie zu einer Verzerrung des Oktaeders, wie es auch nach den Pauling'schen Regeln zu erwarten wäre [63].

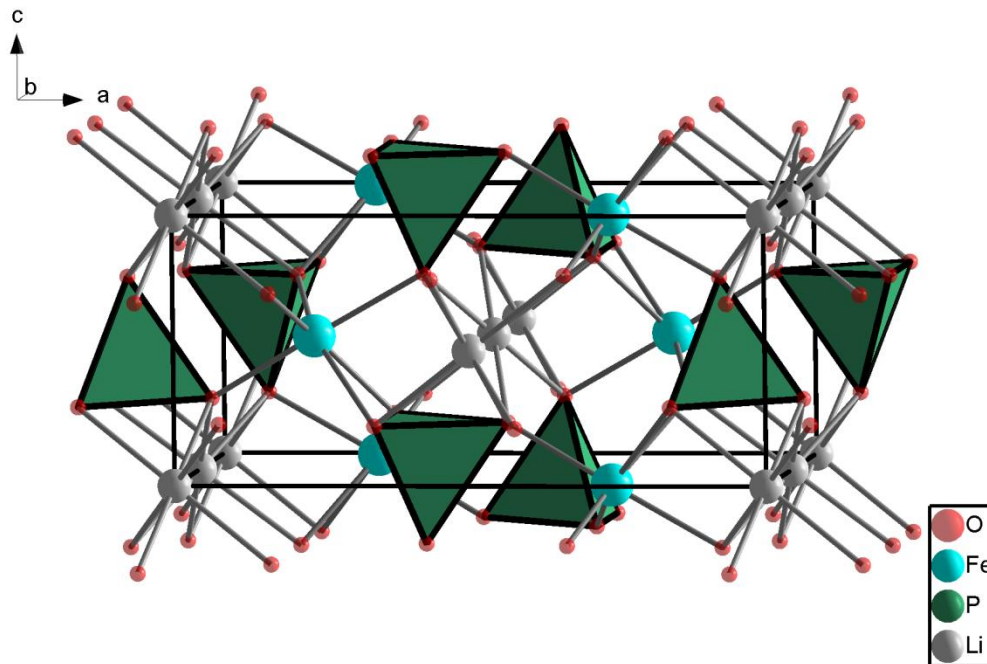


Abbildung 9. Struktur von  $\text{LiFePO}_4$  (Olivin-Typ,  $Pnma$ ) nach Padhi et al. [6]. Die  $\text{P}^{5+}$ -Kationen sitzen im Zentrum der grünen Tetraeder.

Im Jahre 1997 beschrieben Padhi et al. [6] erstmals die Eignung von  $\text{LiFePO}_4$  als Kathodenmaterial für Lithiumionenbatterien. Gegenüber den Materialien  $\text{LiCoO}_2$  und  $\text{LiNiO}_2$  mit Schichtstruktur besitzt  $\text{LiFePO}_4$  dabei deutliche Vorteile bezüglich seiner Zyklenstabilität. Der durch Delithierung entstehende Heterosit  $\text{FePO}_4$  ist dabei weitgehend stabil (erst Erhitzen auf höhere Temperaturen führt zur Strukturumwandlung unter Änderung der Koordination der  $\text{Fe}^{3+}$ -Kationen zu tetraedrisch) [3]. Ein stark delithierter Zustand von  $\text{LiCoO}_2$  ist nicht stabil; das Material gibt dann leicht Sauerstoff unter Reduzierung der Oxidationsstufe des Übergangsmetalls ab und führt dabei eine nicht reversible Phasenumwandlung durch. Da die Bindung der Sauerstoffe zu Phosphor einen hohen kovalenten Anteil besitzt wird ein solcher Sauerstoffverlust bei den Olivin-Typ-Materialien  $\text{LiMPO}_4$  nicht beobachtet. Der Kovalenz-Charakter der P-O-Bindung vermindert gleichzeitig den Kovalenz-Charakter der Fe-O-Bindung und vermindert dabei die Redoxenergie der Eisen-Kationen, so dass die reversible Spannung des Materials bei ca. 3.4 V liegt [6].

Die Herstellung der Materialien kann über verschiedene Verfahren, von Festkörperrouten bis Sol-Gel-Ansätzen, erfolgen. Letztere sind dabei nicht unproblematisch, weil es aufgrund der niedrigen Synthesetemperaturen zu Platz-Wechseln (Anti-Site-Defekten) zwischen Li- und Fe-Kationen kommen kann. Hierdurch ergibt sich für die Ionen-Leitung entlang der b-Achse

#### 4 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-PHOSPHATE

jedoch die Problematik, dass die Fe-Kationen die Li-Kanäle blockieren, Li-Ionen einschließen können und dadurch die Performance des Materials deutlich reduzieren. Durch Erhöhung der Synthese-Temperatur auf 700°C kommt es zur Ausordnung der Ionen, jedoch steigt dabei selbstverständlich auch die Partikelgröße, welche es zur guten Nutzbarkeit der Materialien klein zu halten gilt [3].

Die Delithierung / Lithierung von  $\text{LiFePO}_4$  führt zu einem Zweiphasengebiet zwischen den Verbindungen  $\text{Li}_{1-\delta}\text{FePO}_4$  und  $\text{Li}_{0+\delta}\text{FePO}_4$  [64, 65]. Demnach scheint in diesem System das Vorliegen einer für die Leitfähigkeit günstigen Gemischtvalenz von  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  weitgehend unterdrückt zu sein; die Optimierung der Packungen führt zu einer Separation der Fe-Kationen unterschiedlicher Ladung in unterschiedliche Phasen.

Ein kritischer Punkt bezüglich der Nutzung von  $\text{LiFePO}_4$  ist dessen Leitfähigkeit, sowohl die elektronische als auch die ionische, und viele Ansätze wurden unternommen diese zu erhöhen. Da das Material im besonderen Interesse als High-Performance-Kathodenmaterial steht und daher eine hohe Leistungsdichte durch schnelle Entladung (bedingt durch gute „Beweglichkeit“ der Elektronen und Li-Ionen) besitzen muss, ist die Leitfähigkeit der Verbindung von enormer Wichtigkeit um z. B. die Anwendung als mobilen Energiespeicher in Fahrzeugen zu realisieren [66]. Bei  $\text{LiFePO}_4$  ist bei Raumtemperatur weiterhin die elektronische Leitfähigkeit deutlich höher als die ionische Leitfähigkeit [48, 67]. Die ionische Leitfähigkeit selbst ist dabei in den Kanälen kantenverknüpfter Li-Oktaeder entlang der b-Achse am höchsten: dies zeigen sowohl Modellrechnungen [62] als auch Untersuchungen an  $\text{LiFePO}_4$ -Einkristallen [67]. Letztere ergeben weiterhin, dass die ionische Leitfähigkeit entlang der c-Achse nur geringfügig schlechter ist als entlang b, so dass das Material quasi als 2-dimensionaler Ionenleiter anzusehen ist. Die Leitfähigkeit entlang der a-Achse ist jedoch um Größenordnungen geringer.

Die Verbindungen  $\text{LiMnPO}_4$  [68-77],  $\text{LiCoPO}_4$  [78-87] und  $\text{LiNiPO}_4$  [88-90] finden in der Literatur deutlich weniger Beachtung. Zwar sind die theoretisch zu erwartenden Spannungen der Verbindungen gegen Li mit 4.1 V, 4.8 V und 5.2 V deutlich höher als die von  $\text{LiFePO}_4$  (Erhöhung der Energiespeicherdichte) [39], jedoch sind die Leitfähigkeiten deutlich kleiner, so dass schlechtere Leistungsdichten resultieren [48, 91]. Die geringere Delithierbarkeit aufgrund der Lokalisierung von Polaronen auf  $\text{Mn}^{3+}$  führt letztlich zu einer deutlich geringen praktischen Energiedichte als bei  $\text{LiFePO}_4$  trotz nominell höherer Spannung für  $\text{LiMnPO}_4$  sowie einer geringen Stabilität des delithierten Materials [91]. Im Falle von  $\text{LiCoPO}_4$  und  $\text{LiNiPO}_4$  ist weiterhin die Stabilität der Verbindungen im delithierten Zustand gegenüber gängigen Elektrolyten aufgrund der hohen Spannung sehr schlecht (Zersetzung des Elektrolyten) [6].

Zur Erhöhung der Leitfähigkeit und Verbesserung der Materialperformance wurden vielfach Dotierungsversuche unternommen. Bevor auf ausgewählte Beispiele eingegangen wird, sollen im Folgenden, in Orientierung an einem Artikel aus dem Jahre 2009 von Meethong et al. [59], kurz Beispiele dafür vorgestellt werden (ohne Anspruch auf Vollständigkeit), welche Dotierungen an  $\text{LiMPO}_4$  prinzipiell denkbar sind.

1. Austausch des Übergangsmetalls gegen einen Dopanden gleicher Ladung gemäß  $\text{Li}(\text{M}_{1-z}\text{D}_z)\text{PO}_4$ : Die Bildung fester Lösungen zwischen den verschiedenen Olivin-Phasen ( $\text{M}, \text{D} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) scheint lückenlos möglich zu sein. Es gibt in der Literatur viele Berichte, die sich mit Mn-dotiertem  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$  beschäftigen [91-94], und die Synthese solcher Verbindungen wurde bereits in der Diplomarbeit des Autors dieser Arbeit [95] beschrieben. Auch die Bildung von z. B.  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$  ist über den ganzen Bereich von z problemlos möglich, wobei auf die detaillierten Ergebnisse dieses Systems im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen werden soll.
2. Austausch des Übergangsmetalls gegen einen Dopanden D unterschiedlicher Ladung  $\text{Li}_{1-kz}(\text{M}_{1-z}\text{D}^{2+k}_z)\text{PO}_4$ . Auch hier scheint Dotierung in begrenztem Maße möglich zu sein. So wurden z. B. von Amin et al. [96, 97] Einkristalle von  $\text{Li}_{0.985}\text{Fe}_{0.985}\text{Al}_{0.015}\text{PO}_4$  intensiv untersucht. Da die vom Dopand besetzten Oktaeder eine Kantenverknüpfung zu den Phosphat-Tetraedern besitzen, scheint es logisch, dass allzu hohe Dotierungsgrade in diesem Mechanismus nicht möglich sind. Weiterhin ist es theoretisch denkbar, dass anstelle von Leerstellen auf Li-Positionen die Ladung durch M-Leerstellen kompensiert wird. Das Einbringen von 1-wertigen Kationen ( $k = -1$ ) müsste zudem entweder unter Einbringung von Li auf Zwischengitterplätzen oder durch entsprechende Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  vonstattengehen.
3. Austausch von Li gegen ein höhergeladenes Kation  $\text{D}^{k+}$  unter Bildung zusätzlicher Leerstellen gemäß  $(\text{Li}_{1-kz}\text{D}^{k+}_z)\text{MPO}_4$ , wobei theoretisch umso mehr Leerstellen erzeugt werden können, je höher die Ladung k des Kations ist.
4. Austausch des  $\text{P}^{5+}$  Kations gegen andere gleichgeladene Kationen  $\text{D}^{5+}$  gemäß  $\text{LiM}(\text{PO}_4)_x(\text{DO}_4)_{1-x}$ : Solche Dotierungen sind in der Literatur praktisch nicht beschrieben und werden in dieser Arbeit in Kapitel 6, ab Seite 195, für  $\text{D} = \text{V}$  diskutiert.

Es gibt viele, sich gegenseitig widersprechende Berichte, welche Art von Dotierungen möglich sind und welche nicht. Insbesondere sorgten Berichte von Chung et al. [98], welche gemäß (3.)  $\text{LiFePO}_4$  mit  $\text{Nb}^{5+}$  dotierten und einen extremen Anstieg der Leitfähigkeit um 8 Größenordnungen beobachteten, für hohes Aufsehen. Dieser Effekt wird durch die Stabilisierung von  $\text{Fe}^{3+}$  Löchern begründet. Andere Berichte bezweifeln diese Begründung

#### 4 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-PHOSPHATE

und merken an, dass es sich vermutlich vielmehr um die Bildung einer Art Oberflächenbeschichtung mit leitfähigen  $\text{FeP}_x$ -Verbindungen ( $x = 2, 3$ ) bzw. Kohlenstoff handelt, die durch die reduktiven Reaktionsbedingungen bzw. bedingt durch die Art der Precursor-Verbindungen gebildet werden [66].

Die Bildung von Anti-Site-Defekten (Austausch von Fe gegen Li auf deren jeweiligen Positionen) im Olivin scheint nach theoretischen Betrachtungen energetisch nicht allzu ungünstig zu sein [62, 99] und die Bildung solcher Defekte bei niedrigen Synthesetemperaturen ist als Problem bekannt [3]. Die signifikante Dotierbarkeit der Li- (gemäß 3.) (und M- gemäß 2.) Position mit höhervalenten Kationen in den Olivinen des Typs  $\text{LiMPO}_4$  wird hingegen anhand theoretischer Berechnungen angezweifelt („*LiFePO<sub>4</sub> is not tolerant to aliovalent doping (e.g., Al, Ga, Zr, Ti, Nb, Ta) on either Li (M1) or Fe (M2) sites,*“ [62]). Auch behaupten sehr renommierte Experimental-Gruppen (J. B. Goodenough et al.) in einem in 2007 erschienenem Artikel, dass solche Dotierungen nicht möglich seien („*Recent calculations have determined that this material is not tolerant to aliovalent doping. The present work allows us to get some insight into understanding this feature. The first reason is the ionic nature of the material evidenced in the present work. As the material is ionic, any change in the charge distribution is expensive in energy. Therefore, any trial to put divalent dopants (like Mg, Mn, Co, or Ca<sup>2+</sup>) on a Li site will fail, because these aliovalent elements will prefer to be located on Fe sites to ensure charge neutrality. This is indeed the result of the calculations, and what is observed experimentally.*“ [61]). Diese Diskussion erstreckt sich bis in die letzte Zeit und wird in vielen Veröffentlichungen beschrieben [58, 59, 99]. Der Dotiermechanismus des Austausches von Li gegen ein entsprechendes divalentes  $\text{M}^{2+}$  soll daher bezüglich seiner „prinzipiellen Machbarkeit“ in diesem Kapitel systematisch untersucht werden; diese Untersuchungen decken sowohl interessante Analogien als auch Unterschiede zu den in Kapitel 5 beschriebenen lithiumhaltigen Übergangsmetall-Vanadaten auf:

Für die durchgeführten Untersuchungen liegen dabei folgende Überlegungen zugrunde: Soll ein divalentes Kation  $\text{M}'$  auf der Li-Position eingebracht werden und ist  $\text{M}' = \text{M}$ , so ergibt sich für diese Dotierung eine allgemeine Formel  $\text{Li}_{1-2z}\text{M}_{1+z}\text{PO}_4$ , die auch als  $\text{Li}_x\text{M}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  dargestellt werden kann. Für  $x = 0$  ergeben sich die Verbindungen  $\text{M}_{1.5}\text{PO}_4$  (bzw.  $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2$  oder  $\text{M}_3\text{P}_2\text{O}_8$ , wobei in der folgenden Arbeit die Schreibweise  $\text{M}_{1.5}\text{PO}_4$  für alle Verbindungen  $\text{M}_{1.5}\text{XO}_4$  bevorzugt verwendet wird), welche für  $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$  allesamt bekannt sind. Daher liegen alle diese potentiell möglichen Dotierungen in einem quasibinären Phasensystem aus  $\text{M}_{1.5}\text{PO}_4$  und  $\text{LiMPO}_4$  und können damit prinzipiell durch Verwenden entsprechender Mischungen hergestellt werden.



Beim Versuch, solche Dotierungen zu stabilisieren, spielen entstehende Nebenphasen eine große Rolle, da diese einen zweifelsfreien Beleg der erfolgreichen Dotierung erschweren. Hierbei soll zwischen „unsystematischen“ und „systematischen“ Nebenphasen unterschieden werden, welche wie folgt definiert werden können:

- „Unsystematische“ Nebenphasen: Diese entstehen in Abhängigkeit der exakten Art der durchgeführten Reaktion (kohlenstoffhaltig Precursoren, Reaktionsbedingungen ( $O_2$ -Spuren, reduktive Atmosphäre), Reaktion mit dem Reaktionsgefäß, etc.) und sind schwer für die Beurteilung des Dotiererfolges zu deuten und zu berücksichtigen. Ihre Entstehung muss daher soweit wie möglich durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen verhindert werden, was bei den Synthesen dieser Arbeit versucht wurde zu berücksichtigen.
- „Systematische“ Nebenphasen: Statt der Einlagerung einer Dotiersubstanz besteht für ein System aus nichtflüchtigen Komponenten alternativ die Bildung einer Nebenphase (Auslagerung der Dotiersubstanz oder „ein Teil dieser“ in eine Nebenphase). Da geringe Mengen einer Nebenphase nicht immer einfach zu detektieren sind, kann eine Charakterisierung und Quantifizierung solcher Phasen in Zusammensetzungsbereichen nahe dem Grad der maximalen Dotierbarkeit erschwert sein. Diese systematischen Nebenphasen sollten jedoch einen immer größeren Anteil im Produktgemisch haben, je mehr die Löslichkeitsgrenze der Dotiersubstanz in der Verbindung überschritten wird und Untersuchungen solcher Zusammensetzungen können daher wichtige Informationen über den Grad der maximalen Dotierbarkeit liefern. Grundlage für die sich bildenden Mengenverhältnisse der Phasen stellt dabei das „Hebelgesetz der Phasenmengen“ [20, 21] dar. Die Art und Menge solcher im Zuge der Überschreitung einer Dotierbarkeitsgrenze entstehender „systematischer“ Nebenphasen wird daher in dieser Arbeit detailliert untersucht.

Am Anfang eines jeden Unterkapitels ist dabei eine kurze Diskussion der Struktur(en) der Verbindung  $M_{1.5}PO_4$  zu finden und jedes System  $Li_xM_{1.5-x/2}PO_4$  wird am Ende jedes Unterkapitels kurz zusammengefasst, wobei im „Hauptteil“ die detaillierte Charakterisierung des Systems in Abhängigkeit von x erfolgt.

Es wird weiterhin gezeigt werden, dass die Art der bei Reaktionsbedingungen stabilen Modifikation sowie die Art weiterer bekannter Modifikationen von  $M_{1.5}PO_4$  für die in den Systemen  $Li_xM_{1.5-x/2}PO_4$  vorgefundenen Phasen von großer Bedeutung sind. Die untersuchten Systeme werden daher in Kapitel 4.6 miteinander verglichen und die Abhängigkeit der Dotierbarkeit der Li-Lage mit M-Kationen in  $LiMPO_4$  von der Art des

#### *4 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-PHOSPHATE*

Übergangsmetalls M analysiert. Um das Kapitel für den Leser so verständlich wie möglich aufzubauen, werden die Systeme dabei in der Reihenfolge M = Ni, Co, Fe, Mn besprochen.

An dieser Stelle möchte ich explizit darauf hinweisen, dass eine Dotierung gemäß  $\text{Li}_x\text{M}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ , die in dieser Arbeit sowohl für die Phosphate als auch für die Vanadate intensiv untersucht wurde, nicht mit der Interkalations-/Deinterkalationsreaktion gemäß  $\text{Li}_x\text{MPO}_4$ , welche den eigentlich stattfindenden Prozess während des Ladens/Entladens der Batterie darstellt, verwechselt werden sollte. Die Interkalations-/Deinterkalationsreaktion  $\text{Li}_x\text{MPO}_4$  wurde in dieser Arbeit mit experimentellen Methoden nicht untersucht sondern lediglich in Kapitel 6.3, Seite 204, mittels quantenmechanischer Berechnung der beobachtbaren Zellspannungen beschrieben.

## 4.2 Das System $\text{LiNiPO}_4 - \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 (= \text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{PO}_4)$

### 4.2.1 $\text{Ni}_{1.5}\text{PO}_4$ – Struktur und Eigenschaften

$\text{Ni}_{1.5}\text{PO}_4$  kristallisiert in einer Struktur, die sich von der Olivin-Struktur ableiten lässt [100]. Werden in  $\text{LiNiPO}_4$  auf geordnete Weise die  $\text{Li}^+$ -Kationen durch die halbe Menge an  $\text{Ni}^{2+}$ -Kationen ersetzt, so fallen ausgehend von  $Pnma$  einige Symmetrioperationen weg und man gelangt durch einen t2-Übergang in die Raumgruppe  $P112_1/a$  (kurz  $P2_1/a$ ). Durch Permutation der Achsenwahl kann die Struktur daher auch in der Raumgruppe  $P12_1/c1$  aufgestellt werden, was die üblichere Raumgruppen-Angabe für die Struktur in der Literatur darstellt. Aufgrund der Analogie zur Olivin-Struktur soll hier jedoch die Beschreibung in den Raumgruppen  $Pnma$  und  $P112_1/a$  erfolgen. Da im Laufe von Kapitel 4 diverse unterschiedliche Strukturen in der Raumgruppe  $P2_1/c$  vorkommen werden, soll dies dem Leser ermöglichen die Olivin-Ähnlichkeit anhand der angegebenen Raumgruppe direkt zu identifizieren.

Durch die Symmetrierniedrigung bleiben die Achsen in  $P2_1/a$  in ihrer Orientierung prinzipiell erhalten; die Achslängen betragen  $a = 10.084 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.814 \text{ \AA}$  und  $c = 4.689 \text{ \AA}$  [100]. Der monokline Winkel weicht mit  $\gamma = 91.16^\circ$  [100] nur sehr geringfügig vom rechten Winkel der orthorhombischen Zelle ab. Die Li-Lage des Olivin Typs  $\text{LiMPO}_4$  (4a in  $Pnma$ ) spaltet dabei in zwei zweizählige Lagen (2a und 2b in  $P2_1/a$ ) auf, von welcher in  $\text{Ni}_{1.5}\text{PO}_4$  nur die Lage 2a von  $\text{Ni}^{2+}$ -Kationen besetzt wird. Die Ausordnung der Li-Kationen findet entlang der Kanäle kantenverknüpfter Oktaeder entlang der b-Achse in der Art und Weise statt, dass jedes zweite Oktaeder besetzt wird. Dabei sitzen die  $\text{Ni}^{2+}$ -Atome und Lücken auf gleicher Höhe entlang der b-Achse (Abbildung 10). Weiterhin kommt es zu einer Aufspaltung der 8-zähligen Sauerstoff-Lage in zwei 4-zählige Lagen



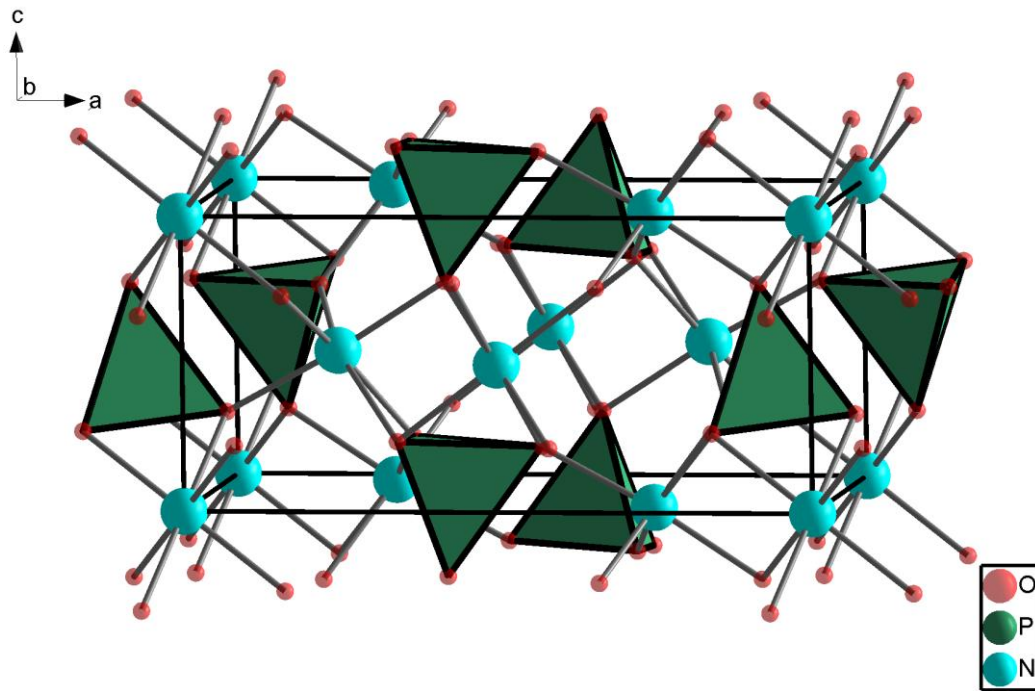


Abbildung 10. Die Struktur von  $\text{Ni}_{1.5}\text{PO}_4$  (RG  $P2_1/a$ ) mit Blick entlang der b-Achse.

Die Stapelfolgenotation der Verbindung ist in Stapelfolge 2 angegeben. Auch diese Struktur kann von einer hexagonal dichtesten Packung der Sauerstoffatome abgeleitet werden.



Stapelfolge 2.  $\text{Ni}_{1.5}\text{PO}_4$  (Raumgruppe  $P2_1/a$ ) entlang der c-Achse.

#### 4.2.2 Über $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ im Bereich $0 \leq x \leq 1$

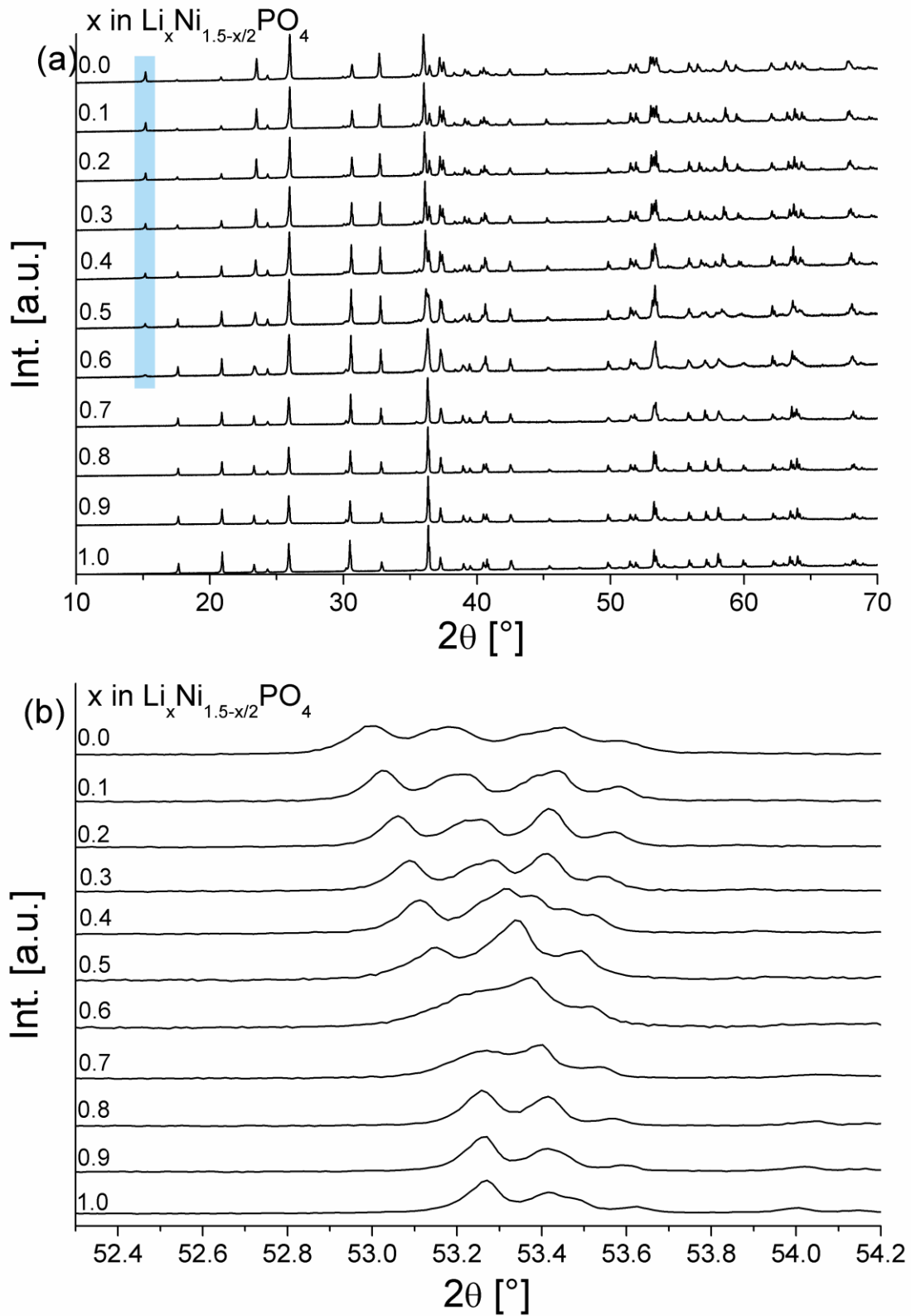
Wird die Synthese von Mischkristallen der Zusammensetzung  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  ausgehend von stöchiometrischen Mengen an  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  und  $\text{NiO}$  (bzw. alternativ stöchiometrischer Mengen an  $\text{LiNiPO}_4$  und  $\text{Ni}_{1.5}\text{PO}_4$  für  $x \neq 0, 1$ ) an Luft durchgeführt, so werden für alle  $x$  im Bereich von 0 bis 1 einphasige Materialien erhalten. Weiteres Aufheizen der Proben führt zu keiner signifikanten Änderung der verfeinerten Gitterparameter oder Zusammensetzungen.

Eine Übersicht der aufgenommenen Diffraktogramme ist in Abbildung 11a gezeigt. Für  $x \leq 0.6$  ist das Auftreten von Überstrukturreflexen im Vergleich zum orthorhombischen Olivin-Typ (blaue Markierung) zu erkennen. Zusätzlich spalten viele Reflexe auf. Alle Diffraktogramme mit  $x \leq 0.6$  lassen sich in der Raumgruppe  $P2_1/a$  isotyp zu  $\text{Ni}_{1.5}\text{PO}_4$  verfeinern. Für  $1 \geq x > 0.7$  sind die Reflexe deutlich schärfer und es kann zur Beschreibung des Beugungsbildes die höher symmetrische Struktur des  $\text{LiNiPO}_4$ -Typs mit Raumgruppe  $Pnma$  verwendet werden. Eine Übersicht der verfeinerten Werte für Gitterparameter sowie  $x$

ist in Tabelle 2 gegeben, die Verfeinerungen der Diffraktogramme der Phasen  $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{1.10}\text{PO}_4$  und  $\text{Li}_{0.4}\text{Ni}_{1.30}\text{PO}_4$  sind in Abbildung 12 und in Abbildung 13 gezeigt. Im Bereich  $0.5 \leq x \leq 0.7$  sind die Standardabweichungen der verfeinerten Gitterparameter deutlich höher als für alle anderen Verfeinerungen. Auch die Intensitäten der Reflexe können nicht optimal angepasst werden, zudem ist eine nichteinheitliche Verbreiterung der Reflexe zu beobachten. So fällt z. B. auf, dass bei  $x = 0.6$  der entstehende Überstrukturefflex bei  $\sim 15^\circ 2\theta$  deutlich zu schmal verfeinert wird. Es bleibt an dieser Stelle darauf hinzuweisen, dass eine Beschreibung der Diffraktogramme der Proben  $0.5 \leq x \leq 0.7$  als zweiphasige Mischung kein adäquates Modell ist. An der in Abbildung 11b gezeigten Reflexgruppe bei  $53^\circ 2\theta$  ist bereits optisch zu erkennen, dass sich das Reflexmuster nicht als Linearkombination der Diffraktogramme zweier Phasen mit je kleinerem und größerem  $x$  beschreiben lässt. Stattdessen ist zu erkennen, dass die Reflexaufspaltung mit abnehmendem  $x$  immer stärker wird. Es handelt sich demnach um einphasige Verbindungen und nicht um mehrphasige; die Mischkristallbildung ist lückenlos möglich. Die größere Standardabweichung resultiert somit aus der Tatsache, dass die Reflexe stark überlappen und schlechter zu definieren sind. Der Übergang von orthorhombisch nach monoklin liegt eher darin begründet, dass die Ausordnung der Ni-Kationen erst dann erfolgt, wenn diese in genügend hoher Konzentration in der Verbindung enthalten sind, um sich gegenseitig „spüren“ zu können. Dieser Fall scheint erst bei  $x \sim 0.6$  einzutreten, so dass dann die Ausordnung erfolgen kann. Da im Bereich  $0.5 - 0.6$  die Ordnung vermutlich einen noch recht geringen langreichweitigen Charakter besitzt, erklärt dies möglicherweise auch, warum die Intensitäten dieser Beugungsbilder nicht optimal angepasst werden können.

**Tabelle 2. Verfeinerte Gitterparameter und Zusammensetzungen der untersuchten Verbindungen im System  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ . Die Werte für  $x$  wurden aus den Besetzungsgraden an Ni auf der Li-Lage berechnet.**

x in						
$\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$	RG	a [Å]	b [Å]	c [Å]	$\gamma$ [°]	$x_{\text{verfeinert}}$
1	<i>Pnma</i>	10.0419(3)	5.8602(2)	4.6817(2)	90	1
0.9	<i>Pnma</i>	10.0467(3)	5.8564(2)	4.6828(2)	90	0.89(1)
0.8	<i>Pnma</i>	10.0544(3)	5.8525(2)	4.6841(2)	90	0.80(1)
0.7	<i>Pnma</i>	10.0617(8)	5.8487(4)	4.6854(4)	90	0.72(2)
0.6	<i>P2<sub>1</sub>/a</i>	10.0686(12)	5.8475(8)	4.6876(8)	90.273(8)	0.62(2)
0.5	<i>P2<sub>1</sub>/a</i>	10.0756(8)	5.8429(4)	4.6892(4)	90.487(4)	0.52(2)
0.4	<i>P2<sub>1</sub>/a</i>	10.0824(4)	5.8401(2)	4.6909(2)	90.656(2)	0.40(1)
0.3	<i>P2<sub>1</sub>/a</i>	10.0889(3)	5.8370(2)	4.6923(2)	90.783(2)	0.30(1)
0.2	<i>P2<sub>1</sub>/a</i>	10.0957(2)	5.8341(2)	4.6942(2)	90.902(2)	0.19(1)
0.1	<i>P2<sub>1</sub>/a</i>	10.1019(3)	5.8312(2)	4.6958(2)	91.016(2)	0.09(1)
0	<i>P2<sub>1</sub>/a</i>	10.1062(4)	5.8307(2)	4.6963(2)	91.106(2)	0

Abbildung 11. Aufgenommene Diffraktogramme der Syntheseansätze zu  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ .

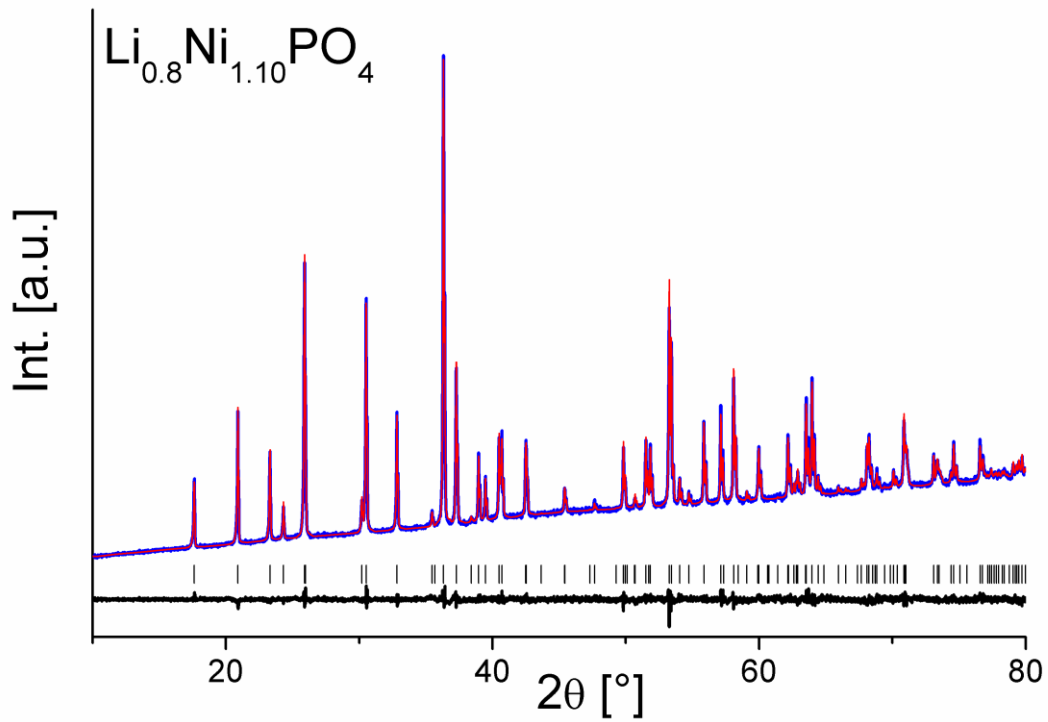


Abbildung 12. Rietveld-Analyse des Diffraktogramms von  $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{1.10}\text{PO}_4$ . Die Verfeinerung wurde in der Raumgruppe  $Pnma$  durchgeführt. Gemessene Kurve (blau), verfeinerte Kurve (rot), Differenz-Kurve (schwarz).

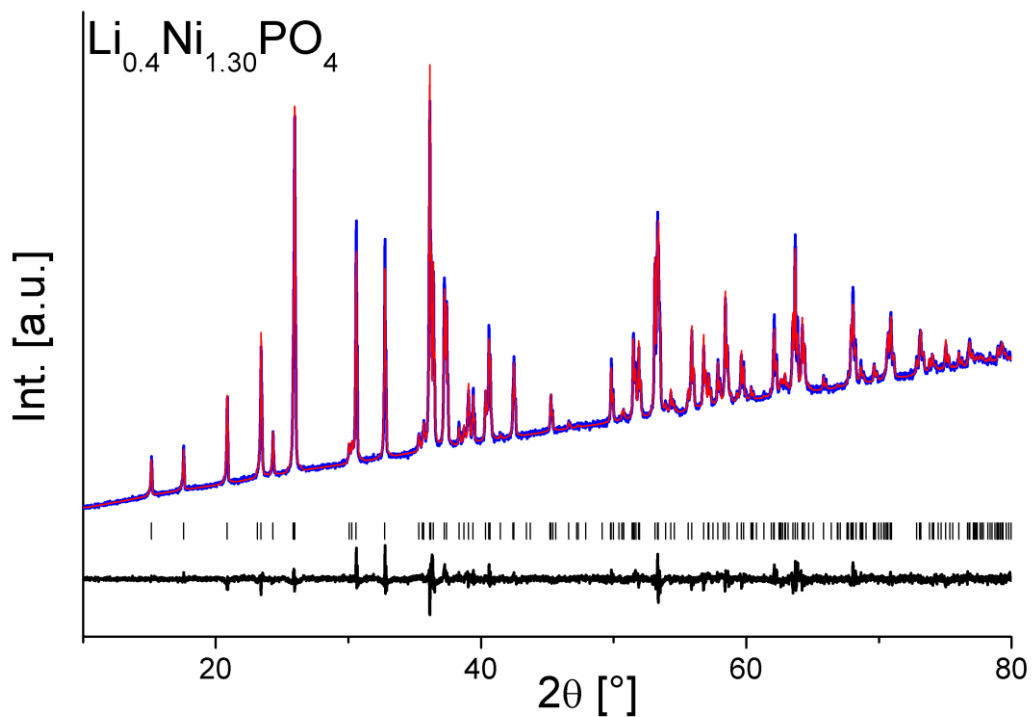


Abbildung 13. Rietveld-Analyse des Diffraktogramms von  $\text{Li}_{0.4}\text{Ni}_{1.30}\text{PO}_4$ . Die Verfeinerung wurde in der Raumgruppe  $P2_1/a$  durchgeführt. Gemessene Kurve (blau), verfeinerte Kurve (rot), Differenz-Kurve (schwarz).

#### 4 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-PHOSPHATE

Die verfeinerten Gitterparameter, x-Werte und mittleren Metall-Sauerstoff-Abstände sind in Abbildung 14 a-h aufgetragen. Für  $1 \geq x \geq 0.7$  sind die auf die Li-Lage in  $\text{LiNiPO}_4$  „eindotierten“ Ni-Ionen statistisch auf der in *Pnma* vierzähligen Li-Lage 4a verteilt. Mit Einsetzen der monoklinen Verzerrung für  $x \leq 0.6$  wird beobachtet, dass nur die nach Aufspaltung entstehende Lage 2a von Ni besetzt wird, 2b bleibt durch Ni unbesetzt. Eine detaillierte Aussage über die Verteilung der Li-Kationen sowie der entstehenden Leerstellen kann aus Röntgendaten nicht getroffen werden. Jedoch bieten theoretische Berechnungen (siehe Kapitel 4.2.3, Seite 50) die Möglichkeit, Voraussagen über die Verteilung dieser Spezies zu treffen und ergeben, dass die entstehenden Leerstellen bevorzugt in einem an das eindotierte Ni angrenzenden Oktaeder entlang b lokalisiert sind. Dies wurde für die Verfeinerung berücksichtigt und Constraints wurden so gesetzt, dass nur ein Parameter für die Besetzung der 2a/2b-Lage existiert und die Zusammensetzung der Phase einer Summenformel  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  folgt. Dass mithilfe dieses Constraints die Zusammensetzung der Verbindung via Rietveld-Analyse sehr genau bestimmt werden kann, kann aus Abbildung 14f und Tabelle 2 entnommen werden.

Betrachtet man die Abhängigkeit der Gitterparameter und des Zellvolumens in Abbildung 14 a-d, so fällt auf, dass die Gitterparameter a und c sowie das Zellvolumen mit abnehmendem x (steigendem Gehalt an Ni) zunehmen. Die Zunahme des Zellvolumens kann durch einfache Betrachtung der Ionenradien nicht verstanden werden, da  $\text{Ni}^{2+}$  laut Shannon um ca. 0.04 Å kleiner als  $\text{Li}^+$  ist. Jedoch kommt es möglicherweise durch die Einbringung der Ni-Kationen auf die Li-Lage in  $\text{LiNiPO}_4$  zu verstärkten Kationenrepulsionen (die Ladung geht im Coulomb-Term quadratisch ein) und dadurch bedingt zu einem Aufweiten des Gitters. Dieses prinzipielle Verhalten wird auch für das System  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  gefunden (siehe Kapitel 5.4, Seite 182). Der Gitterparameter b widersetzt sich diesem allgemeinen Trend; die Länge der b-Achse sinkt mit sinkendem x. Da sich der Austausch von  $\text{Li}^+$  gegen die halbe Menge an  $\text{Ni}^{2+}$  in  $\text{LiNiPO}_4$  ausschließlich in den Kanälen kantenverknüpfter Li-Oktaeder entlang der b-Achse abspielt, soll dieser Strukturausschnitt zum Verständnis des abweichenden Verhaltens der b-Achse im Folgenden näher diskutiert und analysiert werden.

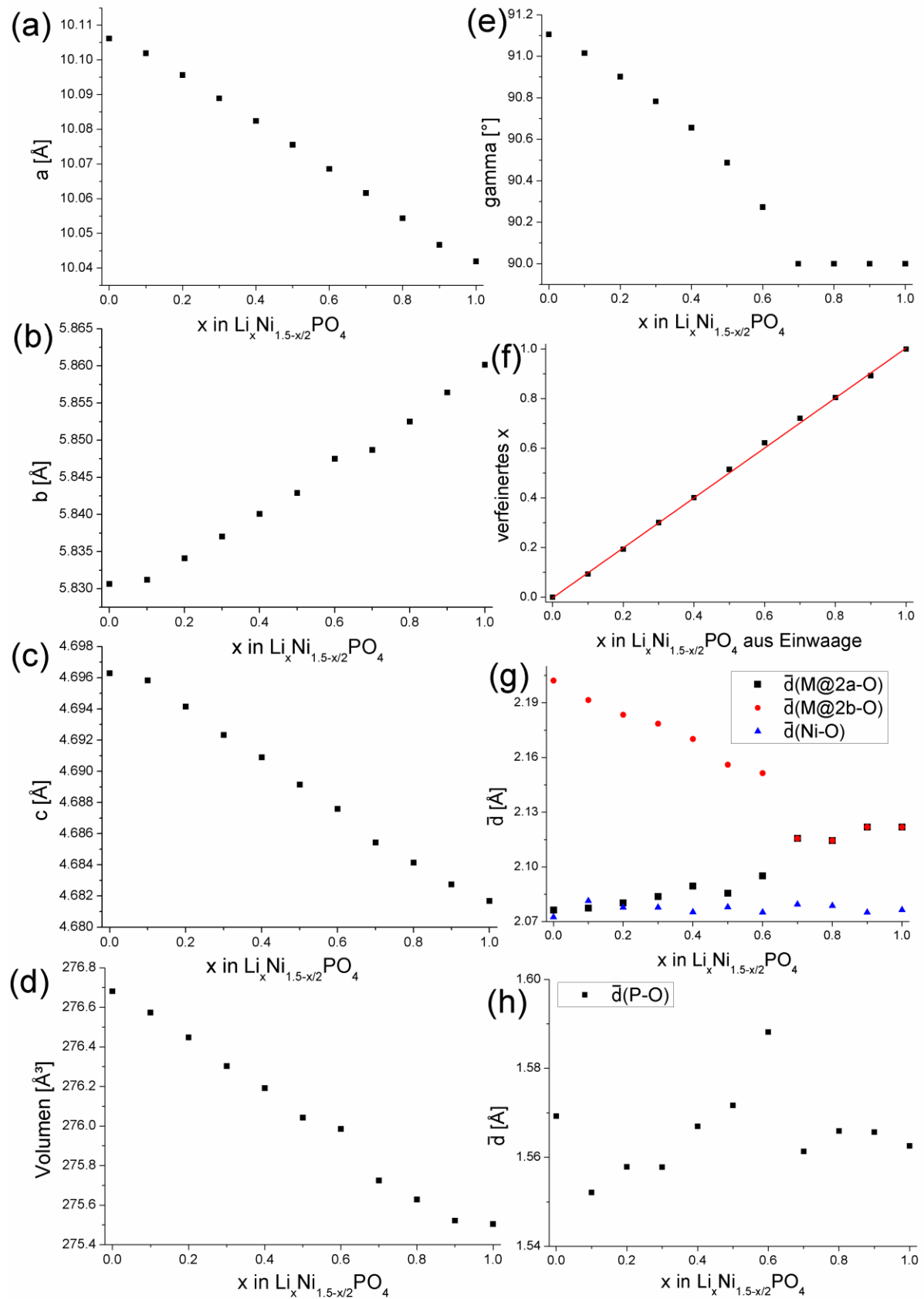


Abbildung 14. Verfeinerte Werte für die Phasen des Systems  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ . Für  $0.7 \leq x \leq 1.0$  wurde die Struktur in  $Pnma$  verfeinert, für alle anderen Phasen in  $P2_1/a$ .

#### 4 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-PHOSPHATE

Als Modell zum Verständnis dieses Verhaltens (gezeigt für 2 angrenzende Zellen entlang  $b$  in Abbildung 15) sollen zwei Grenzfälle untersucht werden:

- Eine Kette aus einfach geladenen Kationen im Abstand  $d_0$  (die  $\text{LiNiPO}_4$ -Situation)
- Eine Kette aus zweifach geladenen Kationen im doppelten Abstand  $2d_0$  (die  $\text{Ni}_{1.5}\text{PO}_4$ -Situation)

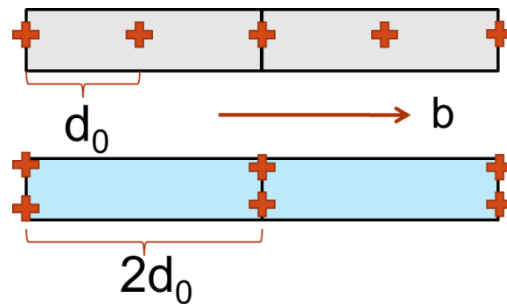


Abbildung 15. Die Kette einfach geladener Kationen im Abstand  $d_0$  (grau, Situation  $\text{LiNiPO}_4$ ) im Vergleich zur Situation zweifach geladener Kationen im doppelten Abstand  $2d_0$  (blau, Situation  $\text{Ni}_{1.5}\text{PO}_4$ ).

Der Term für die Coulombabstoßung lautet

$$\frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot D}$$

Hierbei müssen alle im Kanal resultierenden Kation-Kation-Wechselwirkungen aufsummiert werden. Für  $\text{Ni}_{1.5}\text{PO}_4$  ergeben sich die Ladungen zu  $Z_1 = Z_2 = +2$ , für  $\text{LiNiPO}_4$  gilt  $Z_1 = Z_2 = +1$ .  $D$  ist der Abstand der Kationen zueinander ( $2d_0$  bzw.  $d_0$ ).

Für zwei angrenzende Zellen können die resultierenden Kationen-Wechselwirkungen abgezählt und wie folgt zusammengefasst werden:

- $\text{LiNiPO}_4$ -Situation: 4  $\text{Li}^+$ - $\text{Li}^+$ -Wechselwirkungen im Abstand  $1d_0$ , 3  $\text{Li}^+$ - $\text{Li}^+$ -Wechselwirkungen im Abstand  $2d_0$ , 2  $\text{Li}^+$ - $\text{Li}^+$ -Wechselwirkungen im Abstand  $3d_0$ , 1  $\text{Li}^+$ - $\text{Li}^+$ -Wechselwirkung im Abstand  $4d_0$ .
- $\text{Ni}_{1.5}\text{PO}_4$ -Situation: 2  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Ni}^{2+}$ -Wechselwirkungen im Abstand  $2d_0$ , eine  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Ni}^{2+}$ -Wechselwirkung im Abstand  $4d_0$ .

Für einen realen Kristall gibt es jedoch nicht nur 2 aneinander angrenzende Zellen sondern eine deutlich größere Zahl. Für  $n$  Zellen ergeben sich für die beiden Systeme folgende Wechselwirkungen:

- $\text{LiNiPO}_4$ -Situation:  $2n$   $\text{Li}^+$ - $\text{Li}^+$ -Wechselwirkungen im Abstand  $1d_0$ ,  $2n-1$   $\text{Li}^+$ - $\text{Li}^+$ -Wechselwirkungen im Abstand  $2d_0$ , ..., 2  $\text{Li}^+$ - $\text{Li}^+$ -Wechselwirkungen im

Abstand  $(2n-1) \cdot d_0$ , 1  $\text{Li}^+$ - $\text{Li}^+$ -Wechselwirkung im Abstand  $2n \cdot d_0$ . Die resultierenden

Coulomb-Wechselwirkungen lassen sich als  $\frac{1 \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot d_0} \cdot \sum_{i=1}^{2n} i \cdot \frac{1}{2n+1-i}$  berechnen.

- $\text{Ni}_{1.5}\text{PO}_4$ -Situation:  $n$   $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Ni}^{2+}$ -Wechselwirkungen im Abstand  $2d_0$ ,  $n-1$   $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Ni}^{2+}$ -Wechselwirkungen im Abstand  $4d_0$ , ...,  $2$   $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Ni}^{2+}$ -Wechselwirkungen im Abstand  $(n-1) \cdot 2d_0$ , 1  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Ni}^{2+}$ -Wechselwirkung im Abstand  $n \cdot 2d_0$ . Die resultierenden

Coulomb-Wechselwirkungen lassen sich als  $\frac{4 \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot 2d_0} \cdot \sum_{i=1}^n i \cdot \frac{1}{n+1-i}$  berechnen.

Möchte man den energetischen Unterschied der Coulomb-Abstoßung in  $\text{LiNiPO}_4$  mit der in  $\text{Ni}_{1.5}\text{PO}_4$  pro mol  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  bestimmen, so ergibt sich diese Energie als Differenz der beiden Systeme

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left[ \left( 2 \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{n} \cdot N_A \right) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot d_0} \cdot \left( \sum_{i=1}^{2n} i \cdot \frac{1}{2n+1-i} - \sum_{i=1}^n 2i \cdot \frac{1}{n+1-i} \right) \right]$$

wobei die in der ersten Klammer angegebenen Faktoren berücksichtigen, dass es pro Zelle 2 Kanäle und 4 Formeleinheiten  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  gibt und  $n$  Zellen für die Berechnung verwendet wurden. Es wurde weiterhin von einem Kristallit unendlich großer Ausdehnung ( $n \rightarrow \infty$ ) ausgegangen. Werden die konstanten Faktoren aus der Gleichung ausgeklammert, so erhält man

$$\frac{e^2 \cdot N_A}{8\pi\epsilon_0 \cdot d_0} \lim_{n \rightarrow \infty} \left[ \frac{1}{n} \cdot \left( \sum_{i=1}^{2n} i \cdot \frac{1}{2n+1-i} - \sum_{i=1}^n 2i \cdot \frac{1}{n+1-i} \right) \right] = \frac{e^2 \cdot N_A}{8\pi\epsilon_0 \cdot d_0} \cdot 2 \ln 2.$$

Der Faktor  $2 \ln 2$  ist dabei der gleiche Wert, der für eine alternierende Kette aus  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  Ionen erhalten wird. Bei Einsetzen der halben Länge der b-Achse für  $d_0$  ergibt sich als grobe Abschätzung, dass für  $\text{LiNiPO}_4$  die Coulombabstoßung der Kationen entlang des Kanals um ca. 330 kJ/mol höher ist als für  $\text{Ni}_{1.5}\text{PO}_4$ . Dieser energetische Beitrag wird zwar durch andere Anion-Kation-Wechselwirkungen gemindert, jedoch lässt sich erkennen, dass die Kette aus einfach geladenen Kationen prinzipiell energetisch ungünstiger ist und diese ungünstige Situation durch Vergrößerung von  $d_0$  (Vergrößerung der b-Achse) kompensiert werden kann. Das oben vorgestellte Modell kann daher zur Erklärung des anisotropen Verhaltens der Achsenlängenänderung im System  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  dienen.

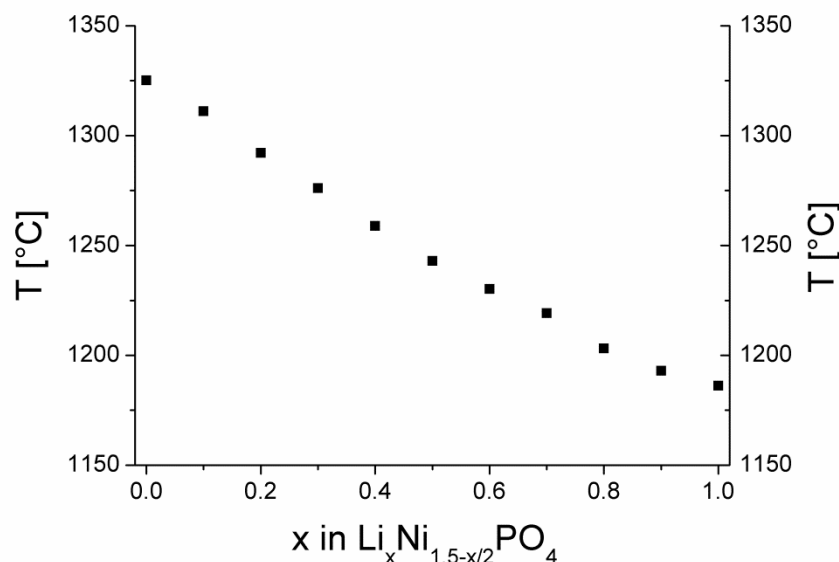
Weiterhin stellt sich die Frage, warum ein Symmetrieabbau von orthorhombisch nach monoklin überhaupt stattfindet. Wie bereits erwähnt, spüren sich die  $\text{Ni}^{2+}$ -Kationen auf der Li-Lage für große  $x$ -Werte (kleine Dotierungsgrade an Ni ausgehend von  $\text{LiNiPO}_4$ ) quasi nicht, weil sie in der Struktur zu verdünnt vorliegen. Aufgrund dieser hohen Verdünnung kann keine



#### 4 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-PHOSPHATE

Ausordnung stattfinden und man findet das System in der höhersymmetrischen Raumgruppe *Pnma* bis zu einem x-Wert von ca. 0.7 vorliegen. Für kleine x-Werte (höhere Ni-Gehalte) wird das Auftreten von Ni<sup>2+</sup>-Ni<sup>2+</sup>-Interaktionen immer wahrscheinlicher. Da die Li<sup>+</sup>-Position für Ni<sup>2+</sup>-Kationen geringfügig zu groß ist, kann durch die Verzerrung ins Monokline der mittlere M-O-Abstand für die Position 2a für Ni optimiert werden. Im Zuge dieser Verzerrung wird jedoch der mittlere M-O-Abstand der Position 2b gleichzeitig größer, was für die weicheren Li<sup>+</sup>-Kationen und Leerstellen tolerierbar bzw. aufgrund der Anionen-Abstoßung günstig zu sein scheint (siehe Abbildung 14g, Seite 46). Diese monokline Verzerrung benötigt zudem die Ausordnung der Ni-Atome zwischen den Kanälen und nicht bloß eine lokale Verzerrung, was abermals verdeutlicht, warum sie, obwohl energetisch günstig, bei hohen x-Werten nicht auftritt. Der mittlere M-O-Abstand für die Ni<sup>2+</sup>-Kationen auf 4c (*P2<sub>1</sub>/a*) bleibt im Rahmen der Standardabweichung konstant und stimmt sehr gut mit der Summe der Ionenradien [55] überein. Ebenso konstant, bei Vernachlässigung des Ausreißers für x = 0.6, bleibt der mittlere P-O-Abstand, siehe Abbildung 14h.

In Abbildung 16 sind die Onset-Temperaturen des Kristallisationspeaks aus DTA-Messungen der Proben aufgetragen. Alle Verbindungen sind kongruent schmelzend und der Schmelzpunkt ist umso kleiner, je lithiumreicher die Verbindungen sind.



**Abbildung 16. Kristallisationstemperaturen (Onset-Temperaturen) der kongruent schmelzenden Verbindungen  $\text{Li}_x \text{Ni}_{1.5-x/2} \text{PO}_4$ , bestimmt aus DTA-Messungen.**

$\text{LiNiPO}_4$  ist als eine Art Lehrbuchbeispiel dafür anzusehen, dass Dotierung der Olivine  $\text{LiMPO}_4$  mit  $\text{M}^{2+}$ -Kationen auf der Li-Lage prinzipiell möglich ist. Der Einwand, dass die Dotierung der Li-Lage mit diesen Kationen ungünstig sei, weil diese bevorzugt auf die M-Lage eindotieren [60, 61], lässt gänzlich außer Acht, dass durch geeignete Einstellung der

Zusammensetzung quasi ein Dotierzwang auferlegt werden kann, so dass die Reaktion dann als Alternative zur Dotierung nur die Bildung einer Nebenphase zulässt. Dies wird jedoch für  $\text{LiNiPO}_4$  nicht beobachtet und insbesondere die verfeinerten Ni-Gehalte auf den Li-Positionen, welche aufgrund des hohen Streukontrastes der beiden Ionensorten sehr gut bestimmt werden können, machen deutlich, dass das Einbringen von M-Kationen auf der Li-Lage unter gleichzeitiger Bildung von Leerstellen möglich ist und stattfinden kann. Die Zellvolumina von  $\text{LiNiPO}_4$  und  $\text{Ni}_{1.5}\text{PO}_4$  sind sehr ähnlich (nur ca. 0.3 % Unterschied). Dies begünstigt sicherlich die Bildung des lückenlosen Mischkristallsystems, da die Struktur nur geringe Verzerrungen im Zuge der Mischkristallbildung erleidet. Dies kann daher unter geringem energetischem Aufwand erfolgen und der konfigurationsentropische Beitrag kann diese energetischen Kosten vermutlich gut kompensieren. Die hier beschriebenen Untersuchungen machen weiterhin deutlich, dass für die Sicherstellung der Vermeidung einer Blockierung der Li-Kanäle [3] (Erniedrigung der Leitfähigkeit entlang der b-Achse mit höchster ionischer Leitfähigkeit) die Stöchiometrie der Synthese sehr genau eingehalten werden sollte. Daraus ergibt sich, dass es bei der Verwendung von Fällungsreaktionen für die Synthese ein hohes Maß an Kontrolle der Zusammensetzung des Produktes bedarf.

#### 4.2.3 Quantenmechanische Berechnungen zu $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$

Röntgendiffraktometrische Untersuchungen lassen die Unterscheidung von Leerstellen und  $\text{Li}^+$ -Kationen nicht zu, weil in einer Umgebung aus starken Streuern (wie Ni, P und O)  $\text{Li}^+$  praktisch keinen Beitrag zur Gesamtstreuintensität leistet. Im Zuge eines Austausches von 2  $\text{Li}^+$  gegen ein  $\text{Ni}^{2+}$  in  $\text{LiNiPO}_4$  sind prinzipiell mehrere Anordnungen denkbar. Betrachtet man das Material  $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{1.25}\text{PO}_4$ , bei dem die Hälfte der Li-Ionen gegen entsprechende Ladungsäquivalente an  $\text{Ni}^{2+}$  ausgetauscht wurden, so befinden sich in einer Olivin-Elementarzelle auf der Li-Lage durchschnittlich 2  $\text{Li}^+$ -Kationen und ein  $\text{Ni}^{2+}$ -Kation. Die Verteilung dieser Ionen auf beliebige Art und Weise auf die Plätze resultiert in einem Symmetrieabbau in die trikline Raumgruppe P1. Hierbei wurden die in Tabelle 3 angegebenen Lückenbesetzungen untersucht und die dort angegebenen Werte für die Energien und Zellvolumina bei VASP-Berechnungen nach vollständiger Strukturrelaxation erhalten. Hierbei ist zu erkennen, dass Setting 2, in welchem  $\text{Ni}^{2+}$ -Kationen und Leerstellen im gleichen Kanal in der Elementarzelle in Nachbaroktaedern lokalisiert sind, die geringste Energie besitzt. Demnach ist eine solche Konfiguration um ca. 0.7 eV pro auf der Li-Lage eindotiertem Ni-Kation (~ 65 kJ/mol) günstiger als eine alternative Verteilung (Setting 1 und Setting 3) der Kationen. Zusätzlich ermöglicht dies eine volumeneffizientere Anordnung der Ionen. Die Winkel der Zellen weichen weiterhin mit maximal  $1.1^\circ$  nur geringfügig von rechten Winkeln ab. Die Rechnung stellt nur eine grobe Näherung an die experimentell durchgeführte Dotierung der Li-Lage mit Ni-Kationen dar, da eine Ausordnung aller Ni-Atome in einem Kanal unter Symmetrieabbau prinzipiell unterschiedlich zu einer statistischen

#### 4 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-PHOSPHATE

Besetzung der 2a Position ist. Diese Näherung vermeidet jedoch die Verwendung rechenzeitintensiver Superzellen. In Simulationsrechnungen mittels des Born'schen Festkörpermodells (nicht quantenmechanisch) fanden Fisher et al. eine ähnliche Energie für die Separation von Defekt und Nickel auf den Lithiumlagen von 0.59 eV [60]. An dieser Stelle darf erwähnt werden, dass bei den in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen die Abbruchbedingung für die Energieänderung der Strukturoptimierung um eine Größenordnung kleiner ist, sodass die hier verglichenen Energiewerte eine genügend hohe Signifikanz besitzen.

Tabelle 3. Berechnete Energien und Zellvolumina für  $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{1.25}\text{PO}_4$  in trikliner Beschreibung.

Lage	Setting 1	Setting 2	Setting 3
<b>0, 0, 0</b> Kanal Kante	$\text{Li}^+$	$\text{Li}^+$	Leer
<b>0, <math>\frac{1}{2}</math>, 0</b> Kanal Kante	leer	$\text{Li}^+$	$\text{Li}^+$
<b><math>\frac{1}{2}</math>, 0, 0</b> Kanal Mitte	$\text{Li}^+$	leer	$\text{Li}^+$
<b><math>\frac{1}{2}</math>, <math>\frac{1}{2}</math>, 0</b> Kanal Mitte	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$
<b>Volumen [<math>\text{\AA}^3</math>]</b>	285.53	<b>282.63</b>	285.91
<b>Energie [eV]</b>	-173.036	<b>-173.716</b>	-173.041

#### 4.2.4 Synthese der Verbindungen im System $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$

Aufgrund der guten Stabilität der 2-wertigen Oxidationsstufe kann die Synthese der Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  problemlos an Luft erfolgen. Zur Darstellung der Verbindungen wurden stöchiometrische Mengen an  $\text{LiNiPO}_4$  und  $\text{Ni}_{1.5}\text{PO}_4$  verwendet, wobei letztere nach Kugelmahlen (Fritsch pulverisette 7, 1h, Stufe 7) stöchiometrischer Mengen an  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NiO}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  und zweimaligem Heizen bei  $950^\circ\text{C}$  für 60h mit intermediärem Homogenisieren in Pt-Gefäßen hergestellt wurden. Die Mischungen der Zusammensetzung  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  ( $0.1 \leq x \leq 0.9$ ,  $\Delta x = 0.1$ ) aus  $\text{LiNiPO}_4$  und  $\text{Ni}_{1.5}\text{PO}_4$  wurden dabei ebenfalls kugelmahlen und  $2x$  bei  $950^\circ\text{C}$  für 60h erhitzt, wobei zwischen erstem und zweitem Heizdurchgang praktisch kein Unterschied der Produktqualität zu erkennen ist und auch die Kugelmühle keinen strukturchemischen Einfluss im Vergleich zu mit Mörser und Pistill präparierten Proben auf die Produkte besitzt.

#### 4.2.5 Zusammenfassung des Systems $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$

Alle Verbindungen des Systems  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  lassen sich als einphasige, kongruent schmelzende Materialien herstellen. Für hohe Li-Gehalte (große x-Werte) werden die

Phasen in der orthorhombischen  $\text{LiNiPO}_4$ -Modifikation mit Raumgruppe  $Pnma$  erhalten, wobei ausgehend von  $\text{LiNiPO}_4$  eine statistische Verteilung der „eindotierten“  $\text{Ni}^{2+}$ -Kationen auf der Li-Lage erfolgt. Für kleinere x-Werte (höhere Ni-Gehalte) fangen die  $\text{Ni}^{2+}$ -Kationen an sich gegenseitig „zu spüren“ und es kommt zu einer Ausordnung der eindotierten  $\text{Ni}^{2+}$ -Kationen, verbunden mit einem Symmetrieabbau ins Monokline, wobei die Abweichung des monoklinen Winkels von  $90^\circ$  mit sinkendem x zunimmt und bei  $x = 0$  (Strukturtyp von  $\text{Ni}_{1.5}\text{PO}_4$ ,  $P2_1/a$ ) ihr Maximum erreicht. Das vom Gesamttrend abweichende Verhalten der b-Achse kann durch den Vergleich der beiden hypothetischen Modelle „einfach geladene Kationen in einfachem Abstand“ und „zweifach geladene Kationen in doppeltem Abstand“ qualitativ verstanden werden. Theoretische Rechnungen zeigen weiterhin, dass die entstehenden Leerstellen vermutlich in der Nähe der  $\text{Ni}^{2+}$ -Kationen lokalisiert sind, was um ca. 0.7 eV stabiler ist als eine alternative Anordnung. Da feste Lösungen zwischen  $\text{LiNiPO}_4$  und  $\text{Ni}_{1.5}\text{PO}_4$  im gesamten Zusammensetzungsbereich von x möglich sind, kann hier die Aussage, dass eine Dotierung der Li-Lage in  $\text{LiMPO}_4$  mit höhervalenten Kationen in der Olivin-Struktur nicht möglich sei [60, 61], deutlich widerlegt werden. Die Mischkristallbildung zwischen  $\text{LiNiPO}_4$  und  $\text{Ni}_{1.5}\text{PO}_4$ , als welche sich die Dotierung der Li-Lage mit  $\text{Ni}^{2+}$  in  $\text{LiNiPO}_4$  beschreiben lässt, wird dabei durch den geringen Volumenunterschied zwischen  $\text{LiNiPO}_4$  und  $\text{Ni}_{1.5}\text{PO}_4$  und die dadurch nur geringe notwendige Verzerrung ermöglicht.

### 4.3 Das System $\text{LiCoPO}_4 - \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 (= \text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{PO}_4)$

#### 4.3.1 $\text{Co}_{1.5}\text{PO}_4$ – Struktur und Eigenschaften

Die bei Normalbedingungen stabile Modifikation von  $\text{Co}_{1.5}\text{PO}_4$  (Abbildung 17) unterscheidet sich deutlich von der Olivin-analogen Struktur für  $\text{Ni}_{1.5}\text{PO}_4$  (Raumgruppe  $P2_1/a$ ). Das Material kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/c$ , besitzt jedoch deutlich andere Gitterparameter und Koordination der Co-Kationen als für die Olivin-analoge Modifikation vorgefunden wird. Die Gitterparameter betragen  $a = 5.063 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.361 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.788 \text{ \AA}$  und  $\beta = 121.00^\circ [101]$ .  $\text{Co}^{2+}$  besetzt 2 kristallographisch unterschiedliche Lagen: die  $\text{Co}^{2+}$ -Kationen auf 2a befinden sich in gestreckt oktaedrischer Koordination, diejenigen auf 4e werden von Sauerstoff stark verzerrt trigonal bipyramidal koordiniert (Abbildung 18). Die Struktur lässt sich von einer stark verzerrt hexagonal dichtesten Packung der Sauerstoffanionen ableiten, in der die Co- und P-Kationen abwechselnd Lücken zwischen den Schichten besetzen.

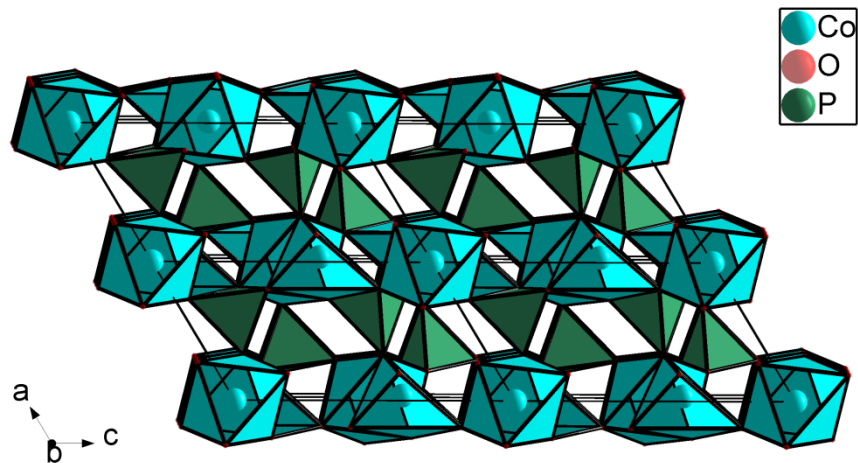


Abbildung 17. Struktur der bei Normalbedingungen stabilen Modifikation von  $\text{Co}_{1.5}\text{PO}_4$  ( $P2_1/c$ ).

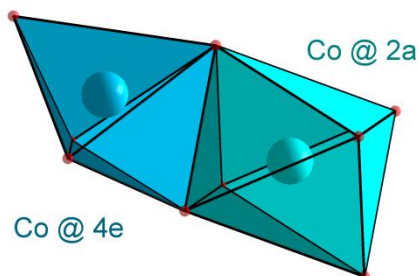
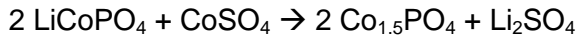


Abbildung 18. Strukturausschnitt: Koordination der  $\text{Co}^{2+}$ -Kationen in  $\text{Co}_{1.5}\text{PO}_4$  ( $P2_1/c$ ).

Weiterhin existiert von der Phase eine metastabile Modifikation, die zu der Olivin-analogen Modifikation von  $\text{Ni}_{1.5}\text{PO}_4$  mit Raumgruppe  $P2_1/a$  isotyp ist [102]. Diese kann durch eine Festkörper-Austauschreaktion gemäß



synthetisiert werden.

#### 4.3.2 Über $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ im Bereich $0.8 \leq x \leq 1.0$

$\text{LiCoPO}_4$  und  $\text{Co}_{1.5}\text{PO}_4$  können problemlos aus gängigen Precursoren hergestellt werden, wobei für  $\text{LiCoPO}_4$  teilweise geringe Spuren (~1 wt-%) von CoO oder anderer unbekannter Nebenphase(n) vorgefunden werden können (geringer Verlust von  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Durch Erhitzen stöchiometrischer Mengen dieser Verbindungen können alle Zusammensetzungen  $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  formal erhalten werden. Auf der Li-reichen Seite mit  $0.8 \leq x \leq 1.0$  kristallisieren alle Verbindungen in der zu  $\text{LiCoPO}_4$  isotypen Olivin-Struktur mit Raumgruppe  $Pnma$  (siehe Abbildung 19). Die Verfeinerung des Diffraktogramms der Substanz  $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{1.10}\text{PO}_4$  ist exemplarisch in Abbildung 20 gezeigt, Gitterparameter und verfeinerter x-Wert aller Verbindungen sind in Tabelle 4 aufgelistet.

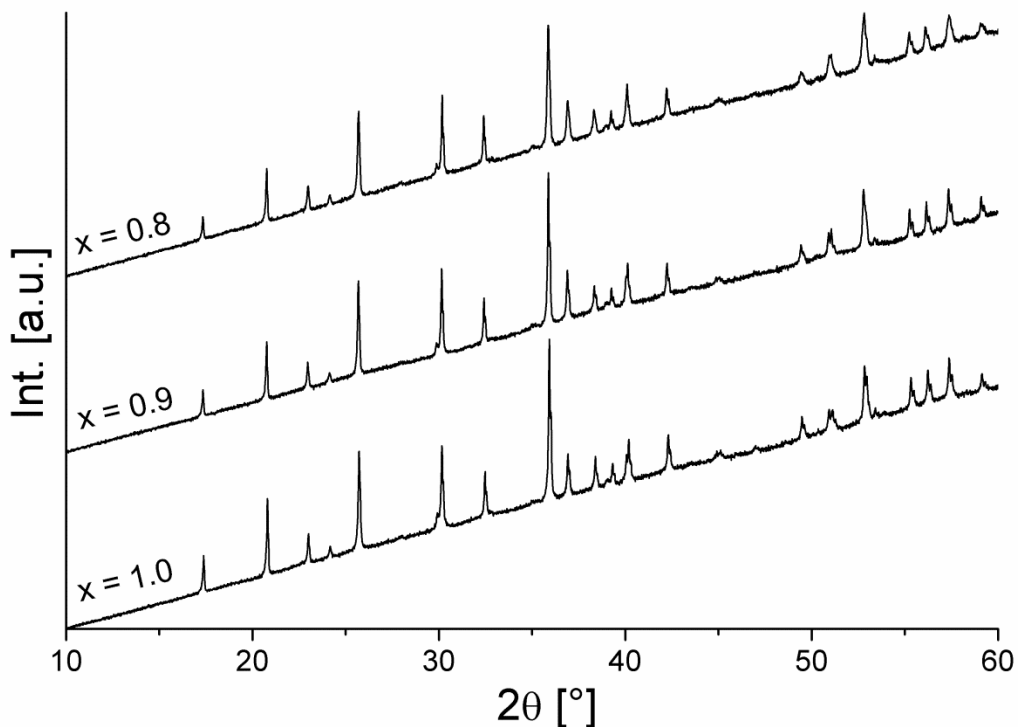


Abbildung 19. Diffraktogramme der Verbindungen  $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  mit  $x = 1, 0.9, 0.8$ .

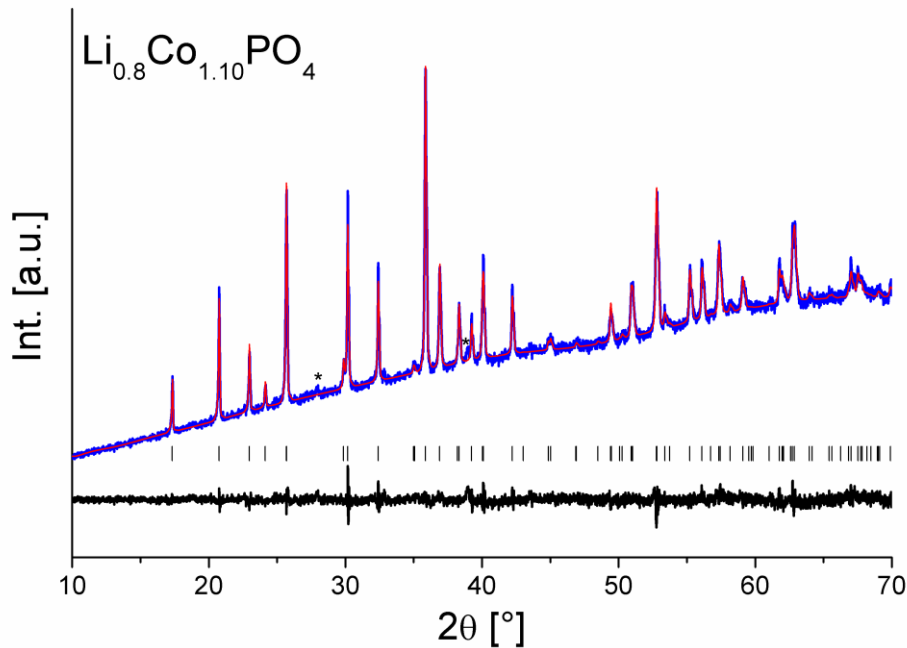


Abbildung 20. Rietveld-Analyse des Diffraktogramms von  $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{1.10}\text{PO}_4$ . Messung (blau), verfeinerte Kurve (rot), Differenzkurve (schwarz). Aufgrund der hohen, durch Co-verursachten Fluoreszenz wurden Messung und Verfeinerung zur besseren Darstellung um eine lineare Funktion korrigiert. Zwei Reflexe nicht identifizierter Nebenphase(n) sind mit einem \* markiert.

Tabelle 4. Verfeinerte Gitterparameter und Zusammensetzung der Verbindungen  $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  (RG *Pnma*).

$x_{\text{Einwaage}}$	a [Å]	b [Å]	c [Å]	$x_{\text{verfeinert}}$
1.0	10.2038(4)	5.9228(4)	4.7002(2)	1 (fix)
0.9	10.2157(8)	5.9217(4)	4.7053(4)	0.898(5)
0.8	10.2264(8)	5.9200(4)	4.7087(4)	0.810(5)

Im Zuge dieser Mischkristallbildung aus  $\text{LiCoPO}_4$  und  $\text{Co}_{1.5}\text{PO}_4$  wird beobachtet, wie auch für  $\text{LiNiPO}_4$  (siehe Kapitel 4.2.2, Seite 41), dass sich  $\text{Co}^{2+}$  in  $\text{LiCoPO}_4$  auf die Li-Lage 4a eindotieren lässt. Die in Tabelle 4 angegebenen verfeinerten Werte für x, welche sich aus der verfeinerten Besetzung der 4a-Lage mit Co ergeben (Constraints wurden so gesetzt, dass die Zusammensetzung der Phase einer Formel  $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  folgen kann und  $\text{Co}^{2+}$  im Zuge der Substitution die Li-Lage besetzt), stimmen sehr gut mit den aus der Einwaage zu erwartenden Werten überein.

Bei Auftragung der auf  $x = 1$  normierten Gitterparameter sowie des Zellvolumens gegen x lässt sich annähernd Végard'sches Verhalten der Parameter erkennen, wobei a, c und V mit sinkendem x zunehmen, b jedoch abnimmt. Dieses Verhalten wurde bereits für das System  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  und in Kapitel 4.2.2, Seite 41) ausführlich diskutiert und erklärt; die Diskussion ergibt sich daher für dieses System analog.

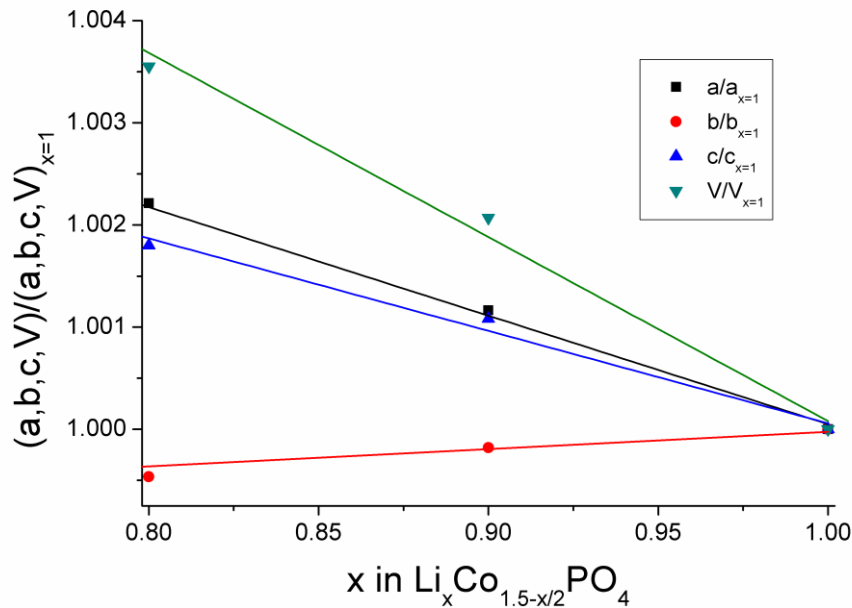


Abbildung 21. Abhängigkeit der auf  $x = 1$  normierten Gitterparameter der Olivin-Phasen  $\text{Li}_x \text{Co}_{1.5-x/2} \text{PO}_4$  von der Zusammensetzung  $x$ .

#### 4.3.3 Über $\text{Li}_x \text{Co}_{1.5-x/2} \text{PO}_4$ im Bereich $0.4 \leq x \leq 0.7$

Bei Untersuchung der Proben und Bestimmung der auftretenden Phasen im Zusammensetzungsbereich  $0.5 \leq x \leq 0.7$  wird zusätzlich zu  $\text{Li}_{0.8} \text{Co}_{1.10} \text{PO}_4$  eine weitere Olivin-Typ-Phase vorgefunden, die jedoch im Gegensatz zu  $\text{Li}_{0.8} \text{Co}_{1.10} \text{PO}_4$  eine monokline Verzerrung aufweist. Die Phase ist dabei der in [102] beschriebenen Olivin-analogen Modifikation von  $\text{Co}_{1.5} \text{PO}_4$  (RG  $P2_1/a$ ) sehr ähnlich. Diese kann insbesondere anhand des Überstrukturreflexes bei  $15^\circ 2\theta$  (siehe Abbildung 22) identifiziert werden. Der Anteil dieser Phase wird bei einer Zusammensetzung  $x = 0.4$  maximal (ca. 95 %). Bei dieser Gesamtzusammensetzung entstehen zusätzlich ca. 5 % der bei Normalbedingungen stabilen Modifikation von  $\text{Co}_{1.5} \text{PO}_4$  (bezüglich letzterer siehe Kapitel 4.3.4, Seite 59). Daher wurde die Struktur und Zusammensetzung der neu aufgetretenen monoklinen  $P2_1/a$  Phase anhand der Messung der Probe mit  $x_{\text{Einwaage}} = 0.4$  bestimmt (Verfeinerung gezeigt in Abbildung 23), für die  $\text{Co}_{1.5} \text{PO}_4$ -Typ-Phase wurde das aus Messung der Reinsubstanz bestimmte Struktur-, Realbau- und Gitterparametermodell verwendet und lediglich der Skalierungsfaktor verfeinert. Aufgrund der Analogie zum System  $\text{Li}_x \text{Ni}_{1-x/2} \text{PO}_4$  wurde davon ausgegangen, dass diese Phase ebenfalls einer Zusammensetzung  $\text{Li}_x \text{Co}_{1.5-x/2} \text{PO}_4$  folgt. Die Bestimmung der Struktur mittels Rietveld-Analyse ist nicht ideal. So sind die verfeinerten Phosphat-Tetraeder in einem Maße verzerrt, welches für dieses recht starre Polyanion nicht realistisch ist. Dennoch sind die mittleren M-O-Abstände sehr gut mit der Summe aus Shannon-Ionenradien ( $d(\text{Co-O}) = 2.12 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{P-O}) = 1.55 \text{ \AA}$  [55]) in Einklang zu bringen (siehe Tabelle 5). Der verfeinerte  $x$ -Wert von 0.47 ist weiterhin, betrachtet man sich die zusätzlich auftretenden Randphasen, schlüssig. So ergibt sich aus den verfeinerten Gewichtsanteilen



## 4 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-PHOSPHATE

und Zusammensetzungen ( $\text{Li}_{0.47}\text{Co}_{1.265}\text{PO}_4$  für den monoklinen Olivin-Typ) eine Gesamtzusammensetzung der Probe von  $\text{Li}_{0.44}\text{Co}_{1.28}\text{PO}_4$ , was genügend gut zur tatsächlichen Einwaage passt. Dies zeigt aber auch, dass die Zusammensetzung der monoklinen Olivin-analogen Verbindung in Wirklichkeit ein wenig lithiumärmer ist, was auch aus der Auftragung der bestimmten Phasenanteile im Bereich  $0 \leq x \leq 0.4$  deutlich wird (siehe Abbildung 25 in Kapitel 4.3.4), welche eine Zusammensetzung der Phase von  $\text{Li}_{0.42}\text{Co}_{1.29}\text{PO}_4$  andeutet. Der Bereich  $0.5 \leq x \leq 0.7$  eignet sich für eine solche Bestimmung deutlich schlechter, weil die Phasenanteile aufgrund der starken Reflexüberlagerung der beiden Olivin-Typ-Phasen nur recht ungenau bestimmt werden können (alle Reflexe des  $Pnma$ -Typs überlagern mit Reflexen des  $P2_1/a$ -Typs).

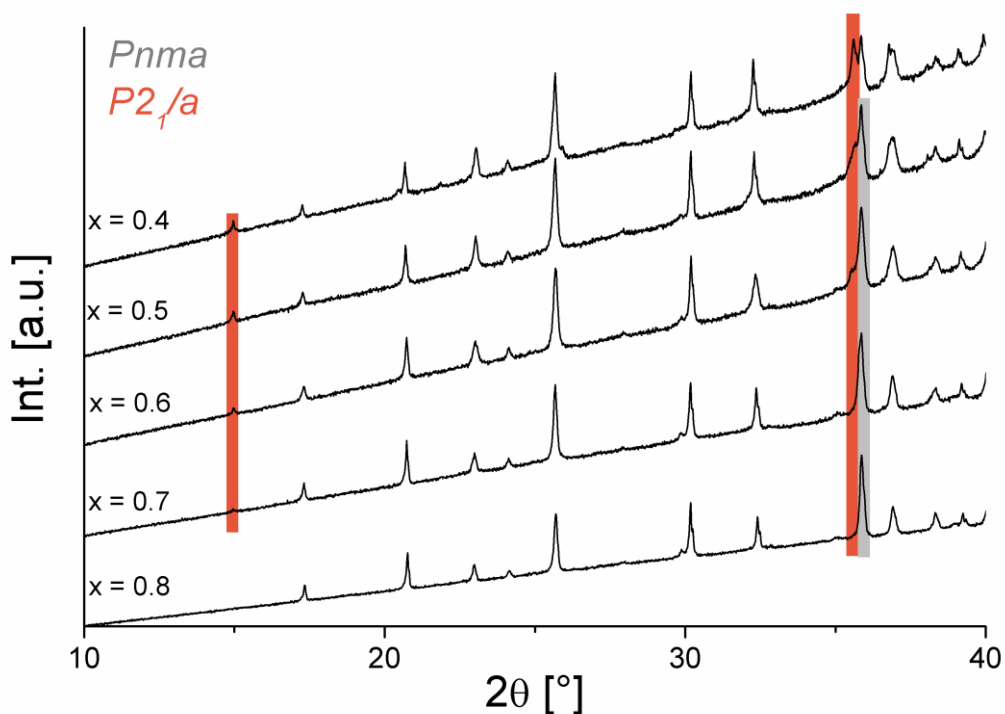


Abbildung 22. Diffraktogramme der Verbindungen  $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  ( $0.4 \leq x \leq 0.8$ ). Indikatorreflexe der sehr ähnlichen orthorhombischen ( $Pnma$ , grau) und monoklinen ( $P2_1/a$ , orange) wurden markiert. Der Reflex bei  $25.5^\circ$   $2\theta$  der Probe mit  $x = 0.4$  zeigt eine kleine Schulter zu höheren Winkeln, welche  $\text{Co}_{1.5}\text{PO}_4$  ( $P2_1/c$ ) zuzuordnen ist.

Vergleicht man die Gitterparameter und das Zellvolumen der Probe ( $V = 287.38 \text{ \AA}^3$ , Tabelle 5) mit der von Berthet et al. hergestellten Olivin-analogen Modifikation von  $\text{Co}_{1.5}\text{PO}_4$  ( $a = 10.334 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.920 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.750 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 91.07^\circ$ ,  $V = 290.54 \text{ \AA}^3$ ) [102], so kann festgestellt werden, dass diese ein deutlich kleineres Zellvolumen ( $\sim 1 \%$ ) bei prinzipiell ähnlichen, wenn auch merklich kleineren Gitterparametern besitzt. Auch der monokline Winkel der Zelle ist für  $\text{Co}_{1.5}\text{PO}_4$  größer, wie es in Analogie zum System  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  (siehe Kapitel 4.2.2, Seite 41) zu erwarten wäre. Da in diesem Fall die Li-Ionen in  $\text{LiCoPO}_4$  bei deutlich niedrigerer

Temperatur ausgetauscht wurden (exakte Temperatur wurde in der Veröffentlichung nicht genannt), ist es glaubhaft, dass so reines Olivin-analoges  $\text{Co}_{1.5}\text{PO}_4$  erhalten wurde. Diese metastabile Modifikation besitzt weiterhin eine bemerkenswerte Stabilität und wandelt sich erst bei Temperaturen oberhalb  $870^\circ\text{C}$  in die stabile Modifikation um [102]. Das hier dargestellte Produkt  $\text{Li}_{0.47-0.42}\text{Co}_{1.265-1.29}\text{PO}_4$  unterscheidet sich jedoch von dem von Berthet [102] beschriebenen  $\text{Co}_{1.5}\text{PO}_4$  signifikant. Weiterhin folgen die Gitterparameter und das Zellvolumen dem für orthorhombisches  $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  (*Pnma*) beobachteten Trend (siehe Kapitel 4.3.2, Seite 54). Durch die monokline Verzerrung kontrahiert das Polyeder um die durch Symmetrieabbau entstehende 2-zählige Lage 2a, während das Polyeder um die Lage 2b deutlich expandiert. Die Möglichkeit zur Strukturdeformation und Kationenausordnung begünstigt daher die Bildung dieser monoklinen Phase.

**Tabelle 5. Verfeinerte Parameter der bei der Zusammensetzung  $\text{Li}_{0.4}\text{Co}_{1.30}\text{PO}_4$  gefundenen Olivin-Typ-Phase (RG *P2<sub>1</sub>/a*).**

Verfeinerter Parameter	Verfeinerter Wert
a [Å]	10.275(1)
b [Å]	5.9173(8)
c [Å]	4.7268(8)
$\gamma$ [°]	90.68(1)
V [Å <sup>3</sup> ]	287.38(8)
x	0.470(7)
d(Co-O) [Å]	2.12
d(P-O) [Å]	1.59
d(2a-O) (Li <sup>+</sup> /Co <sup>2+</sup> ) [Å]	2.08
d(2b-O) (Li <sup>+</sup> /leer) [Å]	2.25

Trotz struktureller Ähnlichkeit wird für die Co-haltigen Verbindungen  $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{1.10}\text{PO}_4$  und  $\text{Li}_{0.42-0.47}\text{Co}_{1.29-1.265}\text{PO}_4$  keine Mischkristallbildung beobachtet; dieser Befund kann durch Vergleich der Systeme  $\text{Li}_x\text{M}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  (M = Fe, Co, Ni) und insbesondere durch die Analyse der Zellvolumina der Verbindungen verstanden werden (diese unterscheiden sich für Co stärker als für Ni). Dies erfolgt in Kapitel 4.6, Seite 91, worauf ich den Leser an dieser Stelle verweisen möchte.

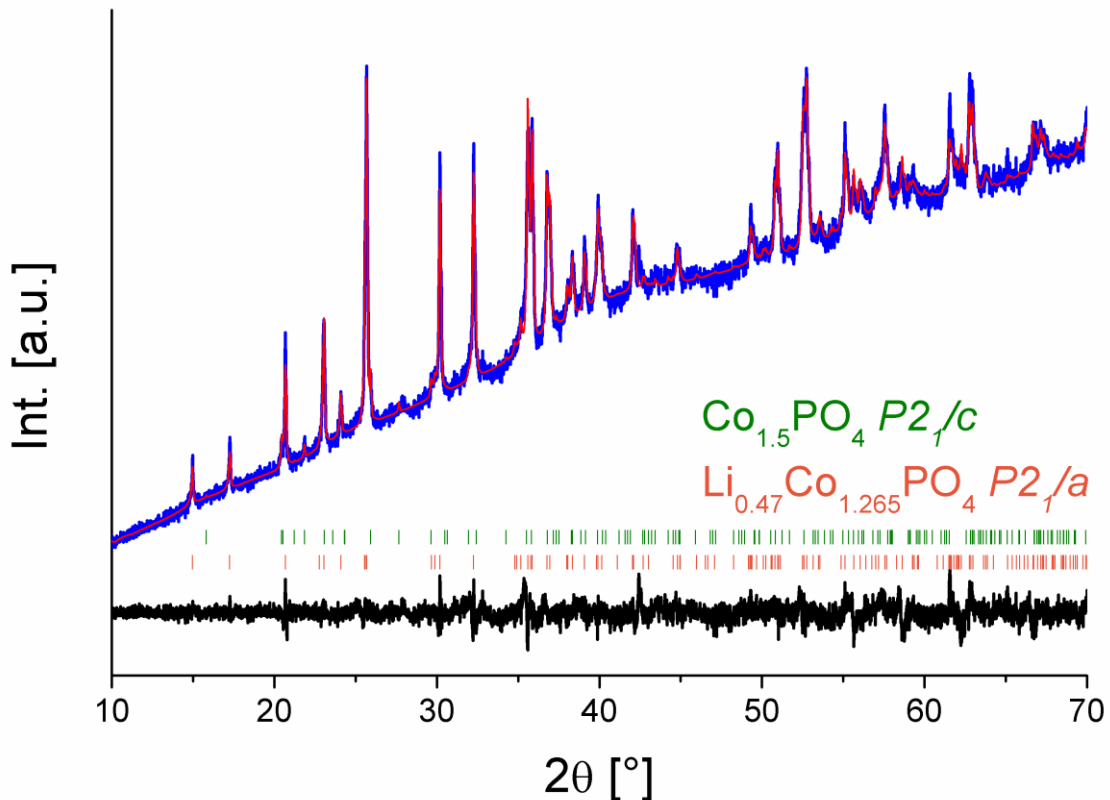


Abbildung 23. Rietveld-Analyse des Diffraktogramms des Phasengemisches der Probe der Zusammensetzung  $\text{Li}_{0.4}\text{Co}_{1.20}\text{PO}_4$ . Messung (blau), verfeinerte Kurve (rot), Differenzkurve (schwarz). Aufgrund der hohen, durch Co-verursachten Fluoreszenz wurden Messung und Verfeinerung zur besseren Darstellung mit einer linearen Funktion korrigiert.

#### 4.3.4 Über $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ im Bereich $0 \leq x \leq 0.4$

$\text{Co}_{1.5}\text{PO}_4$  ( $P2_1/c$ ) kann über die Festkörperroute sehr phasenrein hergestellt werden. Es ist dabei jedoch darauf zu achten, dass bei Verwendung von  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  und  $\text{CoO}$  ein langsames Aufheizen erfolgt um Verluste von  $\text{PO}_4^{3-}$  (vermutlich in der Form von Phosphorsäure) beim Austreiben des Ammoniaks / Wassers zu vermeiden. Die Rietveld-Analyse des Diffraktogramms der Verbindung ist in Abbildung 24 dargestellt. Die verfeinerten Gitterparameter lauten  $a = 5.0644(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.3668(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.7934(6) \text{ \AA}$  und  $\beta = 121.005^\circ$  und stimmen mit den in [101] angegebenen Werten von  $a = 5.063 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.361 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.788 \text{ \AA}$  und  $\beta = 121.00^\circ$  gut überein.

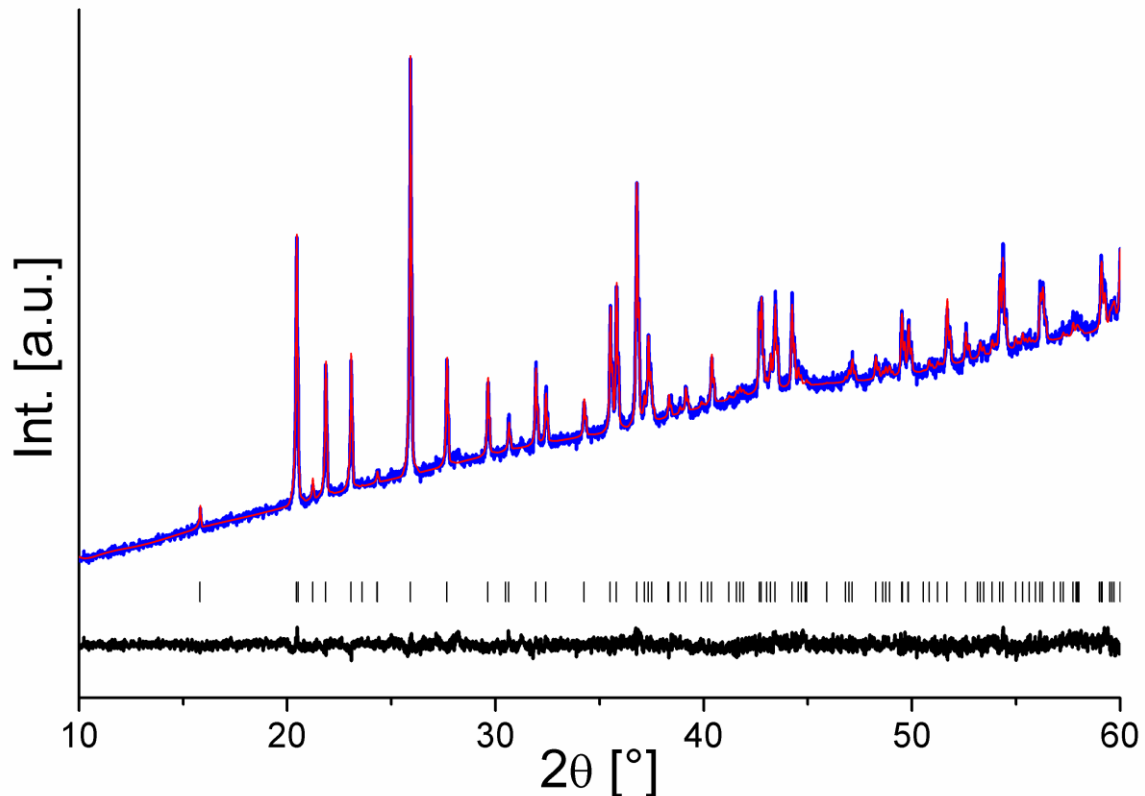


Abbildung 24. Rietveld-Analyse des Produktes  $\text{Co}_{1.5}\text{PO}_4$  (RG  $P2_1/c$ ). Messung blau, verfeinerte Kurve rot, Differenzkurve schwarz.

Die Phase  $\text{Co}_{1.5}\text{PO}_4$  scheint gegenüber Dotierungsversuchen mit  $\text{Li}^+$  (Austausch eines  $\text{Co}^{2+}$  gegen 2  $\text{Li}^+$ ) sehr resistent zu sein. Bereits bei  $x = 0.1$  taucht die bei  $x = 0.4$  hauptsächlich vorliegende monokline Olivin-analoge Phase  $\text{Li}_{0.42-0.47}\text{Co}_{1.29-1.265}\text{PO}_4$  auf. Die Abweichung der Gitterparameter der  $\text{Co}_{1.5}\text{PO}_4$ -Phase ( $P2_1/c$ ) der Probe mit  $x = 0.1$  von denen der Probe mit  $x = 0$  liegen im Rahmen der Bestimmungsgenauigkeit, so dass davon auszugehen ist, dass keine Dotierung von  $\text{Co}_{1.5}\text{PO}_4$  mit Li-Kationen (oder wenn doch, dann nur die Einbringung geringster Spuren) stattfindet. Eine Erklärung kann wie folgt erfolgen: Alle Co-Lagen in der Struktur (vergleiche 4.3.1, Seite 53) sind vollbesetzt; d. h., dass wenn eine Dotierung mit  $\text{Li}^+$  stattfinden soll, dieses auf in der Struktur „nicht vorgesehenen“ Zwischengitterplätzen lokalisiert werden muss. Möglicherweise existieren solche energetisch günstigen Zwischengitterplätze jedoch aus Madelung-Gründen nicht. Im  $\text{Ni}_{1.5}\text{PO}_4$ -Fall ist im Gegensatz dazu eine Struktur vorhanden, die, da sie eine spezielle Defekt-Variante des Olivin-Typs darstellt, gegenüber einer solchen Dotierung tolerant ist und quasi „gleitend“ in die Struktur des Aristotyps übergehen kann. Auch die in Abbildung 25 aufgetragenen verfeinerten Phasenanteile deuten stark darauf hin, dass keine Dotierung der Phase mit  $\text{Li}^+$  möglich ist.

Für höhere Li-Gehalte ( $x \rightarrow 0.4$ ) nimmt der Anteil der Olivin-analogen Phase ( $P2_1/a$ ) zu. Da hier Reflexe auftauchen, die keine Überlagerung zeigen (siehe Abbildung 26) können die

## 4 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-PHOSPHATE

Phasenanteile mit besserer Genauigkeit verfeinert werden. Aus diesen kann die Zusammensetzung der monoklinen Olivin-Typ-Phase abgeschätzt werden und ergibt sich zu  $\text{Li}_{0.42}\text{Co}_{1.29}\text{PO}_4$ . Zur Verfeinerung der Diffraktogramme im Zusammensetzungsbereich  $0.1 \leq x \leq 0.3$  wurden die Strukturmodelle der Randphasen verwendet, wobei eine geringfügige Abweichung der Gitterparameter zugelassen wurde. Diese ist jedoch so gering, dass tatsächlich vom Vorliegen der beiden Randphasen auszugehen ist.

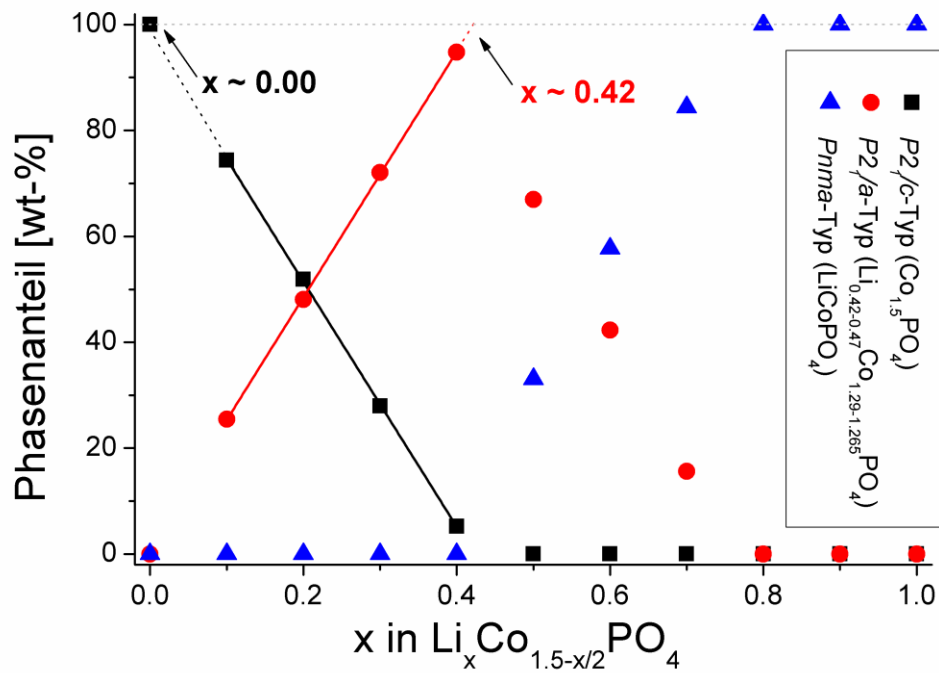


Abbildung 25. Verfeinerte Phasenanteile im System  $\text{Li}_x \text{Co}_{1.5-x/2} \text{PO}_4$  in Abhängigkeit von x.

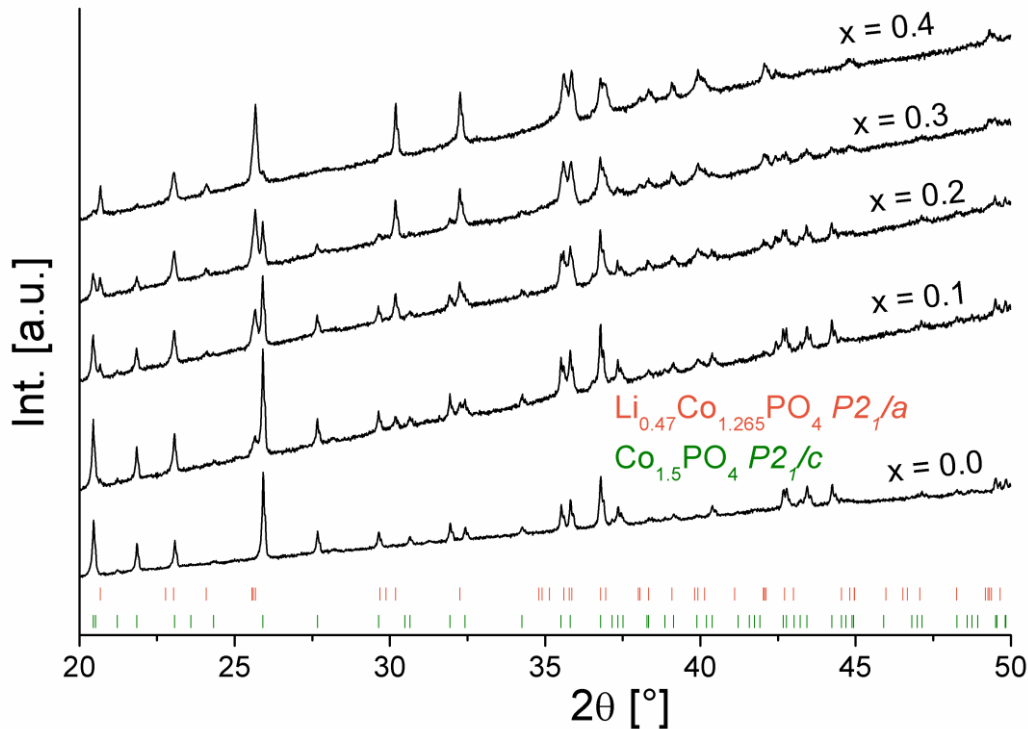


Abbildung 26. Diffraktogramme der Syntheseansätze  $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  im Zusammensetzungsbereich  $0 \leq x \leq 0.4$ .

#### 4.3.5 Synthese der Verbindungen des Systems $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$

Die Synthese von  $\text{LiCoPO}_4$  erfolgte nach Kugelmahlen (Fritsch pulverisette 7, Stufe 7, 2h) stöchiometrischer Mengen aus  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{CoO}$ , wobei die Probe zweimal für 50h bei  $900^\circ\text{C}$  unter Ar-Atmosphäre geheizt und bei zwischen den Heizgängen erneut homogenisiert wurde.

Die Darstellung von  $\text{Co}_{1.5}\text{PO}_4$  erfolgte analog aus  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  und  $\text{CoO}$ , wobei in der ersten Aufheizphase die Temperatur für 2h auf  $300^\circ\text{C}$  zur Austreibung des entstehenden Ammoniaks und Wassers gehalten wurde.

Die Proben der Zusammensetzung  $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  mit  $0 < x < 1$  wurden aus stöchiometrischen Mengen an  $\text{LiCoPO}_4$  und  $\text{Co}_{1.5}\text{PO}_4$  hergestellt. Diese wurden im Mörser verrieben, zu Tabletten gepresst und zweimal für 40 h auf  $900^\circ\text{C}$  (ebenfalls mit zwischenzeitigem Homogenisieren) unter Argonatmosphäre geheizt.

$\text{CoO}$  wurde durch Heizen von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  auf  $1250^\circ\text{C}$  für 12h unter Vakuum erhalten.

#### 4.3.6 Zusammenfassung des Systems $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$

Dotierungen der Li-Lage mit  $\text{Co}^{2+}$  in  $\text{LiCoPO}_4$  können durch einen quasibinären Schnitt zwischen den Phasen  $\text{Co}_{1.5}\text{PO}_4$  und  $\text{LiCoPO}_4$  beschrieben werden und folgen der Formel  $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ .  $\text{LiCoPO}_4$  ist auf dieser Lage tatsächlich mit zweiwertigem  $\text{Co}^{2+}$  dotierbar; die

#### 4 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-PHOSPHATE

Dotierung kann bis zu einer Zusammensetzung von ungefähr  $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{1.10}\text{PO}_4$  erfolgen. Das anisotrope Verhalten der Gitterparameter in Abhängigkeit von  $x$  kann am für das System  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  aufgestellten Modell (Kette einfach geladener Kationen in einfachem Abstand vs. Kette zweifach geladener Kationen in doppeltem Abstand) erklärt werden. Für kleinere Werte von  $x$  taucht zusätzlich eine Olivin-analoge monokline Phase (Raumgruppe  $P2_1/a$ ) auf, deren Zusammensetzung auf  $\text{Li}_{0.42-0.47}\text{Co}_{1.29-1.265}\text{PO}_4$  eingegrenzt werden kann. Diese Phase war vorher unbekannt und zeichnet sich durch Ausordnung der von  $\text{LiCoPO}_4$  ausgehend eindotierten Co-Kationen auf der Lage 2a aus ( $4a Pnma \rightarrow 2a + 2b P2_1/a$ ; 2b bleibt von Co unbesetzt), was auch für die metastabile Olivin-analoge Modifikation von  $\text{Co}_{1.5}\text{PO}_4$  vorgefunden wird. Trotz hoher struktureller Ähnlichkeit erfolgt keine Mischkristallbildung zwischen  $\text{Li}_{0.42-0.47}\text{Co}_{1.29-1.265}\text{PO}_4$  und  $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{1.20}\text{PO}_4$ , was einen Unterschied zum System  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  darstellt (Erklärung siehe Kapitel 4.6, Seite 91). Auch besitzt der monokline Olivin-Typ keine nennenswerte Phasenbreite. Bei weiterer Erniedrigung des Li-Gehaltes bzw. Wertes für  $x$  erfolgt zusätzlich zur Bildung von  $\text{Li}_{0.42-0.47}\text{Co}_{1.29-1.265}\text{PO}_4$  die Bildung der bei Normalbedingungen stabilen Modifikation von  $\text{Co}_{1.5}\text{PO}_4$  ( $P2_1/c$ ), welche sich (möglicherweise aufgrund struktureller Eigenschaften bzw. des Fehlens energetisch günstiger Zwischengitterplätze) nicht mit Li dotieren lässt.

## 4.4 Das System $\text{Li}_x\text{Fe}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$

### 4.4.1 $\text{Fe}_{1.5}\text{PO}_4$ – Struktur und Eigenschaften

$\text{Fe}_{1.5}\text{PO}_4$  kristallisiert in der Graftonit-Struktur (benannt nach dem Mineral Graftonit,  $(\text{Fe},\text{Mn},\text{Ca},\text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2$ ; siehe Abbildung 27), welche hier anhand der Untersuchungen von Kostiner und Rea [103] diskutiert werden soll. Die Struktur kann nicht von einer dichtesten Packung der Sauerstoffanionen abgeleitet werden. Die Raumgruppe lautet  $P2_1/c$ ; die Struktur ist jedoch von der von  $\text{Co}_{1.5}\text{PO}_4$  ( $P2_1/c$ ) und  $\text{Ni}_{1.5}\text{PO}_4$  ( $P2_1/c$ , in dieser Arbeit zur Verdeutlichung der Olivin-Analogie als  $P112_1/a = P2_1/a$  beschrieben) klar zu unterscheiden. Die Elementarzelle besitzt die Abmessungen  $a = 8.881 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.169 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.145 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99.36^\circ$  und enthält 8 Formeleinheiten  $\text{Fe}_{1.5}\text{PO}_4$ .  $\text{P}^{5+}$  ist tetraedrisch von Sauerstoff koordiniert,  $\text{Fe}^{2+}$  kommt auf 3 unterschiedlichen 4zähligen Lagen (4e) mit jeweils unterschiedlichen Koordinationsgeometrien vor: 1x verzerrt oktaedrisch, wobei eines der koordinierten Sauerstoff-Ionen deutlich weiter entfernt ist ( $d \sim 2.68 \text{ \AA}$ ), und 2x trigonal bipyramidal. Die starke Abweichung von einer dichtesten Packung der Anionen rührt daher vermutlich von der Optimierung koordinativer Bedürfnisse.

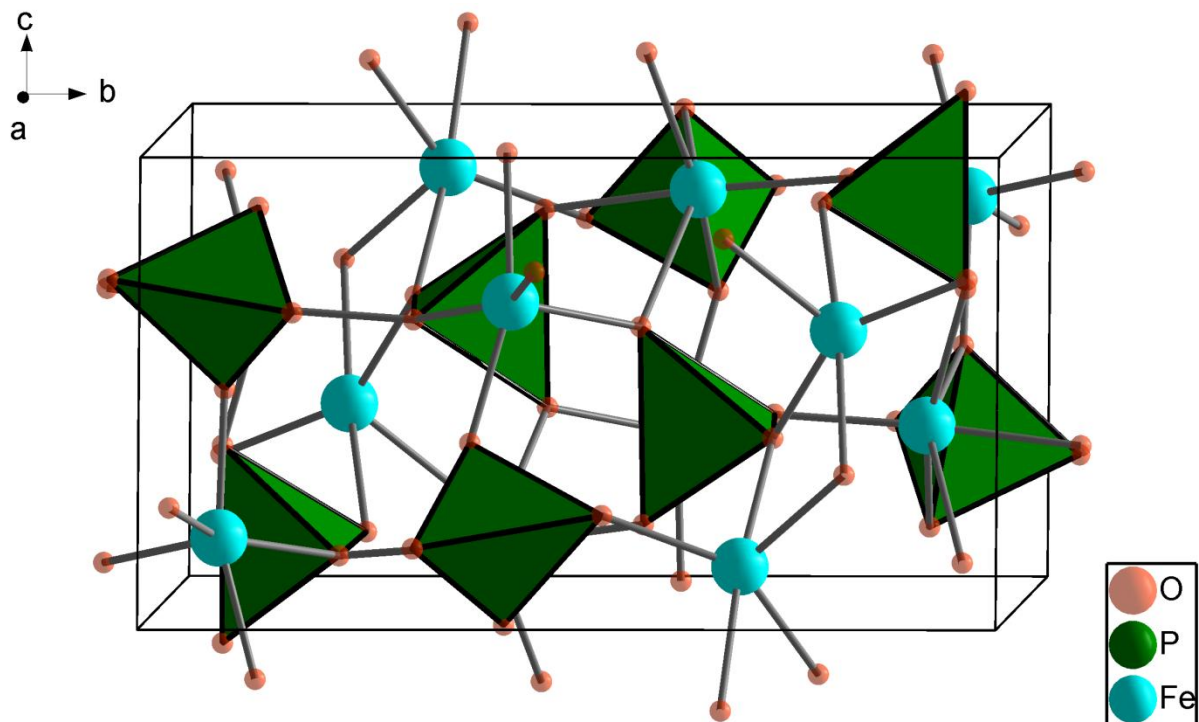


Abbildung 27. Struktur von  $\text{Fe}_{1.5}\text{PO}_4$  (Modifikation Graftonit, Raumgruppe  $P2_1/c$ ).

Von  $\text{Fe}_{1.5}\text{PO}_4$  ist weiterhin die Modifikation Sarcopsid bekannt, welche zur Olivin-analogen Struktur von  $\text{Ni}_{1.5}\text{PO}_4$  ( $P2_1/a$ ) (siehe Kapitel 4.2.1, Seite 40) isotyp ist. Diese Modifikation ist für die Substanz bei hohen Drücken stabil und kann unter hydrothermalen Bedingungen ( $300^\circ\text{C}$ , 800 bar, 7d) hergestellt werden [104].



#### 4.4.2 Über $\text{Li}_x\text{Fe}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ im Bereich $0.9 \leq x \leq 1$

$\text{LiFePO}_4$  wurde aus stöchiometrischen Mengen an  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  und  $\text{Fe}_{1.5}\text{PO}_4$  hergestellt. Die Rietveld-Analyse des Diffraktogramms der Verbindung ist in Abbildung 28 dargestellt, die verfeinerte Struktur ist in Tabelle 6 angegeben. Die mittleren verfeinerten M-O-Abstände betragen  $\bar{d}(\text{Li-O}) = 2.15 \text{ \AA}$ ,  $\bar{d}(\text{Fe-O}) = 2.14 \text{ \AA}$ ,  $\bar{d}(\text{P-O}) = 1.57 \text{ \AA}$  und stimmen gut mit Summen aus Shannon-Radien ( $d(\text{Li-O})_{\text{Shannon}} = 2.12 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Fe-O})_{\text{Shannon}} = 2.16 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{P-O})_{\text{Shannon}} = 1.56 \text{ \AA}$ ) überein [55].

An dieser Stelle darf erwähnt werden, dass diese Synthese-Route laut Garcia-Moreno [105] und auch eigenen Beobachtungen entsprechend sehr gut zur Darstellung eines einphasigen Produktes geeignet ist. Die Verwendung von  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  als Precursor für die Eisenkomponente führt leicht zum Entstehen geringer Spuren an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , da sich das Produkt in Abhängigkeit der Temperatur in unterschiedliche Produkte zersetzen kann. Auch die Verwendung reduktiver Bedingungen kann zur Bildung von Eisenphosphid führen und Verwendung kohlenstoffhaltiger Precursoren (Acetate, etc.) begünstigt das Entstehen von Ruß-Verunreinigungen und/oder Eisenphosphid [66]. Die Farbe des nach obigem Weg hergestellten Produktes (hellgrün) deutet auf ein relativ reines Produkt hin: Die oftmals beschriebene graue Farbe kann ein Indikator für Verunreinigungen sein, welche nicht immer mittels Röntgenbeugung detektierbar sein müssen; Sauerstoff-Verunreinigungen während der Synthese führen zur Bildung von geringen Mengen an „farbgebenden“ Nebenphasen oder einem grau-Ton durch geringe Gemischtvalenz der Verbindung. Diese Empfindlichkeit kann recht leicht verifiziert werden: Wurde das Produkt zu einer Tablette gepresst und erneut bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen in Argon-Atmosphäre behandelt, so werden bei Untersuchung der Oberfläche der Tablette mit Röntgenbeugung dort deutliche Mengen an Verunreinigungen von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  neben  $\text{LiFePO}_4$  vorgefunden, auch wenn ein Schiff mit Opfer-Substanz zum Reinigen der Gasatmosphäre im Gasstrom davor gestellt wird. Wird die Tablette im Anschluss zu einem Pulver vermahlen und das homogenisierte Pulver erneut vermessen, so lässt sich mittels Röntgenbeugung kein  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mehr in der Probe detektieren.

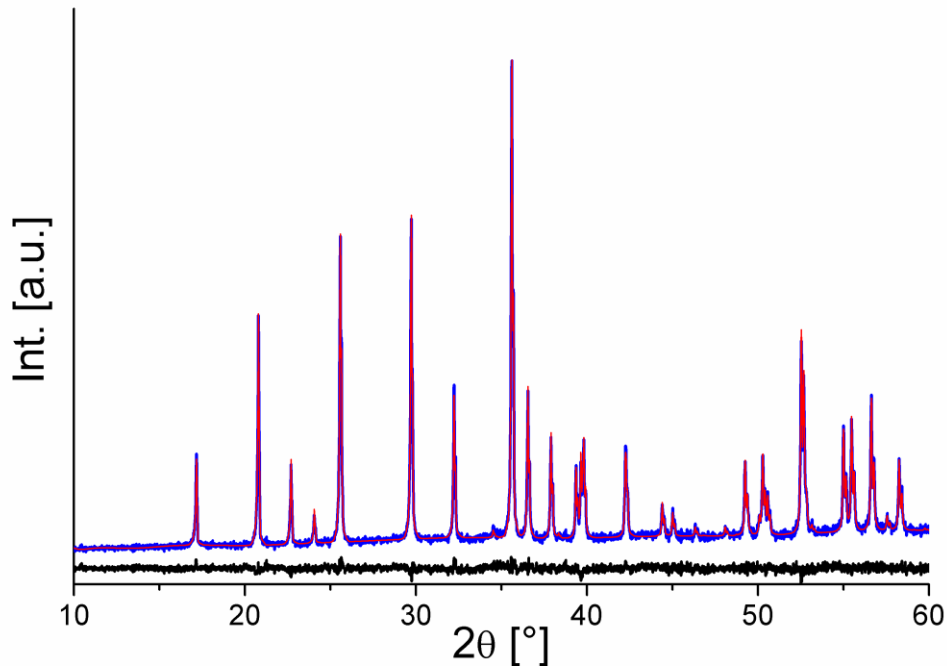


Abbildung 28. Rietveld-Analyse des Produktes des Synthese-Ansatzes  $\text{LiFePO}_4$ . Messung blau, verfeinerte Kurve (rot), Differenz-Kurve schwarz. Aufgrund der hohen Fluoreszenz wurde der Untergrund der Messung und Verfeinerung um eine lineare Funktion korrigiert.

Tabelle 6. Verfeinerte Struktur von  $\text{LiFePO}_4$  (RG  $Pnma$ ). Das Volumen der Elementarzelle beträgt  $291.19(2) \text{ \AA}^3$ .

Wyckoff-Symbol	Atomsorte	x	y	z	Besetzung	B [ $\text{\AA}^2$ ]
4a	$\text{Li}^+$	0	0	0	1	0.45(3)
4c	$\text{Fe}^{2+}$	0.2176(1)	$\frac{1}{4}$	0.5251(3)	1	0.45(3)
4c	$\text{P}^{5+}$	0.4051(2)	$\frac{1}{4}$	0.0829(4)	1	0.45(3)
4c	$\text{O}^{2-}$	0.4009(4)	$\frac{1}{4}$	0.7538(7)	1	0.45(3)
4c	$\text{O}^{2-}$	0.0463(5)	$\frac{1}{4}$	0.2914(5)	1	0.45(3)
8d	$\text{O}^{2-}$	0.3336(3)	0.0421(5)	0.2153(5)	1	0.45(3)
<b>a [<math>\text{\AA}</math>]</b>	<b>10.3306(3)</b>	<b>b [<math>\text{\AA}</math>]</b>	<b>6.0079(2)</b>	<b>c [<math>\text{\AA}</math>]</b>	<b>4.6917(2)</b>	
<b><math>R_{\text{wp}}</math></b>	<b>0.72 %</b>	<b><math>R_{\text{Bragg}}</math></b>	<b>0.55 %</b>	<b>GOF</b>	<b>1.13</b>	

Ebenfalls reinphasig konnte  $\text{Li}_{0.9}\text{Fe}_{1.05}\text{PO}_4$  gezielt aus  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  und  $\text{Fe}_{1.5}\text{PO}_4$  erhalten werden. Das Produkt zeigt ebenfalls eine hellgrüne Farbe. Die Rietveld-Analyse der Struktur ist in Abbildung 29 dargestellt, die aus der Verfeinerung erhaltenen Strukturdaten sind in Tabelle 7 angegeben.

Ein im Verlauf des Entstehens dieser Arbeit erschienener Bericht von Axmann et al. [106] gibt mit ca.  $\text{Li}_{0.94}\text{Fe}_{1.03}\text{PO}_4$  eine geringfügig kleinere maximale Dotierbarkeit für  $\text{LiFePO}_4$  auf der Li-Position an. In der Axmann'schen Arbeit wurden jedoch deutlich niedrigere Synthesetemperaturen ( $725^\circ\text{C}$ ) und geringere Heizzeiten (12h) verwendet; auch fand kein zweiter Heizdurchgang mit zwischenzeitigem Vermörsern der Probe statt. Die von der Gruppe berichtete zusätzlich auftretende Sarcopsid-Phase (Olivin-ähnliche Modifikation,

## 4 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-PHOSPHATE

siehe auch Kapitel 4.4.3, Seite 68) besitzt einen Indikatorreflex bei  $15^\circ 2\theta$ , der nicht mit den Reflexen der orthorhombischen Modifikation überlagert, welcher jedoch im Diffraktogramm in der hier vorliegenden Arbeit nicht beobachtet werden konnte. Auch die Reflexformen deuten nicht auf die Existenz einer merklichen Menge einer solchen Nebenphase hin. Die verfeinerten Phasenanteile für geringere Li-Gehalte (siehe Abbildung 32, Seite 71 in Kapitel 4.4.3) lassen auf eine maximale Dotierbarkeit für  $\text{LiFePO}_4$  auf der Li-Lage bis hin zu  $\text{Li}_{0.91}\text{Fe}_{1.045}\text{PO}_4$  schließen. Auch ist die in dieser Arbeit beobachtete Volumenzunahme im Vergleich mit  $\text{LiFePO}_4$  von  $\sim 1.02 \text{ \AA}^3$  deutlich größer als die von Axmann et al. [106] beobachtete von  $\sim 0.60 \text{ \AA}^3$ . Die Synthesen von Axmann et al. [106] zeigen zusätzlich, dass die Darstellung eines Materials  $\text{Li}_{1+\delta}\text{Fe}_{1.5-2\delta}\text{PO}_4$  nicht möglich ist und stattdessen die Bildung von  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  erfolgt. In einem solchen Fall müssten zusätzliche kristallographische Lagen (Zwischengitterplätze) in der Olivin-Struktur besetzt werden, was sich oftmals ungünstig auf die Coulomb-Energie auswirken kann.

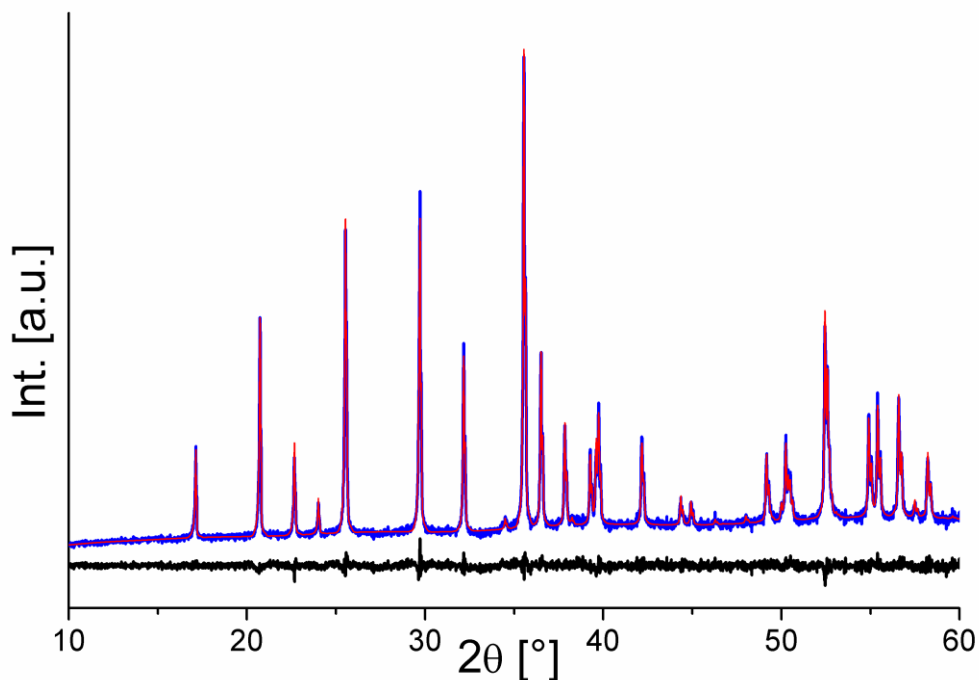


Abbildung 29. Rietveld-Analyse des Produktes des Synthese-Ansatzes  $\text{Li}_{0.9}\text{Fe}_{1.05}\text{PO}_4$ . Messung blau, verfeinerte Kurve rot, Differenz-Kurve schwarz. Aufgrund der hohen Fluoreszenz wurde der Untergrund der Messung und Verfeinerung um eine lineare Funktion korrigiert.

Vergleicht man die Gitterparameter von  $\text{LiFePO}_4$  (Tabelle 6) mit denen von  $\text{Li}_{0.9}\text{Fe}_{1.05}\text{PO}_4$  (Tabelle 7), so fällt weiterhin auf, dass die Achslängen in letztgenanntem Falle entlang aller drei Raumrichtungen leicht zunehmen, was unterschiedlich zu den Systemen  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  und  $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  ist. Hier muss berücksichtigt werden, dass der Ionenradius von Ni über Co zu Fe hin ansteigt und  $\text{Fe}^{2+}$  sogar einen größeren Radius als  $\text{Li}^+$  besitzt [55]. Dies führt möglicherweise dazu, dass die Struktur entlang der b-Achse (siehe Kapitel 4.2.2, Seite 41)

nicht mehr kontrahieren kann und zur Expansion „gezwungen“ wird, da Fe einen generell größeren Platzbedarf als  $\text{Li}^+$  besitzt.

Tabelle 7. Verfeinerte Struktur von  $\text{Li}_{0.9}\text{Fe}_{1.05}\text{FePO}_4$  (RG  $Pnma$ ). Das Volumen der Elementarzelle beträgt  $292.21(2) \text{ \AA}^3$ .

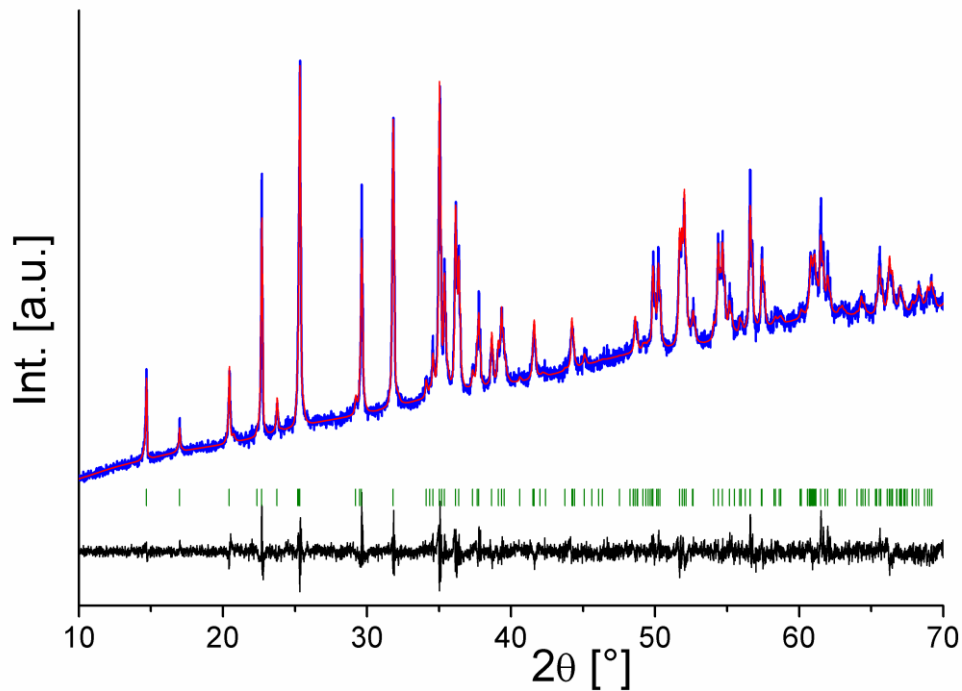
Wyckoff-Symbol	Atomsorte	x	y	z	Besetzung	B [ $\text{\AA}^2$ ]
4a	$\text{Li}^+$	0	0	0	0.889(4)	0.83(4)
	$\text{Fe}^{2+}$				0.056(2)	0.83(4)
4c	$\text{Fe}^{2+}$	0.2171(1)	$\frac{1}{4}$	0.5247(3)	1	0.83(4)
4c	$\text{P}^{5+}$	0.4037(2)	$\frac{1}{4}$	0.0812(5)	1	0.83(4)
4c	$\text{O}^{2-}$	0.3997(4)	$\frac{1}{4}$	0.7534(7)	1	0.83(4)
4c	$\text{O}^{2-}$	0.0443(5)	$\frac{1}{4}$	0.2924(7)	1	0.83(4)
8d	$\text{O}^{2-}$	0.3315(4)	0.0422(5)	0.2150(5)	1	0.83(4)
a [ $\text{\AA}$ ]	10.3427(4)	b [ $\text{\AA}$ ]	6.0090(2)	c [ $\text{\AA}$ ]	4.7019(2)	
$R_{\text{wp}}$	0.75 %	$R_{\text{Bragg}}$	0.38 %	GOF	1.20	

#### 4.4.3 Über $\text{Li}_x\text{Fe}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ im Bereich $0.2 \leq x < 0.9$

Für lithiumärmere Proben im Zusammensetzungsbereich  $0.2 \leq x < 0.9$  taucht zusätzlich zu orthorhombischem  $\text{Li}_{0.9}\text{Fe}_{1.10}\text{PO}_4$  eine monokline, Olivin-analoge Sarcopsid-ähnliche Phase (RG  $P2_1/a$ ) auf, deren Phasenanteil bei der untersuchten Zusammensetzung  $x = 0.2$  maximal wird, sodass sich die Struktur dieser Phase anhand dieser Probe am besten untersuchen lässt. Die Verfeinerung des Diffraktogramms der Probe mit Zusammensetzung  $\text{Li}_{0.2}\text{Fe}_{1.40}\text{PO}_4$  ist in Abbildung 30 gezeigt, die verfeinerte Struktur der Olivin-analogen Phase ist in Tabelle 8 zum Vergleich angegeben. Die Reflexlagen der orthorhombischen Modifikation (~ 8 wt-%) sind nicht angegeben, da diese nur noch als breite Ausläufer recht geringer Intensität zu erkennen sind.

Tabelle 8. Verfeinerte Struktur der Verbindung  $\text{Li}_{0.16}\text{Fe}_{1.42}\text{PO}_4$  (RG  $P2_1/a$ ).  $V = 300.25(6) \text{ \AA}^3$

Wyckoff-Symbol	Atomsorte	x	y	z	Besetzung	B [ $\text{\AA}^2$ ]
2a	$\text{Fe}^{2+}$	0	0	0	0.841(6)	0.40(7)
	$\text{Li}^+$				0.160(3)	0.40(7)
2b	$\text{Li}^+$	0	$\frac{1}{2}$	0	0.160(3)	0.40(7)
4e	$\text{Fe}^{2+}$	0.2168(2)	0.2619(4)	0.5167(6)	1	0.40(7)
4e	$\text{P}^{5+}$	0.3975(4)	0.2393(7)	0.0623(8)	1	0.40(7)
4e	$\text{O}^{2-}$	0.393(1)	0.227(2)	0.735(1)	1	0.40(7)
4e	$\text{O}^{2-}$	0.037(1)	0.245(2)	0.307(1)	1	0.40(7)
4e	$\text{O}^{2-}$	0.326(1)	0.429(2)	0.180(2)	1	0.40(7)
4e	$\text{O}^{2-}$	0.337(1)	0.034(2)	0.230(2)	1	0.40(7)
a [ $\text{\AA}$ ]	10.433(1)	b [ $\text{\AA}$ ]	6.0276(6)	c [ $\text{\AA}$ ]	4.7751(6)	$\gamma$ [ $^\circ$ ]
$R_{\text{wp}}$	0.83 %	$R_{\text{Bragg}}$	0.37 %	GOF	1.37	



**Abbildung 30.** Rietveld-Analyse des Diffraktogramms der Probe des Ansatzes  $\text{Li}_{0.2}\text{Fe}_{1.40}\text{PO}_4$ . Gemessene Kurve blau, verfeinerte Kurve rot, Differenzkurve schwarz, Bragg-Marker der monoklinen Phase  $\text{Li}_{0.16}\text{Fe}_{1.42}\text{PO}_4$  (RG  $P2_1/a$ ) grün. Die Probe enthält weiterhin ca. 8 wt-%  $\text{Li}_{0.9}\text{Fe}_{1.05}\text{PO}_4$ ; die Bragg-Marker dieser Probe sind aufgrund der hohen Breite und starker Überlagerung derer Reflexe mit denen der Hauptphase nicht angegeben. Untergrund von Messung und Verfeinerung wurden um eine lineare Funktion korrigiert.

Wird die verfeinerte Zusammensetzung  $\text{Li}_{0.16}\text{Fe}_{1.42}\text{PO}_4$  der Olivin-analogen, monoklinen Phase und die entsprechenden Gewichtsanteile der auftretenden Phasen zur Berechnung der Gesamtzusammensetzung verwendet, so errechnet sich diese für den Probenansatz mit  $x = 0.2$  zu  $\text{Li}_{0.22}\text{Fe}_{1.39}\text{PO}_4$  und ist damit in sehr guter Übereinstimmung mit der aus der Einwaage zu erwartenden theoretischen Zusammensetzung. Das Volumen der Phase  $\text{Li}_{0.16}\text{Fe}_{1.42}\text{PO}_4$  ist um ca.  $1 \text{ \AA}^3$  kleiner als das von Ericsson et al. [107] bestimmte Volumen der Hochdruckmodifikation (Sarcopsid) von  $\text{Fe}_{1.5}\text{PO}_4$ . Auch die Strukturverfeinerung und die Einwaage weisen deutlich auf eine von  $\text{Fe}_{1.5}\text{PO}_4$  abweichende Zusammensetzung und „fehlendes“ Fe auf der 2a-Lage hin; die Phase muss dementsprechend eine deutliche Menge an Li enthalten.

In Abbildung 31 sind die Diffraktogramme der Proben  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  im Zusammensetzungsbereich  $0.2 \leq x < 0.9$  dargestellt. Alle diese Proben können als Mischung aus  $\text{Li}_{0.16}\text{Fe}_{1.02}\text{PO}_4$  ( $P2_1/a$ ) und  $\text{Li}_{0.9}\text{Fe}_{1.05}\text{PO}_4$  ( $Pnma$ ) unter Verwendung dieser Strukturmodelle verfeinert werden; die dann verfeinerten Gitterparameter weichen nicht signifikant von denen der „Randphasen“ ab und die Gesamtzusammensetzungen der Proben stimmen mit den aus den Einwaagen zu erwartenden Zusammensetzungen gut überein. In Abbildung 32 sind die verfeinerten Phasenanteile beider Phasen aufgetragen. Die daraus bestimmte Zusammensetzung der lithiumhaltigen Fe-reichen Sarcopsid-Modifikation ergibt

sich zu  $\text{Li}_{0.14}\text{Fe}_{1.43}\text{PO}_4$  und passt daher sehr gut zu der aus der Verfeinerung der Struktur erhaltenen Zusammensetzung von  $\text{Li}_{0.16}\text{Fe}_{1.42}\text{PO}_4$ .

Axmann et al. [106] untersuchten lediglich die lithiumreiche Seite des Systems  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  und erkannten daher nicht, dass es sich bei der monoklinen Olivin-analogen (Sarcopsid-ähnlichen) Modifikation nicht um die Hochdruckmodifikation von  $\text{Fe}_{1.5}\text{PO}_4$  handelt, sondern dass mit  $\text{Li}_{0.14-0.16}\text{Fe}_{1.43-1.42}\text{PO}_4$  eine weitere Phase im System  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  existiert. An dieser Stelle lässt sich zusammenfassend anmerken, dass die detaillierte Phasen-Analyse von unterschiedlichen Zusammensetzungen entlang des quasibinären Schnittes  $\text{LiFePO}_4\text{-Fe}_{1.5}\text{PO}_4$  daher Vorteile in der Bestimmung der maximalen Dotierbarkeit von  $\text{LiFePO}_4$  mit  $\text{Fe}^{2+}$  auf der Li-Lage bietet sowie die detaillierte Analyse und Charakterisierung sonstiger im System auftretender Phasen (hier die monokline, Olivin-analoge, Sarcopsid-ähnliche Verbindung  $\text{Li}_{0.14-0.16}\text{Fe}_{1.43-1.42}\text{PO}_4$ ) ermöglicht.

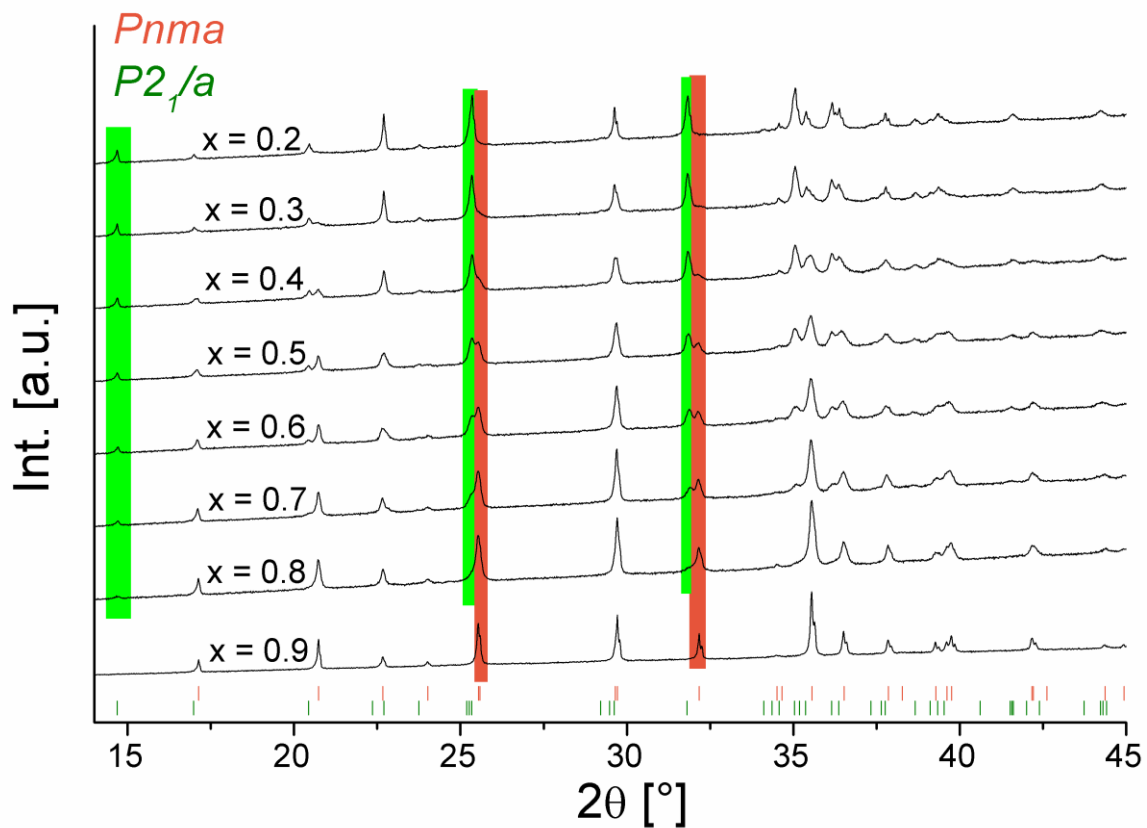


Abbildung 31. Diffraktogramme der Syntheseansätze  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  ( $0.2 \leq x \leq 0.9$ ). Orange markiert die orthorhombische  $\text{Li}_{0.9}\text{Fe}_{1.05}\text{PO}_4$ -Modifikation, grün die monokline  $\text{Li}_{1.16}\text{Fe}_{1.42}\text{PO}_4$ -Modifikation.

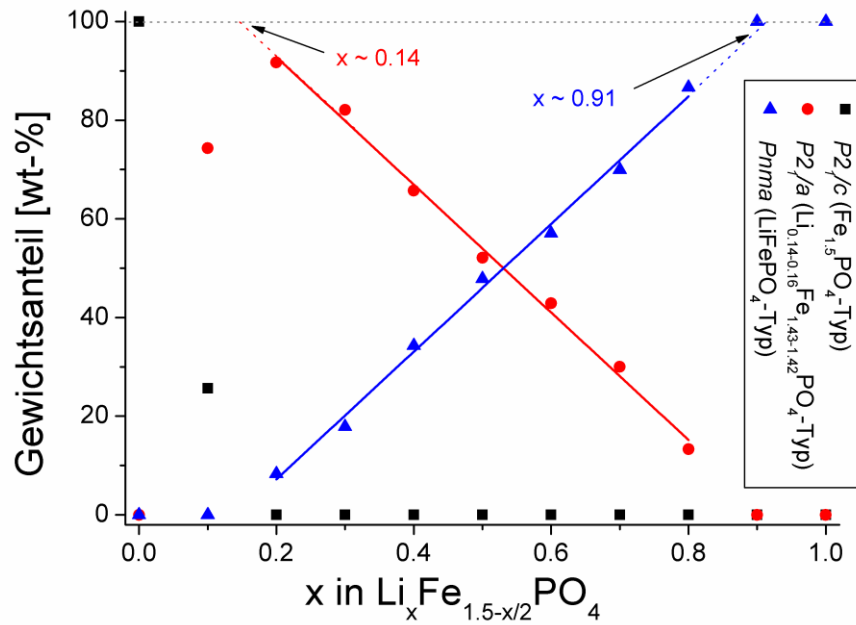


Abbildung 32. Verfeinerte Phasenanteile verschiedener Zusammensetzungen im System  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ .

In Tabelle 9 sind die mittleren verfeinerten Metall-Sauerstoff-Abstände der Verbindung  $\text{Li}_{0.14-0.16}\text{Fe}_{1.43-1.42}\text{PO}_4$  angegeben. Diese stimmen mit den aus Shannon-Radien [55] zu erwartenden Abständen sehr gut überein. Auch hier ist zu erkennen, dass die monokline Verzerrung die Kontraktion der 2a-Lage, welche durch  $\text{Fe}^{2+}$  besetzt wird, begünstigt, wohingegen die Abstände um 2b expandieren. Auch zu erkennen ist, dass der mittlere Abstand zu den  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen auf 4e ein wenig größer ist als der zu den  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen auf 2a, was sich möglicherweise durch das zusätzliche Vorliegen des kleineren  $\text{Li}^+$  auf dieser Lage erklären lässt.

Tabelle 9. Verfeinerte mittlere M-O-Abstände  $\bar{d}$  der Verbindung  $\text{Li}_{0.14-0.16}\text{Fe}_{1.43-1.42}\text{PO}_4$ .

$\bar{d}(\text{Fe}(\text{@}4\text{e})\text{-O}) [\text{\AA}]$	2.16
$\bar{d}(\text{P}(\text{@}4\text{e})\text{-O}) [\text{\AA}]$	1.56
$\bar{d}(2\text{a-O}) (\text{Li}^+/\text{Fe}^{2+}) [\text{\AA}]$	2.12
$\bar{d}(2\text{b-O}) (\text{Li}^+/\text{leer}) [\text{\AA}]$	2.29

Auch in diesem Fall ist es bemerkenswert, dass  $\text{Li}_{0.9}\text{Fe}_{1.05}\text{PO}_4$  und  $\text{Li}_{0.14-0.16}\text{Fe}_{1.43-1.42}\text{PO}_4$  trotz hoher struktureller Ähnlichkeit keine festen Lösungen ausbilden, was auch schon im analogen Co-System (siehe Kapitel 4.3, Seite 53) für die Verbindungen  $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{1.10}\text{PO}_4$  und  $\text{Li}_{0.42-0.47}\text{Co}_{1.29-1.265}\text{PO}_4$  beobachtet wurde. Die allgemeine Begründung dieses Befundes durch ein immer stärker abweichendes Volumen von lithiumarmer gegenüber lithiumreicher Phase trifft auch hier zu. Sie wird in Kapitel 4.6, ab Seite 91, näher dargestellt.

#### 4.4.4 Über $\text{Li}_x\text{Fe}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ im Bereich $0 \leq x < 0.2$

Die Darstellung von  $\text{Fe}_{1.5}\text{PO}_4$  wurde über verschiedene Wege versucht. Über eine Fällungsreaktion durch Zugabe von  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  zu einer  $\text{FeSO}_4$ -Lösung kann blaues  $\text{Fe}_{1.5}\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  gefällt werden. Die Darstellung von  $\text{Fe}_{1.5}\text{PO}_4$  durch Erhitzen des Hydrats und langsamem Austreiben des Hydrat-Wassers gelang jedoch nicht. Stattdessen bildeten sich Phasen wie  $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$  und  $\text{Fe}_2\text{PO}_5$ , welche Eisen teilweise in 3-wertiger Oxidationsstufe enthalten. Daher wurde zur Synthese von  $\text{Fe}_{1.5}\text{PO}_4$  ein alternativer Weg eingeschlagen: Die Synthese von  $\text{FePO}_4$  ist einfach und kann z. B. aus  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  bei  $800^\circ\text{C}$  an Luft erfolgen (alternative Ansätze aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  führten leicht zum Entstehen phosphatärmerer Verbindungen aufgrund schlechterer Reaktivität von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Das erhaltene Produkt wurde dann in stöchiometrischer Menge mit Fe-Pulver vermörsert und unter Ar-Atmosphäre erhitzt. Dabei erfolgte die phasenreine Bildung von  $\text{Fe}_{1.5}\text{PO}_4$  in der bei Normalbedingungen stabilen Graftonit-Modifikation ( $P2_1/c$ ). Die Rietveld-Analyse des Diffraktogramms der so erhaltenen Verbindung ist in Abbildung 33 dargestellt, die Daten der verfeinerten Struktur sind in Tabelle 10 angegeben.

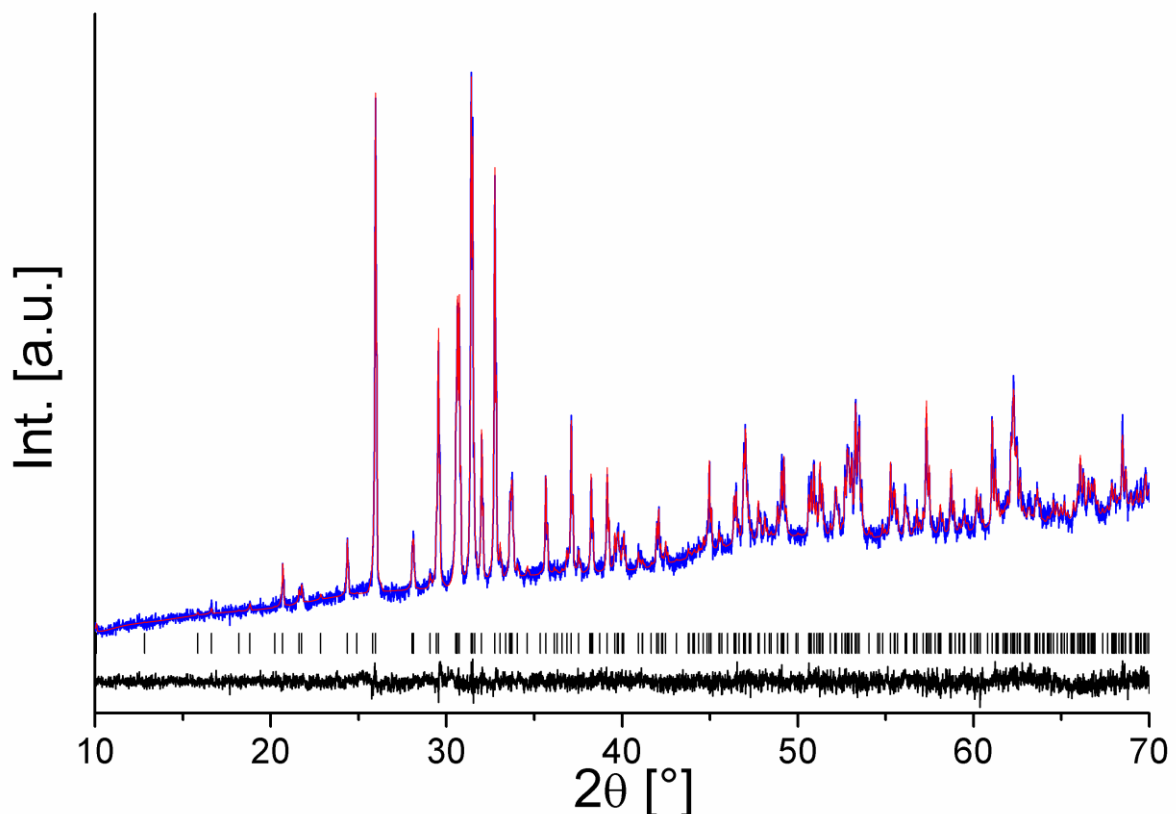


Abbildung 33. Rietveld-Analyse des Produktes der Synthese von  $\text{Fe}_{1.5}\text{PO}_4$  aus  $\text{FePO}_4$  und Fe. Das Produkt wurde in der Struktur von Graftonit (RG  $P2_1/c$ ) verfeinert. Gemessene Kurve blau, verfeinerte Kurve rot, Differenzkurve schwarz. Messung und Verfeinerung wurden zur besseren Darstellung um eine lineare Funktion korrigiert.



Tabelle 10. Verfeinerte Strukturdaten von  $\text{Fe}_{1.5}\text{PO}_4$  (Graftonit, RG  $P2_1/c$ ).

Atomsorte	Wyckoff-Symbol	x	y	z	Besetzung		
$\text{Fe}^{2+}$	4e	0.1364(5)	0.1934(4)	0.3843(6)	1		
$\text{Fe}^{2+}$	4e	0.2235(5)	0.5806(4)	0.3326(6)	1		
$\text{Fe}^{2+}$	4e	0.5715(5)	0.3826(4)	0.1331(6)	1		
$\text{P}^{5+}$	4e	0.103(1)	0.9101(6)	0.302(1)	1		
$\text{P}^{5+}$	4e	0.406(1)	0.1347(6)	0.111(1)	1		
$\text{O}^{2-}$	4e	0.020(2)	0.315(1)	0.176(2)	1		
$\text{O}^{2-}$	4e	0.032(2)	0.041(1)	0.258(2)	1		
$\text{O}^{2-}$	4e	0.202(2)	0.871(1)	0.124(2)	1		
$\text{O}^{2-}$	4e	0.230(2)	0.583(1)	0.019(2)	1		
$\text{O}^{2-}$	4e	0.274(2)	0.218(1)	0.125(2)	1		
$\text{O}^{2-}$	4e	0.369(2)	0.437(1)	0.398(2)	1		
$\text{O}^{2-}$	4e	0.427(2)	0.061(1)	0.331(2)	1		
$\text{O}^{2-}$	4e	0.549(2)	0.209(1)	0.096(2)	1		
$a$ [Å]	8.8850(4)	$b$ [Å]	11.1774(6)	$c$ [Å]	6.1458(3)	$\beta$ [°]	99.345(4)
$R_{\text{wp}}$	0.68 %	$R_{\text{Bragg}}$	0.20 %	GOF	1.13	$B_{\text{eq}}$ [Å <sup>2</sup> ]	0.69(7)

Die Graftonit-Modifikation von  $\text{Fe}_{1.5}\text{PO}_4$  scheint, ebenso wie die bei Raumtemperatur stabile Modifikation von  $\text{Co}_{1.5}\text{PO}_4$ , nicht mit Lithium dotierbar zu sein. Bereits bei einer Zusammensetzung von  $\text{Li}_{0.1}\text{Fe}_{1.45}\text{PO}_4$  wird als Hauptphase  $\text{Li}_{0.14-0.16}\text{Fe}_{1.43-1.42}\text{PO}_4$  mit einem Phasenanteil von ca. 74 wt-% vorgefunden; Graftonit kommt mit einem Phasenanteil von 26 wt-% vor und die verfeinerten Gitterparameter dieser Phase unterscheiden sich von denen des lithiumfreien Materials nicht signifikant. Die Zusammensetzung der Probe lässt sich aus den verfeinerten Phasenanteilen bei Verwendung der Zusammensetzung  $\text{Li}_{0.14-0.16}\text{Fe}_{1.43-1.42}\text{PO}_4$  für die Olivin-analoge Phase zu  $\text{Li}_{0.10-0.12}\text{Fe}_{1.40-1.42}\text{PO}_4$  berechnen und stimmt sehr gut mit der aus der Einwaage zu erwartenden Zusammensetzung überein. Auch eine gedachte Gerade durch die Punkte für  $x = 0$  und  $0.1$  in Abbildung 32 (Seite 71) schneidet die 100 wt-% Linie ungefähr an der Stelle  $0.14-0.16$ .

Der Grund für die Nichtdotierbarkeit von Graftonit mit  $\text{Li}^+$  liegt dabei vermutlich (in Analogie zu monoklinem  $\text{Co}_{1.5}\text{PO}_4$ ,  $P2_1/c$ ) darin, dass auch hier die Struktur stark verzerrt und auf die Größen der Ionen abgestimmt ist. Einbringung von  $\text{Li}^+$  müsste auch auf Zwischengitterplätze, welche im Aristotyp nicht besetzt sind, erfolgen, was sich vermutlich ungünstig auf den Coulomb-Anteil der Gitterenergie auswirkt. Die Bildung einer monoklinen Sarcopsid-ähnlichen Olivin-analogen Li-haltigen Phase umgeht diesen Nachteil, weil hier energetisch günstige Zwischengitterplätze existieren, die in der orthorhombischen Olivin-Modifikation ohnehin besetzt werden.

#### 4.4.5 Synthese der Verbindungen des Systems $\text{Li}_x\text{Fe}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$

$\text{FePO}_4$  wurde aus stöchiometrischen Mengen an  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  hergestellt. Diese wurden im Mörser verrieben und für 60 h bei  $900^\circ\text{C}$  an Luft geheizt, wobei das Aufheizen über 10h erfolgte.

$\text{Fe}_{1.5}\text{PO}_4$  wurde aus stöchiometrischen Mengen an  $\text{FePO}_4$  und Fe dargestellt. Die Pulver wurden 2 h in der Kugelmühle homogenisiert und verrieben (Fritsch pulverisette 7, Stufe 7) und für 15 h bei  $800^\circ\text{C}$  in einem Korund-Tiegel unter fließender Ar-Atmosphäre geheizt. Zur Verringerung der Kontaktfläche Pulver-Gasphase wurde die Mischung zu einer Tablette gepresst und zum Reinigen der Gasphase wurde ein Reaktionsgefäß mit MnO in Richtung des Gasflusses vorangestellt. Durch die Kombination aus Kompaktieren der Probe und Verwenden einer Opfersubstanz kann ein sehr reines Produkt erhalten werden.

Die lithiumhaltigen Proben  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  ( $0.1 \leq x \leq 1.0$ ) wurden aus stöchiometrischen Mengen an  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  (Darstellung siehe Kapitel 6.2.3, Seite 203) und  $\text{Fe}_{1.5}\text{PO}_4$  hergestellt. Diese wurden im Mörser verrieben, zu Tabletten kompaktiert und zweimal bei  $800^\circ\text{C}$  für 15 h unter fließender Ar-Atmosphäre geheizt, wobei zwischen den Heizgängen ein erneutes Homogenisieren und Pressen der Proben erfolgte. Als Opfersubstanz für Sauerstoff/Wasser-Spuren wurde  $\text{Fe}_{1.5}\text{PO}_4$  in Richtung des Gasflusses vorangestellt.

#### 4.4.6 Zusammenfassung des Systems $\text{Li}_x\text{Fe}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$

$\text{LiFePO}_4$  kann auf der Li-Lage geringfügig, jedoch signifikant, bis zu einer Zusammensetzung von ungefähr  $\text{Li}_{0.9}\text{Fe}_{1.05}\text{PO}_4$  mit  $\text{Fe}^{2+}$  dotiert werden. Diese Einbringung von  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen auf der Li-Lage in  $\text{LiFePO}_4$  erfolgt unter einer Volumenzunahme. Erhöhung des Eisengehaltes führt zur Bildung einer bislang unbekanntenen monoklinen Olivin-analogen Phase  $\text{Li}_{0.14-0.16}\text{Fe}_{1.43-1.42}\text{PO}_4$ , welche Ähnlichkeit zu dem Mineral Sarcopsid  $\text{Fe}_{1.5}\text{PO}_4$  besitzt. Trotz struktureller Ähnlichkeit bilden  $\text{Li}_{0.9}\text{Fe}_{1.05}\text{PO}_4$  und  $\text{Li}_{0.14-0.16}\text{Fe}_{1.43-1.42}\text{PO}_4$  keine festen Lösungen aus. Das System besitzt daher eine hohe Ähnlichkeit zum System  $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ , in welchem  $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{1.10}\text{PO}_4$  und  $\text{Li}_{0.42-0.47}\text{Co}_{1.29-1.265}\text{PO}_4$  ohne Bildung von Mischkristallen nebeneinander existieren können. In  $\text{Fe}_{1.5}\text{PO}_4$ , Graftonit, kann hingegen keine signifikante Menge an  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen gegen  $\text{Li}^+$  ausgetauscht werden, da hier vermutlich keine energetisch günstigen Zwischengitterplätze zur Verfügung stehen. Im Bereich  $0 < x < 0.14$  koexistieren daher  $\text{Fe}_{1.5}\text{PO}_4$  und  $\text{Li}_{0.14-0.16}\text{Fe}_{1.43-1.42}\text{PO}_4$ .

## 4.5 Das System $\text{LiMnPO}_4 - \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 (= \text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{PO}_4)$

### 4.5.1 $\text{Mn}_{1.5}\text{PO}_4$ – Struktur und Eigenschaften

Für  $\text{Mn}_{1.5}\text{PO}_4$  sind 3 Modifikationen bekannt. Die bei Raumtemperatur stabile  $\beta'$ -Modifikation kristallisiert monoklin mit Raumgruppe  $P2_1/c$  [108]. Die Gitterparameter betragen  $a = 8.948 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.050 \text{ \AA}$ ,  $c = 21.513 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105.29^\circ$  und das Volumen der Elementarzelle ( $Z = 24$ ) ist mit  $1861.15 \text{ \AA}^3$  recht groß. Die Phosphat-Tetraeder sind nur äußerst geringfügig verzerrt und der mittlere P-O-Bindungsabstand liegt um  $1.53\text{-}1.54 \text{ \AA}$ . Es gibt 9 unterschiedliche Lagen für  $\text{Mn}^{2+}$  (alle 4e), von denen 6 verzerrt trigonal-bipyramidal und 3 verzerrt oktaedrisch von Sauerstoff umgeben sind. Die Symmetrie ist so gering, dass die Struktur kein Muster einer dichtesten Packung mehr erkennen lässt. Eine graphische Darstellung dieser Struktur ist in Abbildung 34 gezeigt.

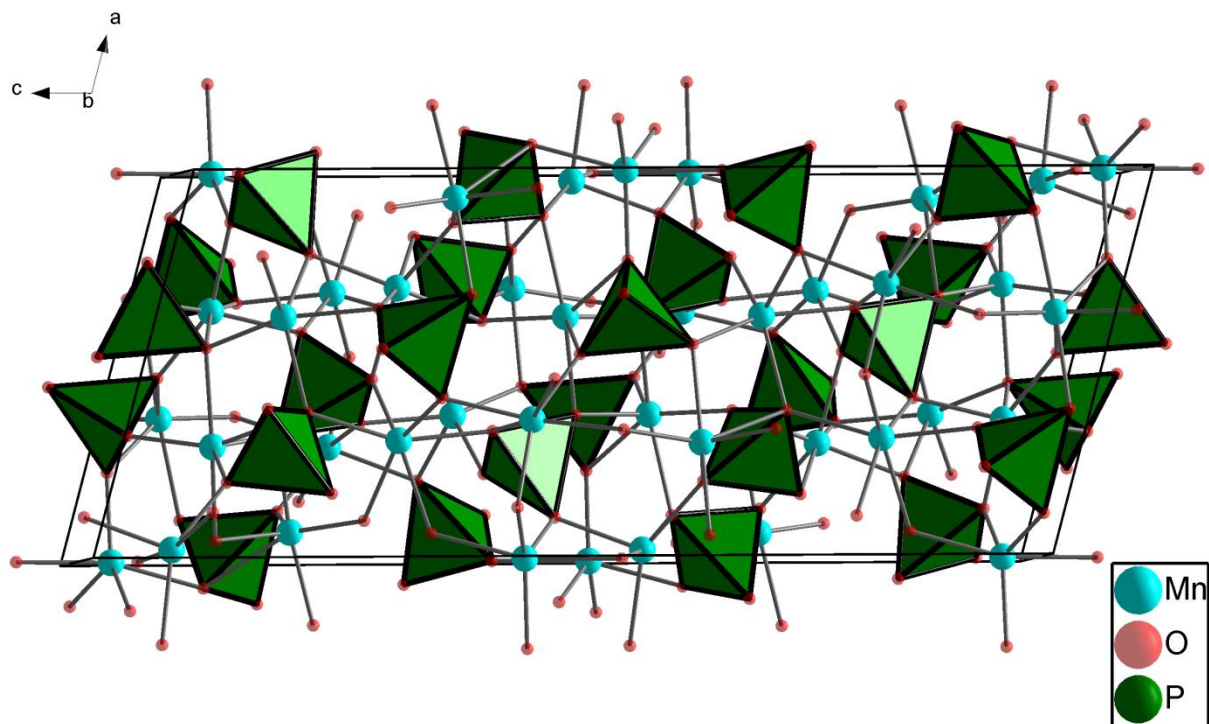


Abbildung 34. Struktur der bei Normalbedingungen stabilen  $\beta'$ -Modifikation von  $\text{Mn}_{1.5}\text{PO}_4$ .

Die  $\alpha$ -Modifikation von  $\text{Mn}_{1.5}\text{PO}_4$  ist isotyp zur bei Raumtemperatur stabilen Modifikation von  $\text{Fe}_{1.5}\text{PO}_4$ , Graftonit, und bildet sich unter hohen Drucken (25 kbar,  $600^\circ\text{C}$ , 24h) [109]. Diese Struktur wurde bereits in Kapitel 4.4.1, Seite 64, diskutiert.

Weiterhin existiert eine über Hydrothermalsynthese herstellbare  $\gamma$ -Modifikation [110], welche bezüglich ihrer Gitterparameter ( $a = 9.960 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.674 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.234 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 116.28^\circ$ ) und Raumgruppe ( $P12_1/a1$ ) zunächst eine Verwandtschaft zur Olivin-analogen Struktur von  $\text{Ni}_{1.5}\text{PO}_4$  (RG  $P112_1/a$ ) zu besitzen scheint; jedoch weicht hier  $\beta$  statt  $\gamma$  von  $90^\circ$  ab und die

Größe der Abweichung des Winkels von  $90^\circ$  ist sehr hoch. Zudem sind die Atompositionen nicht identisch zu denen des monoklinen Olivin-analogen Typs. Die starke Verzerrung bedingt, dass die hexagonal dichteste Packung der Anionen weiter verzerrt wird und die Mn-Kationen auf 4e statt oktaedrisch nun pentagonal-bipyramidal koordiniert werden (siehe Abbildung 35). Die  $\text{Mn}^{2+}$ -Kationen auf der 2a-Lage sind verzerrt oktaedrisch koordiniert; der mittlere Mn-O-Abstand beträgt  $2.22 \text{ \AA}$ , das Polyeder um die leere 2b-Lage ist stark verzerrt ( $\bar{d} = 2.57 \text{ \AA}$ ), wobei die einzelnen paarweise symmetrischen M-O-Abstände  $1.89 \text{ \AA}$ ,  $2.67 \text{ \AA}$  und  $3.16 \text{ \AA}$  betragen.

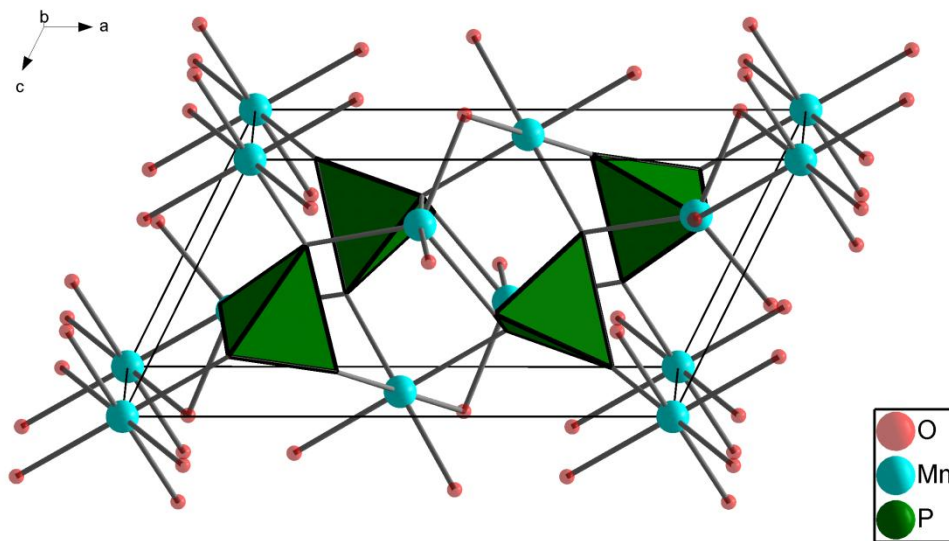


Abbildung 35. Die Struktur der  $\gamma$ -Modifikation von  $\text{Mn}_{1.5}\text{PO}_4$  (Raumgruppe  $P12_1/a1$ ).

#### 4.5.2 Über $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ im Bereich $0.9 \leq x \leq 1.0$

$\text{LiMnPO}_4$  mit Olivin-Struktur kann aus stöchiometrischen Mengen an  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{MnO}$  unter Verwenden einer dem Reaktionsgefäß im Ar-Strom vorangestellten Opfermenge an  $\text{MnO}$  sehr phasenrein als weißes Pulver erhalten werden. Bei Verwendung unreiner Gasatmosphären kann es leicht zur Bildung von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  kommen; solche Verunreinigungen bewirken dann meist einen bräunlich-rosa Schimmer des erhaltenen Pulvers. Die Verfeinerung des Diffraktogramms der Verbindung ist in Abbildung 36 dargestellt, die verfeinerten Strukturdaten sind in Tabelle 11 angegeben. Die verfeinerten mittleren M-O-Abstände betragen  $\bar{d}(\text{Li-O}) = 2.17 \text{ \AA}$ ,  $\bar{d}(\text{Mn-O}) = 2.19 \text{ \AA}$  und  $\bar{d}(\text{P-O}) = 1.57 \text{ \AA}$ . Die Mn-O und P-O-Abstände stimmen dabei mit den aus Shannon-Radien [55] zu erwartenden Abständen von  $2.20 \text{ \AA}$  und  $1.55 \text{ \AA}$  sehr gut überein, der zu erwartende Abstand von  $2.12 \text{ \AA}$  für Li-O wird deutlich überschritten. Aufgrund der Weichheit des Li-Kations ist ein solches Abweichen jedoch möglich. Das (im Vergleich zu  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) größere Mn-Kation scheint daher ein „Aufblähen“ des  $\text{LiO}_6$ -Polyeders zu verursachen.

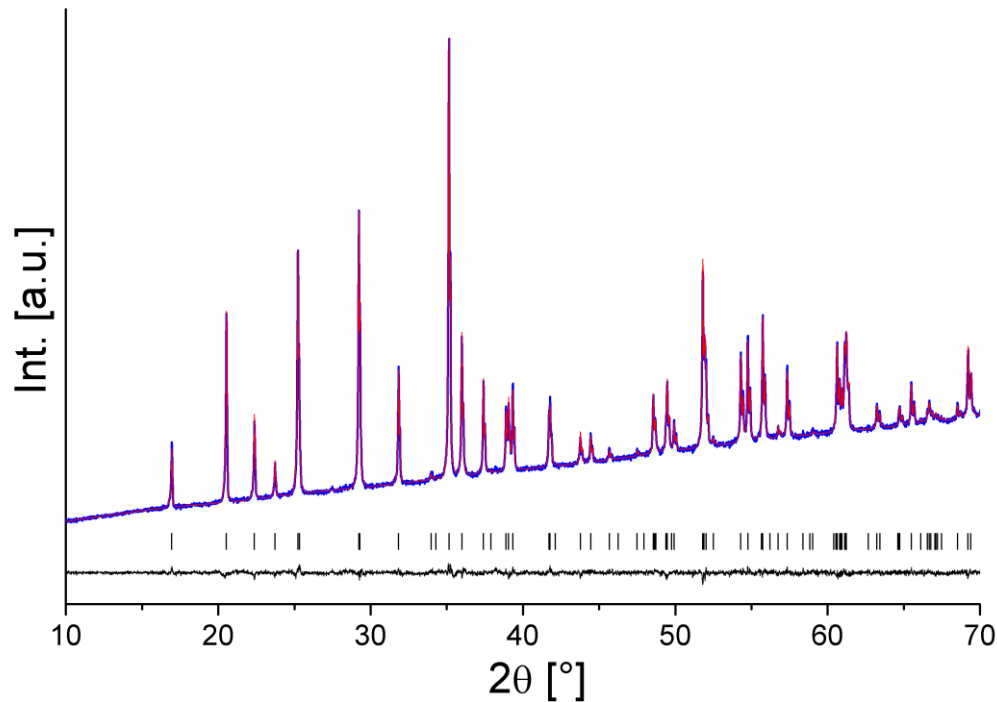


Abbildung 36. Rietveld-Analyse des Diffraktogramms der Verbindung  $\text{LiMnPO}_4$  ( $Pnma$ ). Messung blau, verfeinerte Kurve rot, Differenzkurve schwarz.

Tabelle 11. Verfeinerte Strukturdaten der Verbindung  $\text{LiMnPO}_4$  (RG  $Pnma$ ).  $B = 0.60(2) \text{ \AA}^2$ ,  $V = 302.70(1) \text{ \AA}^3$ .

Atom- sorte	Wyckoff- Lage	x	y	z	Besetzung
$\text{Li}^+$	4a	0	0	0	1
$\text{Mn}^{2+}$	4c	0.2821(1)	$1/4$	0.9707(2)	1
$\text{P}^{5+}$	4c	0.0931(1)	$1/4$	0.4084(3)	1
$\text{O}^{2-}$	4c	0.0993(3)	$1/4$	0.7328(5)	1
$\text{O}^{2-}$	4c	0.4534(3)	$1/4$	0.2143(5)	1
$\text{O}^{2-}$	8d	0.1626(2)	0.0456(3)	0.2755(3)	1
$a$ [Å]	10.4498(2)	$b$ [Å]	6.1048(1)	$c$ [Å]	4.7450(1)
$R_{wp}$	1.11 %	$R_{Bragg}$	0.63 %	GOF	1.21

Bereits für  $x = 0.9$  findet sich zusätzlich zur Olivin-Typ-Hauptphase eine kleine Menge einer weiteren Nebenphase, die jedoch nicht identifiziert werden konnte (siehe Abbildung 37). Die Gitterparameter und das Zellvolumen der Olivin-Typ-Phase ändern sich dabei signifikant und betragen  $a = 10.4624(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.1080(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.7487(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 303.46(4) \text{ \AA}^3$ . Auf der Li-Position lässt sich eine kaum signifikante Menge an  $\text{Mn}^{2+}$  verfeinern, das verfeinerte  $x$  der Phase beträgt  $0.982(4)$ . Die Volumenzunahme beträgt ca.  $0.76 \text{ \AA}^3$  und ist damit kleiner als die Differenz, die für  $\text{LiFePO}_4$  und  $\text{Li}_{0.9}\text{Fe}_{1.05}\text{PO}_4$  beobachtet wird ( $\sim 1.0 \text{ \AA}^3$ ). Aufgrund der Volumenzunahme, die durch Vergleich mit den anderen Systemen  $\text{Li}_x\text{M}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  ( $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$ ) ca.  $1.5 \text{ \AA}^3$  betragen sollte, lässt sich unter Vorbehalt (siehe nächste Abschnitte) die

Phasenbreite bis zu einer Formel von allerhöchstens  $\sim \text{Li}_{0.95}\text{Mn}_{1.025}\text{PO}_4$  vermuten. Weiterhin nehmen die Reflexe der nicht-stöchiometrischen Olivin-Phase im Vergleich zu  $\text{LiMnPO}_4$  selbst an Breite zu, was Verzerrungseffekte vermuten lässt ( $\epsilon_0 = 0.044\%$ ; beide Verbindungen wurden unter gleichen Bedingungen geheizt, so dass Kristallitgrößeneffekte weniger wahrscheinlich sind und für die Güte der Verfeinerung keine Signifikanz besitzen).

Die Reflexe der zusätzlich auftretenden Nebenphase (im späteren Verlauf dieses Kapitels als Nebenphase „B“ bezeichnet) scheinen bezüglich ihrer Lage eine gewisse Ähnlichkeit zum Olivin-Typ zu besitzen, jedoch ist auffällig, dass nicht alle Olivin-Reflexe einen solchen Ausläufer zu kleineren Winkeln besitzen (z. B. der Reflex bei  $29^\circ 2\theta$ , siehe Abbildung 37). Für höhere Mn-Gehalte ( $x < 0.9$ ) taucht, im Gegensatz zu den Co und Fe haltigen Systemen, keine weitere Olivin-Typ-Verbindung auf und die Gitterparameter ändern sich im Vergleich zur Probe der Zusammensetzung  $\text{Li}_{0.9}\text{Mn}_{1.05}\text{PO}_4$  nicht mehr signifikant. Die dann entstehenden Verbindungen sind in den Kapiteln 4.5.3 und 4.5.4 beschrieben.

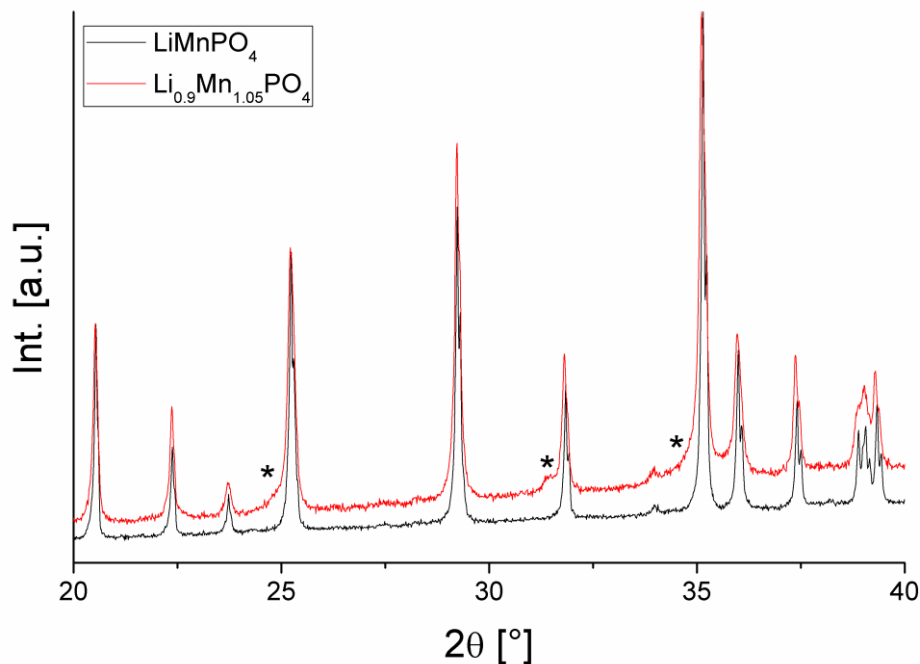


Abbildung 37. Vergleich der aufgenommenen Diffraktogramme von  $\text{LiMnPO}_4$  und einem Ansatz der Zusammensetzung  $\text{Li}_{0.9}\text{Mn}_{1.05}\text{PO}_4$ . Nebenphasen-Reflexe sind mit einem \* markiert.

Das systematische Auftreten der Nebenphase (insbesondere auch bei den lithiumärmeren Proben mit  $x < 0.9$ , siehe Kapitel 4.5.4, Seite 83) und der deutlich zu gering verfeinerte Mn-Gehalt auf der Li-Lage mahnen zur äußersten Vorsicht bei der Festlegung auf eine Dotierbarkeit von  $\text{LiMnPO}_4$  gemäß  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ . Es scheint sich am Material „irgendetwas“ zu verändern (die Volumenzunahme ist ausreichend signifikant) jedoch kann bezüglich der

genauen Art der ablaufenden Dotierung keine Aussage getroffen werden (siehe auch Kapitel 4.5.3 und 4.5.4).

Eine theoretische Begründung, warum die Dotierung von  $\text{LiMnPO}_4$  auf der Li-Lage deutlich ungünstiger ausfallen könnte als im Falle der anderen Übergangsmetalle und warum der Olivin-Typ bzw. eine Olivin-analoge monokline  $\text{Mn}_{1.5}\text{PO}_4$  bzw.  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ -Modifikation nicht existiert, lässt sich aus einer Betrachtung der Li/M-O Abstände erarbeiten. Im Zuge der bisher beschriebenen Untersuchungen der Systeme  $\text{Li}_x\text{M}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  (M = Ni, Co, Fe) konnte festgestellt werden, dass Leerstelle und eingebrachtes  $\text{M}^{2+}$  in der Li-Kette bevorzugt in Nachbaroktaedern entlang der b-Achse lokalisiert werden. Des Weiteren kontrahiert das Oktaeder um das eingebrachte  $\text{M}^{2+}$ , während das Oktaeder um die Leerstelle aufgrund der resultierenden Anionen-Repulsion expandiert. In Tabelle 12 sind die mittleren Li/M-O Abstände und die Ionenradien für die Verbindungen  $\text{LiMPO}_4$  zusammengefasst. Für Ni, Co und Fe ist in den Verbindungen  $\text{LiMPO}_4$  das Oktaeder um  $\text{Li}^+$  größer bis ca. gleich groß wie das Oktaeder um  $\text{M}^{2+}$ . Für Mn kehrt sich die Situation jedoch um und dies ist ungünstig für eine Dotierung der Li-Lage in  $\text{LiMPO}_4$  mit M-Kationen. In einem solchen Fall würde die Unterbringung des zu großen  $\text{Mn}^{2+}$  auf der Li-Lage die Expansion (statt Kontraktion) des Oktaeders bewirken. Würde das leere Oktaeder dann im Gegenzug kontrahieren, so wäre dies aufgrund der repulsiven O-O-Wechselwirkungen sehr ungünstig. Eine gleichzeitige Expansion um Kation und Leerstelle würde eine „Gesamtexpansion“ der Struktur bedingen, was sich auf die Coulomb-Energie negativ auswirken sollte. Daher verbietet sich die Dotierung von  $\text{LiMnPO}_4$  mit  $\text{Mn}^{2+}$  auf der Li-Lage möglicherweise aufgrund der ungünstigen Größenverhältnisse der Ionen, während sie in allen anderen Systemen, in denen günstigere Größenverhältnisse vorliegen, zu merklichen Graden stattfinden kann.

Tabelle 12. Mittlere verfeinerte M-O-Abstände der Verbindungen  $\text{LiMPO}_4$ ;  $r(\text{Li}) = 0.74 \text{ \AA}$ .

M in $\text{LiMPO}_4$	$d(\text{Li-O})_{\text{verfeinert}} [\text{\AA}]$	$d(\text{M-O})_{\text{verfeinert}} [\text{\AA}]$	$r(\text{M})_{\text{Shannon}} [\text{\AA}]$ [55]
Ni	2.12	2.08	0.70
Co	2.15	2.10	0.735
Fe	2.15	2.14	0.78
Mn	2.17	2.19	0.82

#### 4.5.3 Über $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ im Bereich $0 \leq x \leq 0.2$

$\text{Mn}_{1.5}\text{PO}_4$  kann aus  $\text{MnO}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  dargestellt werden. Ähnlich wie für  $\text{Co}_{1.5}\text{PO}_4$  kann es dabei zu geringen Verlusten an Phosphorsäure kommen, so dass ca. 1.5 wt-%  $\text{MnO}$  als Nebenphase erhalten wurden. Die erhaltene Struktur von  $\text{Mn}_{1.5}\text{PO}_4$  entspricht derjenigen der  $\beta'$ -Modifikation ( $P2_1/c$ ). Für die Verfeinerung des Diffraktogramms der Verbindung wurden die Strukturdaten von El-Bali et al. [108] verwendet und lediglich die Gitterparameter und ein



gemeinsamer Temperaturfaktor für alle Atome angepasst. Die verfeinerten Gitterparameter lauten  $a = 8.9625(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.057(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 21.496(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105.050(6) \text{ \AA}$  und weichen von den von El-Bali et al. [108] bestimmten Werten ( $a = 8.948 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.050 \text{ \AA}$ ,  $c = 21.513 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105.29^\circ$ ) geringfügig ab.

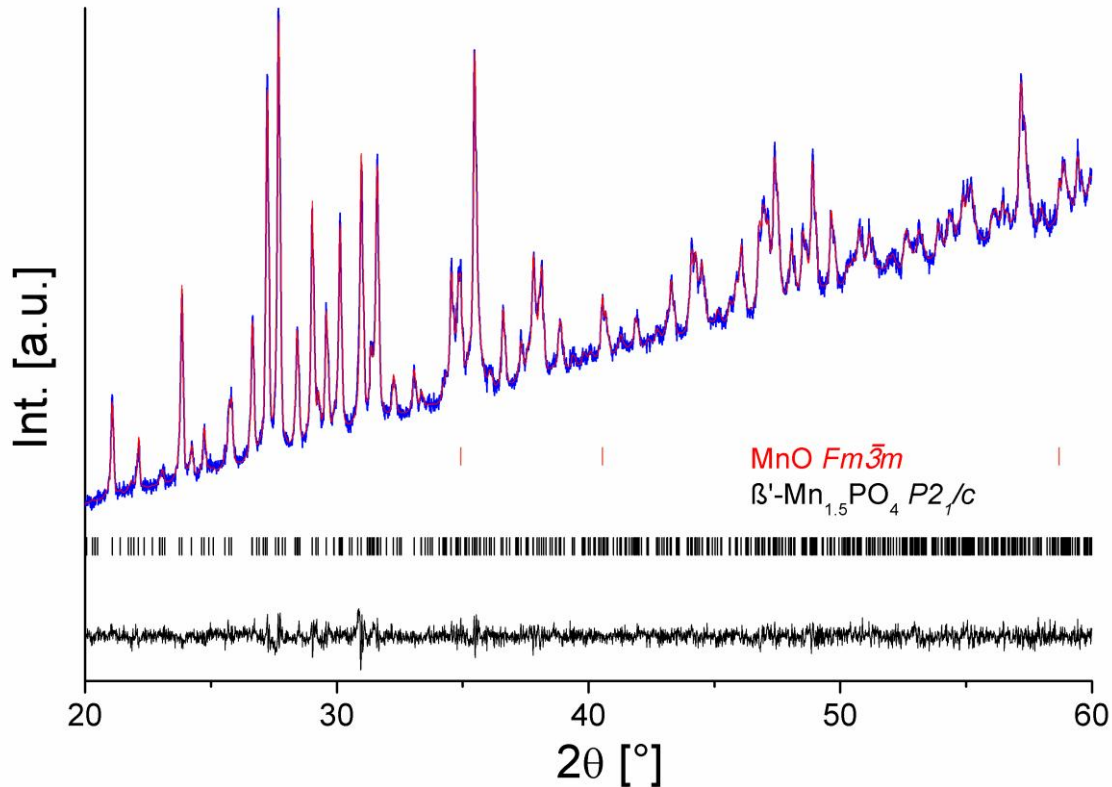


Abbildung 38. Rietveld-Analyse des Diffraktogramms der Verbindung  $\text{Mn}_{1.5}\text{PO}_4$ . Messung blau, verfeinerte Kurve rot, Differenz-Kurve schwarz.

Untersucht man das Diffraktogramm des Syntheseansatzes der Zusammensetzung  $\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{PO}_4$ , so findet sich darin keine  $\beta'$ -Modifikation von  $\text{Mn}_{1.5}\text{PO}_4$  mehr vor. Stattdessen wird hier das Entstehen 3er weiterer Phasen beobachtet:  $\alpha$ - $\text{Mn}_{1.5}\text{PO}_4$  als Hauptphase, eine  $\text{LiMnPO}_4$ -Olivin-Typ-Phase (RG  $Pnma$ ) sowie eine weitere, unbekannte Phase (siehe nächster Absatz) zuzüglich wenig MnO. Das Verhältnis der Gewichtsanteile von  $\alpha$ - $\text{Mn}_{1.5}\text{PO}_4$  zu der Olivin-Typ-Phase beträgt ca. 9 zu 1 und lässt darauf schließen, dass der Olivin-Typ die größte Menge an  $\text{Li}^+$ -Ionen enthält. Die verfeinerten Gitterparameter der  $\alpha$ - $\text{Mn}_{1.5}\text{PO}_4$ -Phase betragen  $a = 8.7959(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.4286(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.2502(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98.921(4)^\circ$ . Das Zellvolumen weicht mit  $620.70(4) \text{ \AA}^3$  vom von Nord et al. [109] bestimmten Volumen von  $620.81 \text{ \AA}^3$  kaum ab.



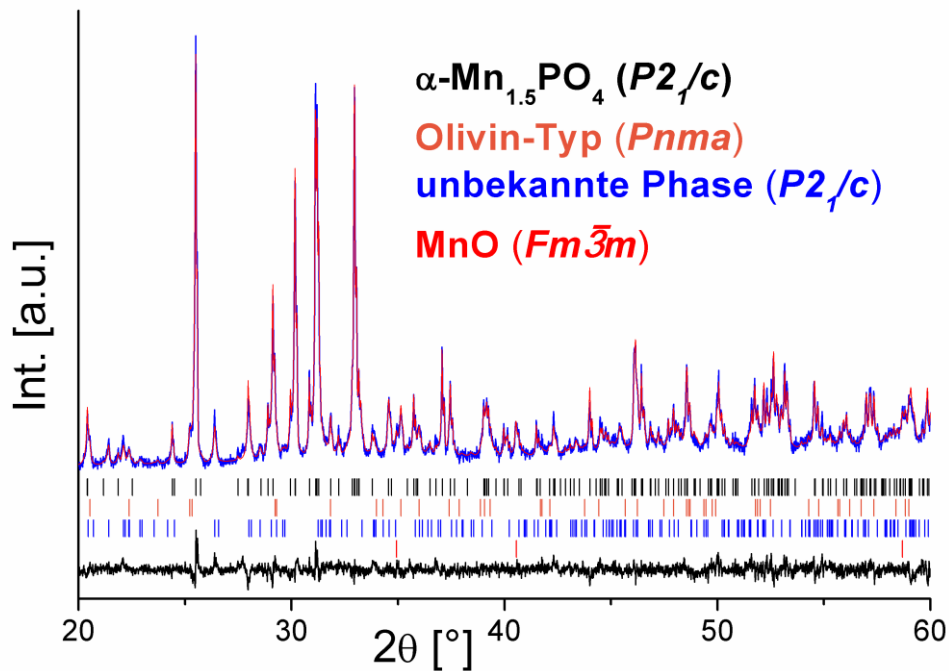


Abbildung 39. Rietveld-Analyse des Produktgemisches der Zusammensetzung  $\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{PO}_4$ . Gemessene Kurve blau, verfeinerte Kurve rot, Differenzkurve schwarz. Zur besseren Darstellung wurden gemessene und verfeinerte Kurve um eine lineare Funktion korrigiert.

Für die Zusammensetzung  $\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{1.40}\text{PO}_4$  wird als Hauptphase die bereits für  $\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{PO}_4$  als Nebenphase vorgefundene unbekannte Phase erhalten. Weiterhin enthält die Probe den Olivin-Typ mit näherungsweise Zusammensetzung  $\text{LiMnPO}_4$  sowie eine weitere Nebenphase, deren Zusammensetzung, Struktur und Einheitszelle unbekannt ist (im weiteren Verlauf der Arbeit als Nebenphase „A“ bezeichnet). Der relative Anteil der Nebenphase „A“ (geschätzt aus relativen integralen Reflexintensitäten) nimmt im Vergleich zur „unbekannten Hauptphase“ mit zunehmendem  $x$  (steigendem Li-Gehalt) ab (siehe 4.5.4). Dies weist daher stark darauf hin, dass diese Reflexe nicht zur „unbekannten Hauptphase“ gehören. Anhand der Messung der Probe der Zusammensetzung  $\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{1.40}\text{PO}_4$  konnte die unbekannte Haupt-Phase daher indiziert werden. Eine gute Anpassung des Diffraktogramms unter Verwendung der Pawley-Methode kann mit einer Zelle in der Raumgruppe  $P2_1/c$  und den Abmessungen  $a = 8.924(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.145(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.652(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 111.633(6)^\circ$  erfolgen (Abbildung 40). Durchsucht man die Pearson-Datenbank [111] nach Verbindungen mit ähnlichen Zellabmessungen, so finden sich diverse Verbindungen mit chemisch ähnlichen Elementen ( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_6(\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})(\text{SO}_4)_4$ ,  $\text{Cu}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_4$ ,  $\text{CoMoO}_4$ ,  $\text{HNa}_3(\text{SO}_4)_2$ ), unterschiedlichen Strukturen und gleicher Raumgruppe ( $P2_1/c$ ), wobei die Verwendung derer Strukturen als Startmodell zur Strukturverfeinerung zu keinem brauchbaren Ergebnis führte. Auch die Strukturbestimmung mittels Simulated Annealing erwies sich als nicht erfolgreich, sodass von der Phase lediglich die Zellmetrik bestimmt werden konnte. Auch wenn im Folgenden von einer  $P2_1/c$ -Phase gesprochen werden wird, so kann, da die Strukturklärung

nicht erfolgreich verlief, auch nicht mit letzter Sicherheit davon ausgegangen werden, dass diese Raumgruppe tatsächlich die Symmetrie der Struktur wiedergibt. Es handelt sich dabei lediglich um die höchstsymmetrische Raumgruppe, in der eine Indizierung möglich war.

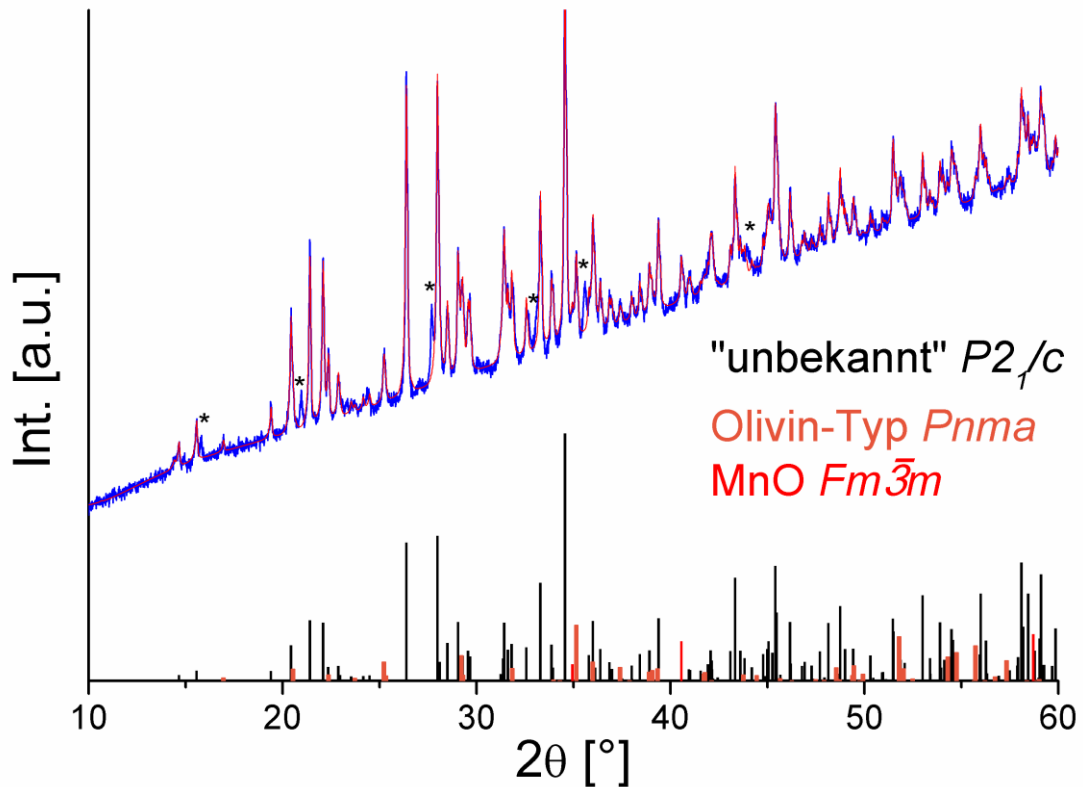


Abbildung 40. Rietveld-Analyse des Produktes der Zusammensetzung  $\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{1.40}\text{PO}_4$ . Messung blau, verfeinerte Kurve rot, Linienmuster siehe Abbildung. \* markiert Reflexe, die zu einer Nebenphase gehören (im späteren Verlauf der Arbeit als Nebenphase A bezeichnet).

Eine erste Abschätzung der Zusammensetzung dieser Phase kann unter Verwendung der Methode der Volumeninkremente über eine Betrachtung des Zellvolumens erfolgen. Da sich die  $P2_1/c$ -Verbindung für sehr Mn-reiche Zusammensetzungen vorfindet, kann davon ausgegangen werden, dass sie zu  $\text{Mn}_{1.5}\text{PO}_4$  eine gewisse „Ähnlichkeit“ besitzen sollte. Alle bekannten Modifikationen von  $\text{Mn}_{1.5}\text{PO}_4$  besitzen ein Zellvolumen von ca.  $311 \text{ \AA}^3$  pro 4  $\text{Mn}_{1.5}\text{PO}_4$ -Einheiten. Die Elementarzelle von  $\text{LiMnPO}_4$  enthält ebenfalls 4 Phosphat-Einheiten und besitzt ein Volumen von ca.  $302 \text{ \AA}^3$ . Das Volumen der Elementarzelle des neu entdeckten  $P2_1/c$ -Typs beträgt  $\sim 656 \text{ \AA}^3$ . Dividiert man diesen Wert durch zwei (um eine ähnliche Größendimension zu enthalten), so ergibt sich daraus  $328 \text{ \AA}^3$ . Dies ist in etwa  $17 \text{ \AA}^3$  zu groß und liegt deutlich außerhalb des Bereiches ( $302 - 311 \text{ \AA}^3$ ), der für eine Ortho-Phosphat-Verbindung zu erwarten wäre. In der Literatur ist die Verbindung  $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$  bekannt ( $2\text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_{1.5}\text{PO}_4$ ), die Eisen in zwei-wertiger Oxidationsstufe sowie Sauerstoffe enthält, die nicht an Phosphat gebunden sind [112]; das Volumen einer  $2\text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_{1.5}\text{PO}_4$ -Einheit beträgt ca.  $338 \text{ \AA}^3$ , während das Volumen von  $4\text{Fe}_{1.5}\text{PO}_4$ -Einheiten

#### 4 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-PHOSPHATE

301 Å<sup>3</sup> beträgt. Dementsprechend benötigt eine (Fe)O-Einheit ein Volumen von ca. 18.5 Å<sup>3</sup>, was an den hier bestimmten Wert von 17 Å<sup>3</sup> sehr nahe herankommt (eine ähnliche Abschätzung lässt sich für die in Kapitel 5.2.4, ab Seite 137 beschriebene Phase Mn<sub>20</sub>V<sub>4</sub>O<sub>32</sub> (4Mn<sub>3.5</sub>O<sub>4</sub>·4Mn<sub>1.5</sub>VO<sub>4</sub>) durchführen und man erhält dann ca. 21 Å<sup>3</sup> pro (Mn)O-Einheit). Geht man davon aus, dass dieser Platz überwiegend durch das Anion benötigt wird (Kationen besetzen die Lücken der Anionen-Packung), so lässt sich demnach eine Zusammensetzung YO·4Mn<sub>1.5</sub>PO<sub>4</sub> vermuten (Y = Mn oder Li). Dementsprechend ließe sich annehmen, dass die Zusammensetzung der Verbindung irgendwo zwischen den Zusammensetzungen Mn<sub>7</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> und Li<sub>2</sub>Mn<sub>6</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> liegt. Das zusätzliche Auftreten der weiteren „Nebenphase A“ geht mit der Annahme konform, dass sich die Zusammensetzung des neuen P2<sub>1</sub>/c-Typs tatsächlich nicht durch die Formel Li<sub>x</sub>Mn<sub>1.5-x/2</sub>PO<sub>4</sub> beschreiben lässt.

Des Weiteren liegt diese neue unbekannte Phase (P2<sub>1</sub>/c) für Werte von x höher als 0.2 als Mn-reiche Komponente vor und es werden dann daneben weder die α-Modifikation noch die β'-Modifikation von Mn<sub>1.5</sub>PO<sub>4</sub> vorgefunden (siehe nächstes Kapitel).

Zusammenfassend lässt sich an dieser Stelle sagen, dass der Li-arme Bereich des Systems Li<sub>x</sub>Mn<sub>1.5-x/2</sub>PO<sub>4</sub> anhand der gemachten Untersuchungen nur sehr schwer zu verstehen ist. Die hohe Zahl verschiedener Phasen bei nur geringfügig geänderter Zusammensetzung lässt sich nur schwer deuten. Das Auftreten von mehr als 2 Phasen weist auf ein Verlassen des binären Schnittes LiMnPO<sub>4</sub>-Mn<sub>1.5</sub>PO<sub>4</sub> hin; die gewählten Reaktionstemperaturen und Zeiten schließen kinetische Effekte eigentlich aus. Zu einem detaillierteren Verständnis des Systems müssten jedoch die Untersuchungen auf das komplette ternäre System Li<sub>2</sub>O-MnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ausgedehnt werden und solche Versuche wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht unternommen.

#### 4.5.4 Über Li<sub>x</sub>Mn<sub>1.5-x/2</sub>PO<sub>4</sub> im Bereich 0.2 ≤ x ≤ 0.9

Abbildung 41 zeigt die Diffraktogramme der Zusammensetzungen Li<sub>x</sub>Mn<sub>1.5-x/2</sub>PO<sub>4</sub> im Bereich 0.2 ≤ x ≤ 1. Der Anteil der neuen Phase mit unbekannter Struktur (P2<sub>1</sub>/c) nimmt mit zunehmendem x ab; für x = 0.9 ist diese Phase praktisch nicht mehr detektierbar. Die für kleine x-Werte auftauchende Nebenphase „A“ (grüne Markierung) ist ab 0.6 ≤ x nicht mehr zu erkennen. Für höhere x-Werte taucht im Bereich 0.7 ≤ x < 1 (evtl. auch bei x = 0.6, was nicht sicher ausgeschlossen werden kann) eine zusätzliche, unbekanntere „Nebenphase B“ auf (rosa Markierung); der LiMnPO<sub>4</sub>-ähnliche Olivin-Typ (Pnma) ist für alle Zusammensetzungen mit x > 0 stets vorhanden

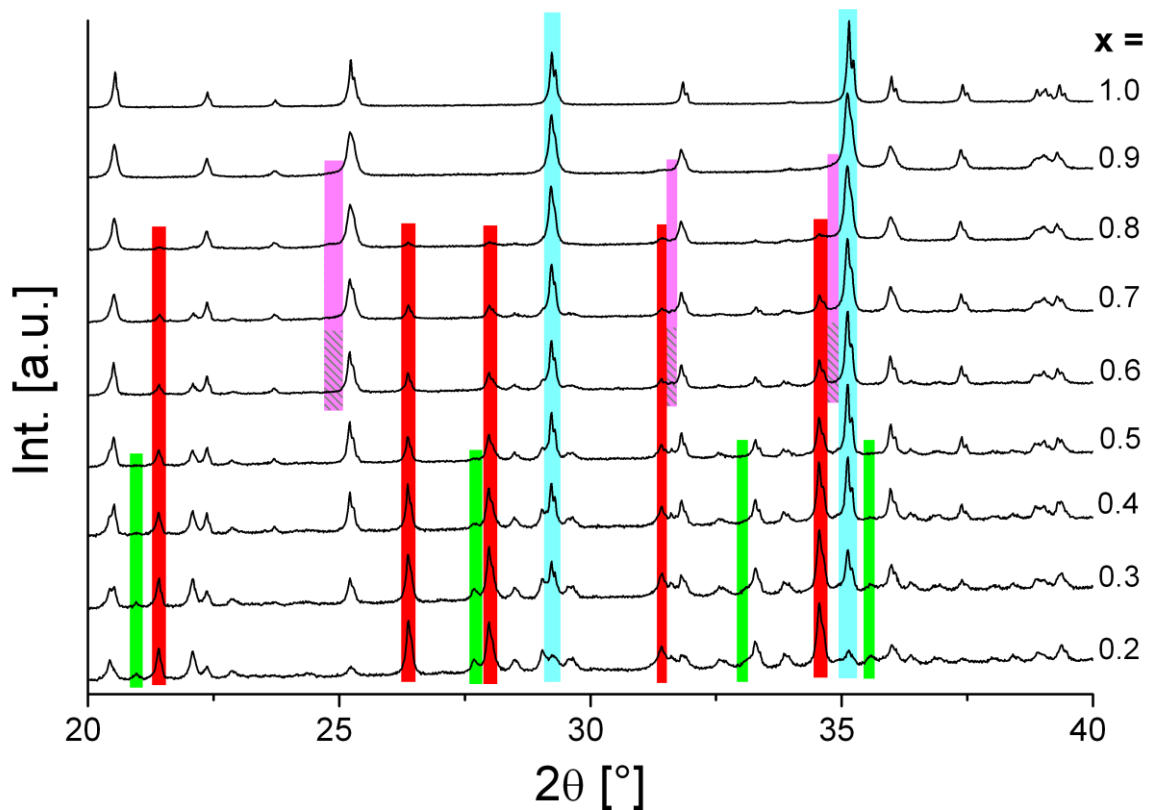


Abbildung 41. Diffraktogramme der dargestellten Verbindungen mit formaler Zusammensetzung  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ . Olivin-Typ ( $Pnma$ ) blau, neue Phase unbekannter Struktur ( $P2_1/c$ ) rot, unbekannte Nebenphase B rosa, unbekannte Nebenphase A grün.

In Abbildung 42 sind die untersuchten Zusammensetzungen zwischen  $\text{LiMnPO}_4$  und  $\text{Mn}_{1.5}\text{PO}_4$  (blaue Linie) auf einen Ausschnitt des ternären Phasendiagramms  $\text{LiO}_{0.5}\text{-MnO-PO}_{2.5}$  erweitert worden. Einen Gang entlang dieser blauen Linie, beginnend bei  $\text{LiMnPO}_4$ , kann man möglicherweise wie folgt verstehen: Unter der Annahme, dass der Olivin-Typ  $\text{LiMnPO}_4$  eine gewisse Dotierbarkeit besitzt, die jedoch möglicherweise nicht einem Dotiermechanismus  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  folgt, und eine weitere Nebenphase „B“ existiert (deren genaue Zusammensetzung nicht bekannt ist), tritt für lithiumreiche Verbindungen des Systems  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  (blaue Linie rechts außerhalb des hellroten Dreiecks, „Strichfächer“,  $x = 0.9$ ) die Nebenphase „B“ und  $\text{LiMnPO}_4^{\text{dotiert}}$  auf. Für sinkende Lithiumgehalte (blaue Linie im hellroten Dreieck,  $x = 0.8, 0.7$ ) nimmt der Anteil der Nebenphase „B“ immer stärker ab, zusätzlich taucht die neue Verbindung unbekannter Struktur ( $P2_1/c$ ) auf, deren Zusammensetzung im Bereich  $\text{Li}_2\text{Mn}_6\text{O}(\text{PO}_4)_4$  bis  $\text{Mn}_7\text{O}(\text{PO}_4)_4$  vermutet wird. Im Bereich des Schnittpunkts ( $x = 0.6$ ) der Verbindungslinie zwischen dieser „neuen“ Verbindung und  $\text{LiMnPO}_4^{\text{dotiert}}$  (gemeinsame Kante des roten und grünen Dreiecks) und der Verbindungslinie  $\text{LiMnPO}_4$  -  $\text{Mn}_{1.5}\text{PO}_4$  (hellblaue Linie) wird die Nebenphase „B“ (ebenso wie die Nebenphase „A“) schwer detektierbar; die sich dort bildenden Hauptphasen sollten überwiegend  $\text{LiMnPO}_4^{\text{dotiert}}$  sowie der neue „ $P2_1/c$ -Typ“ sein (für den Fall, dass die Zusammensetzung

*4 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-PHOSPHATE*

exakt der des Schnittpunktes entspricht, sollte weder Nebenphase „A“ noch „B“ vorgefunden werden). Werden die Zusammensetzungen noch lithiumärmer (blaue Linie im grünen Dreieck,  $x = 0.5, 0.4, 0.3, 0.2$ ), so koexistieren dann der „ $P2_1/c$ -Typ“,  $\text{LiMnPO}_4^{\text{dotiert}}$  und die Nebenphase „A“ unbekannter Zusammensetzung, wobei der Anteil der Nebenphase „A“ mit zunehmendem Mn-Gehalt zunimmt. Das Auftreten von  $\text{LiMnPO}_4^{\text{dotiert}}$  außerhalb des grünen Li-armen Bereiches ( $x < 0.2$ , orangenes „?“) kann jedoch anhand dieses Modells nicht erklärt werden. An dieser Stelle muss weiterhin erwähnt sein, dass die Zusammensetzungen der Nebenphasen „A“ und „B“ gänzlich unbekannt sind (ebenso vage ist die exakte „Richtung“ der Dotierung in  $\text{LiMnPO}_4$ ). Dies wird in der Darstellung durch Kreise ausgedrückt, die aus Gründen der übersichtlicheren Darstellbarkeit kleiner gewählt wurden, als der tatsächlichen Unsicherheit der Zusammensetzung entsprechen würde. Die Positionierung könnte zum Erhalt der „Dreiecke“ auf viele Arten und Weisen erfolgen, ohne dabei die prinzipielle „Art der Aussage“ deutlich zu verändern. Für den unbekanntes  $P2_1/c$ -Typ wurde weiterhin eine Zusammensetzung gewählt, die aus einer späteren Quantifizierung (siehe nächster Abschnitt) abgeschätzt wurde. Auch die exakte Lage dieser Phase ist daher unter Vorbehalt zu betrachten und auch Zusammensetzungen außerhalb der roten Linie können natürlich für diese Verbindung nicht gänzlich ausgeschlossen werden.

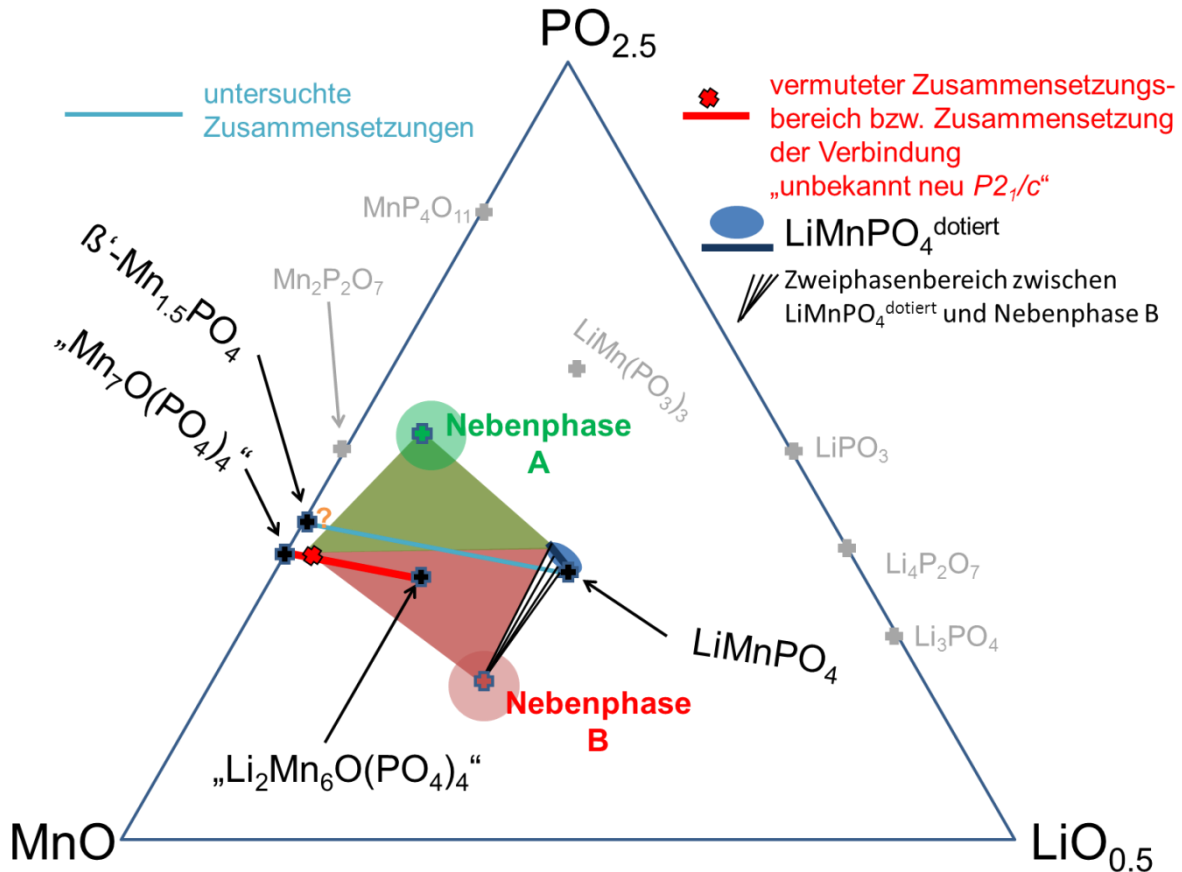


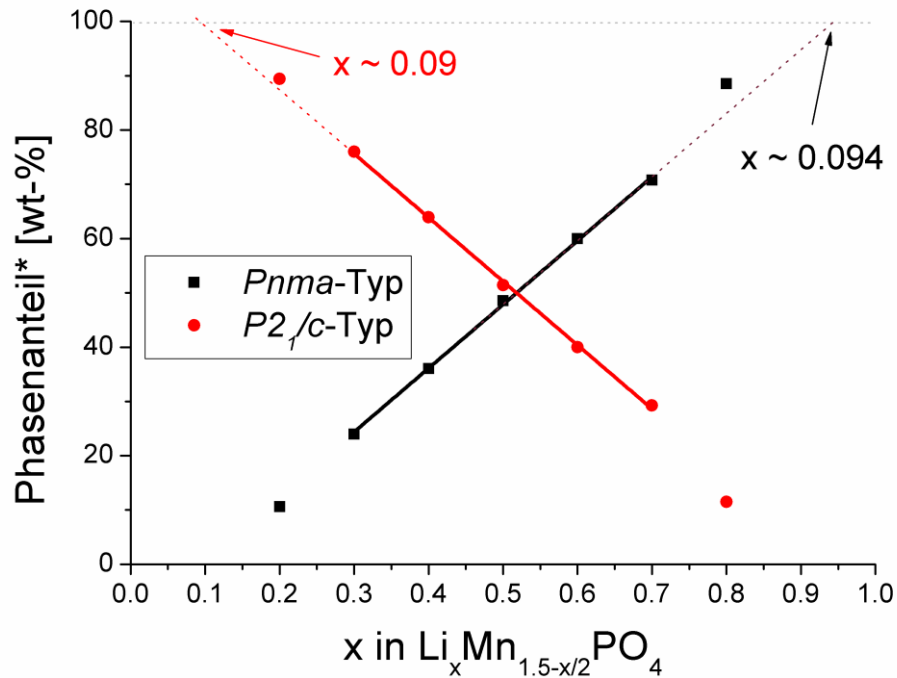
Abbildung 42. Mögliche Lage des untersuchten Schnitts  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x}\text{PO}_4$  in einem Ausschnitt des ternären Systems  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ . Die Zusammensetzungsbereiche der Nebenphasen A und B unbekannter Zusammensetzung (grüner und roter Kreis) sowie die detaillierte Richtung der Dotierung von  $\text{LiMnPO}_4$  sind unklar (blauer Kreis) und die Lagen der entsprechenden Kreise wurden in der Art und Weise gewählt, dass die mittels Röntgenbeugung vorgefundenen Phasen erklärt werden können. Es könnten jedoch auch andere Positionierungen gewählt werden, um dieses qualitative Bild zu erhalten und die Größe der Kreise entspricht nicht der tatsächlichen Unsicherheit der Zusammensetzung, welche insbesondere für A und B deutlich größer ist.

Für die Olivin-Typ-Phase und die neue monokline Phase ( $P2_1/c$ -Typ) unbekannter Struktur wurde, zur Abschätzung der Zusammensetzung der letzteren, eine Quantifizierung versucht. Hierbei wurde davon ausgegangen, dass beide Phasen ungefähr gleiche Streukraft pro Volumen besitzen. Werden die aufgenommenen Diffraktogramme um die Lorentz-Polarisation korrigiert und die Fläche der Reflexe bis  $60^\circ 2\theta$  integriert (unter der Annahme dass in diesem Winkelbereich die repräsentative Streuintensität der Phasen aufgenommen wird), so kann (unter der weiteren Vernachlässigung sonstiger Nebenphasen) aus dem Anteil dieser Intensität an der Gesamtstreuintensität der Gewichtsanteil einer Phase berechnet werden. Die so berechneten Gewichtsanteile sind in Abbildung 43 aufgetragen und erlauben eine grobe Abschätzung (unter Berücksichtigung der oben getroffenen Näherungen), in der Nähe welcher Zusammensetzung im System  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x}\text{PO}_4$  sich die Zusammensetzungen der Verbindungen  $\text{LiMnPO}_4^{\text{dotiert}}$  ( $Pnma$ ) sowie des „ $P2_1/c$ -Typs“ befinden. Hierbei bieten sich insbesondere die Zusammensetzungen an, bei denen keine bis wenig Nebenphase (A oder

#### 4 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-PHOSPHATE

B) gefunden wird. Überträgt man das für die  $P2_7/c$ -Phase erhaltene Verhältnis von Li zu Mn (0.09:1.455 für  $\text{Li}_{0.09}\text{Mn}_{1.455}\text{PO}_4$ ) auf das Verhältnis von Mn zu Li in einem System  $\text{Li}_2\text{Mn}_6\text{O}(\text{PO}_4)_4\text{-Mn}_7\text{O}(\text{PO}_4)_4$ , so ließe sich dadurch die Zusammensetzung des  $P2_7/c$ -Typs zu  $\sim\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{6.75}\text{O}(\text{PO}_4)_4$  abschätzen. Diese Abschätzung sollte, da der Zusammensetzungsbereich des  $P2_7/c$ -Typs selbst nur aus Volumeninkrementen geschätzt werden konnte, nicht überinterpretiert werden, zeigt jedoch, dass der neue „ $P2_7/c$ -Typ“ höchstwahrscheinlich Li enthält.

Verwendet man weiterhin die so bestimmten, an Verbindungen des Systems  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  angenäherten Zusammensetzungen ( $\text{Li}_{0.9}\text{Mn}_{1.455}\text{PO}_4$  und  $\text{Li}_{0.94}\text{Mn}_{1.03}\text{PO}_4$ ) sowie die aus den integralen Streuintensitäten errechneten Gewichtsprozent, so kann daraus die Gesamtzusammensetzung der Proben (Bereich  $0.2 \leq x \leq 0.8$ ) zurückgerechnet werden. Diese ergeben sich dann (mit einer maximalen Abweichung von  $\Delta x = 0.02$ ) als die aus den Einwaagen zu erwartenden Zusammensetzungen. Dies verdeutlicht nochmals, dass die Zusammensetzungen von  $\text{LiMnPO}_4^{\text{dotiert}}$  sowie des neuen „ $P2_7/c$ -Typs“ nicht allzu weit von Zusammensetzungen des Schnitts  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  entfernt liegen sollten, da selbst für Zusammensetzungen, bei denen die Nebenphasen A oder B erkennbar vorkommen, die aus den Einwaagen zu erwartenden Zusammensetzungen in guter Näherung rückgerechnet werden können. Die hier beschriebene Methode stellt einen neuartigen Ansatz dar, auch ohne Kenntnis von Strukturdaten Zusammensetzungen von Proben grob abzuschätzen.



**Abbildung 43.** Aus Streuintensitäten abgeschätzte Phasenanteile der Olivin-Typ ( $Pnma$ ) und der neuen monoklinen Phase ( $P2_1/c$ ). \*: Der Phasenanteil ist unter Vernachlässigung weiterer Nebenphasen berechnet worden und dies begründet, dass die nicht in die Gerade eingebundenen Punkte viel „ungenauer“ sind, da für solche Zusammensetzungen die Nebenphasen einen merklicheren Anteil besitzen.

#### 4.5.5 Synthese der Verbindungen des Systems $\text{Li}_x \text{Mn}_{1.5-x/2} \text{PO}_4$

Die Darstellung von  $\text{LiMnPO}_4$  erfolgte durch Kugelmahlen (Fritsch pulverisette 7, Stufe 7, 2h) stöchiometrischer Mengen an  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{MnO}$  und zweimaligem Heizen bei  $900^\circ\text{C}$  für 15 / 60 h mit zwischenzeitigem Homogenisieren unter fließender Ar-Atmosphäre. Als Reaktionsgefäß wurden Platinschiffchen verwendet und beim ersten Heizprozess wurde die Temperatur für 2h bei  $300^\circ\text{C}$  gehalten um das entstehende Wasser aus dem Reaktionsrohr auszutreiben. Der Probe wurde ein Schiff mit  $\text{MnO}$  als „Abfangmaterial“ für Spuren von Sauerstoff / Wasser zum Reinigen der Gasatmosphäre vorangestellt, was deutlich zur Verbesserung der Produktqualität (Vermeiden von Verunreinigungen an z. B.  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) beiträgt.

$\text{Mn}_{1.5}\text{PO}_4$  wurde unter analogen Bedingungen aus stöchiometrischen Mengen  $\text{MnO}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  dargestellt.

Die Synthese der Verbindungen  $\text{Li}_x \text{Mn}_{1.5-x/2} \text{PO}_4$  ( $0 < x < 1$ ) erfolgte nach Homogenisieren und Verreiben stöchiometrischer Mengen an  $\text{LiMnPO}_4$  und  $\text{Mn}_{1.5}\text{PO}_4$  im Mörser. Die Proben wurden zu einer Tablette kompaktiert und zweimal bei  $900^\circ\text{C}$  für 15 und 60 h unter fließender Ar-Atmosphäre und Verwenden von Opfer- $\text{MnO}$  in Platin-Gefäßen geheizt. Zwischen den Heizgängen erfolgte erneutes Vermörsern und Kompaktieren zu einer Tablette.



#### 4.5.6 Zusammenfassung des Systems $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass im System  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  viele unbekannte Phasen auftauchen, die strukturell nicht näher charakterisiert werden können und daher eine Quantifizierung nur abschätzungsweise zulassen, lässt sich dieses näherungsweise wie folgt zusammenfassend beschreiben, wobei die Aussagen unbestritten einen teilweise spekulativen Charakter besitzen:

- $\beta'$ - $\text{Mn}_{1.5}\text{PO}_4$  ist gegenüber der Dotierung mit Li nicht tolerant. Geringe Mengen an Li können das Entstehen der  $\alpha$ -Modifikation (Graftonit-Typ) verursachen ( $x = 0.1$ ), welche möglicherweise geringe Spuren an Lithium enthalten kann, wobei die Hauptmenge an Lithium jedoch vermutlich im zusätzlich gebildeten Olivin-Typ  $\text{LiMPO}_4^{\text{dotiert}}$  enthalten ist. Zusätzlich zu diesen Phasen wird der strukturell nicht charakterisierte monokline  $P2_1/c$ -Typ gebildet.
- Für noch höhere „ $\text{LiMnPO}_4$ -Gehalte“ ( $0.2 \leq x \leq 0.5$ ) verschwindet der Graftonit-Typ und es taucht zusätzlich zum strukturell nicht charakterisierten neuen „ $P2_1/c$ -Typ“ und zur  $\text{LiMnPO}_4$ -ähnlichen Olivin-Typ-Phase eine weitere unbekannte Nebenphase „A“ auf.
- Steigt der „ $\text{LiMnPO}_4$ -Gehalt“ weiter ( $x = 0.6$ ), so findet sich für diese Zusammensetzung letztlich in guter Näherung nur noch die neue Phase unbekannter Struktur ( $P2_1/c$ ) und der Olivin-Typ. Die Nebenphase „A“ ist nicht mehr detektierbar.
- Im Bereich  $0.7 \leq x \leq 0.9$  taucht eine geringe Menge weiterer unbekannter Nebenphase „B“ auf. Für  $x = 0.9$  kann der neue  $P2_1/c$ -Typ nicht mehr beobachtet werden; bei dieser Zusammensetzung wird eine geringe Menge einer weiteren Nebenphase „B“ sowie der Olivin-Typ gefunden, welcher letztlich für  $x = 1$  reinphasig erhalten werden kann.

Im Vergleich zu den anderen Systemen  $\text{Li}_x\text{M}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  ( $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$ ) besitzt das Mn-System ein deutlich komplexeres Verhalten und die Verbindung  $\text{LiMnPO}_4$  anscheinend nur eine sehr geringe Dotierbarkeit, die dem untersuchten Mechanismus der Dotierung der Li-Lage mit M-Kationen möglicherweise nicht folgt. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Struktur kein gleichzeitiges Aufweiten der Oktaeder um das eindotierte  $\text{M}^{2+}$  und die entstehende Leerstelle zulässt, deren paarweise Lokalisierung in Nachbaroktaedern entlang der b-Achse energetisch am günstigsten ist.

Aufgrund der vielen auftretenden Nebenphasen konnte das System  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  nur recht qualitativ verstanden werden. Hier sind sicherlich weitergehende Untersuchungen notwendig um die genaue Zusammensetzung und Struktur der „neuen“ monoklinen Phase ( $P2_1/c$ ) zu bestimmen, deren Zusammensetzung anhand von Volumeninkrementen auf einen Bereich von  $\text{Li}_2\text{Mn}_6\text{O}(\text{PO}_4)_4$  bis  $\text{Mn}_7\text{O}(\text{PO}_4)_4$  geschätzt wurde. Das Auftreten der weiteren

Nebenphasen „A“ und „B“ erhärtet die Vermutung, dass für den Großteil des Zusammensetzungsbereichs  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  ein ternäres System vorliegt.

Über eine Quantifizierung via Bestimmung der Gesamtstreuintensitäten konnten die Phasenanteile von Olivin-Typ einerseits und der  $P2_1/c$  Modifikation andererseits abgeschätzt werden. Anhand dieser Phasenanteile ließ sich eine ungefähre Zusammensetzung dieser beiden Verbindungen zu  $\text{Li}_{0.94}\text{Mn}_{1.03}\text{PO}_4$  und  $\sim\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{6.75}\text{O}(\text{PO}_4)_4$  („ungefähr  $\text{Li}_{0.09}\text{Mn}_{1.455}\text{PO}_4$ “) bestimmen, wobei die realen Zusammensetzungen wahrscheinlich, insbesondere im Falle der  $P2_1/c$ -Modifikation, nicht innerhalb des quasibinären Schnittes  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  liegen.

#### 4.6 Lithiumhaltige Übergangsmetall-PHOSPHATE – Ein Vergleich

Die Systeme  $\text{Li}_x\text{M}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  (M = Ni, Co, Fe; *nicht Mn*) besitzen eine hohe Ähnlichkeit bezüglich der darin auftretenden Phasen. Für alle 3 Verbindungen existiert eine Phase  $\text{M}_{1.5}\text{PO}_4$ , die in der monoklinen Olivin-analogen Struktur (RG  $P2_1/a$ ) kristallisiert. Diese ist für M = Ni die bei Normalbedingungen stabile Modifikation und kann für M = Fe unter hohen Drucken [104] und für M = Co als metastabile Modifikation [102] erhalten werden. In Tabelle 13 sind die zu beobachtenden Phasen übersichtlich zusammengefasst. Das System  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  grenzt sich von den anderen beiden deutlich ab: Hier existiert eine vollständige Mischkristallbildung zwischen den Randphasen, wobei zwischen  $x = 0.6-0.7$  eine Strukturverzerrung von orthorhombisch nach monoklin stattfindet. Diese wird durch Wechselwirkung der auf der Li-Lage in  $\text{LiNiPO}_4$  eindotierten  $\text{Ni}^{2+}$ -Kationen hervorgerufen, und es findet eine Ausordnung dieser Kationen auf der Li-Lage (4a in  $Pnma$ ) statt. Dies führt zu einer Aufspaltung dieser Lage in zwei zweizählige Lagen 2a und 2b in  $P2_1/a$ , wobei nur 2a besetzt wird. Im Zuge der monoklinen Verzerrung expandiert das leere Polyeder um 2b, wohingegen das gefüllte Polyeder um 2a kontrahiert (siehe Abbildung 14g, Seite 46)

**Tabelle 13. Übersicht der in den Systemen  $\text{Li}_x\text{M}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  vorgefunden Phasen. Die Primärfarben (gelb, rot, blau) kennzeichnen Bereiche, in denen die Verbindung als einphasiges Material existiert, die Sekundärfarben (orange, violett) Bereiche, in denen die Randphasen der angrenzenden Einphasengebiete koexistieren.**

x	$\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$	$\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$	$\text{Li}_x\text{Fe}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$	
1			$\text{Li}_x\text{Fe}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$	
0.9	$\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ Olivin-Typ, ( $Pnma$ )	$\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ Olivin-Typ, ( $Pnma$ )	Olivin-Typ, ( $Pnma$ )	
0.8				
0.7		( $Pnma$ ) + ( $P2_1/a$ )	(orange) ( $Pnma$ ) + ( $P2_1/a$ )	
0.6	(rot) $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ Olivin-Typ, ( $P2_1/a$ )			
0.5				
0.47-0.42		$\text{Li}_{0.47-0.42}\text{Co}_{1.265-1.29}\text{PO}_4$ Olivin-Typ, ( $P2_1/a$ )		
0.4				
0.3				
0.2		( $P2_1/a$ ) + ( $P2_1/c$ )		
0.16-0.14			$\text{Li}_{0.16-0.14}\text{Fe}_{1.43-1.42}\text{PO}_4$ Olivin-Typ, ( $P2_1/a$ )	
0.1			( $P2_1/a$ ) + ( $P2_1/c$ )	
0		$\text{Co}_{1.5}\text{PO}_4$ ( $P2_1/c$ )	$\text{Fe}_{1.5}\text{PO}_4$ ( $P2_1/c$ )	

Von Ni über Co nach Fe (nach Mn) nimmt die maximale Dotierbarkeit der Randphase  $\text{LiMPO}_4$  mit M auf der Li-Lage ab. Für Fe und Co erfolgt kein gleitender Übergang ins monokline für abnehmendes x; stattdessen werden zusätzlich zu der orthorhombischen Phase mit der der Randlöslichkeit entsprechen Zusammensetzung die im Zuge dieser Arbeit neu entdeckten Phasen  $\text{Li}_{0.47-0.42}\text{Co}_{1.265-1.29}\text{PO}_4$  und  $\text{Li}_{0.16-0.14}\text{Fe}_{1.43-1.42}\text{PO}_4$  gebildet, welche nur

eine geringe Phasenbreite zu besitzen scheinen. Nähert sich die Zusammensetzung weiter  $M_{1.5}PO_4$  an, so koexistieren diese Phasen gemeinsam mit der bei Standardbedingungen stabilen Modifikation von  $M_{1.5}PO_4$ , welche in beiden Fällen keine nennenswerte Dotierbarkeit mit Li besitzt. Es stellt sich daher die Frage, wieso diese monoklinen Olivin-analogen Verbindungen keine Mischkristalle mit den orthorhombischen Olivin-Typ-Verbindungen ausbilden. Um dies zu verstehen bietet sich ein Vergleich der Volumina der Elementarzellen der verschiedenen Verbindungen miteinander an (Tabelle 14). Hierbei ist zu erkennen, dass für die Ni-Verbindung nur ein sehr geringer Unterschied zwischen den beiden Randverbindungen  $LiNiPO_4$  und  $Ni_{1.5}PO_4$  existiert. Die gute Passung der Zellvolumina begünstigt, dass es zu keinen großen Spannungen zwischen „ $LiNiPO_4$ “-ähnlichen und „ $Ni_{1.5}PO_4$ “-ähnlichen Bereichen im Material kommt. Für  $LiFePO_4$  und  $LiCoPO_4$  sind diese Volumenunterschiede 5- bis 9-mal so hoch, so dass hier die Ausbildung zweier Olivin-Typ-Phasen mit unterschiedlichen Volumina günstig wird. Dass mit  $Li_{0.47-0.42}Co_{1.265-1.29}PO_4$  und  $Li_{0.16-0.14}Fe_{1.43-1.42}PO_4$  überhaupt zwei Olivin-Typ-Phasen gebildet werden liegt darin begründet, dass die bei Normalbedingungen stabilen Verbindungen  $Co_{1.5}PO_4$  und  $Fe_{1.5}PO_4$  eine andere Struktur besitzen, in welcher eindotiertes Li Zwischengitterplätze besetzen müsste, was sich auf die Coulomb-Energie der Verbindung möglicherweise negativ auswirkt. Die  $P2_1/a$ -Olivin-artige Struktur besitzt leere, energetisch günstige Zwischengitterplätze, welche im orthorhombischen  $LiMPO_4$ -Typ besetzt sind. Die Bildung des Olivin-Typs liegt nahe, da er für beide Verbindungen  $Co_{1.5}PO_4$  und  $Fe_{1.5}PO_4$  doch eine gewisse Stabilität besitzt, wenn auch nicht die höchste bei Normalbedingungen.

Tabelle 14. Volumen und Volumenunterschiede  $\Delta$  der Verbindungen in den Systemen  $Li_xM_{1.5-x/2}PO_4$ .

Volumen [ $\text{\AA}^3$ ]	M = Ni	M = Co	M = Fe
<b>LiMPO<sub>4</sub></b>	275.5	284.1	291.2
<b>M<sub>1.5</sub>PO<sub>4</sub></b>	276.7	290.5 [102]	301.3 [107]
<b><math>\Delta(M_{1.5}PO_4-LiMPO_4)</math></b>	1.2	6.4	10.1
<b>Li<sub>x</sub>M<sub>1.5-x/2</sub>PO<sub>4</sub></b>	-	287.4 x ~ 0.47-0.42	300.3 x ~ 0.16-0.14
<b><math>\Delta(M_{1.5}PO_4-Li_xM_{1.5-x/2}PO_4)</math></b>	-	3.1	1.0
<b><math>\Delta(Li_xM_{1.5-x/2}PO_4-LiMPO_4)</math></b>	-	3.4	9.1

Das Eindotieren von M auf Li-Plätze in  $LiMPO_4$  bringt das Entstehen von Leerstellen mit sich. Es wurde gezeigt, dass lokal um Leerstelle und eindotiertes M-Kation eine strukturelle Relaxation erfolgt. Das Polyeder um das eindotierte M-Kation kontrahiert, während das Polyeder um eine Leerstelle expandiert. Beide Spezies kommen bevorzugt in benachbarten Oktaedern entlang b vor, was im Zuge dieser Arbeit durchgeführte quantenmechanische Berechnungen bestätigen konnten. Die Ausordnung der eindotierten M-Ionen und die damit

## 4 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-PHOSPHATE

einhergehende monokline Verzerrung der Struktur begünstigen dabei solche Polyederdeformationen. In Tabelle 15 sind die verfeinerten Li/M-O-Abstände der Verbindungen  $\text{LiMPO}_4$  aufgelistet. Von Ni über Co nach Fe nähert sich der mittlere Kation-Anion-Abstand des größeren Li-Polyeders immer mehr dem des M-Polyeders an. Für Ni scheint die Situation ideal zu sein, denn das leere Polyeder kann im gleichen Maße expandieren wie das volle Polyeder kontrahiert. Für Co passen die Größenrelationen vermutlich ein wenig schlechter und für Fe werden sie zunehmend ungünstig. Dies erklärt, warum die  $\text{LiMPO}_4$ -Verbindungen mit wachsendem Radius von M zu geringeren Graden an M auf der Li-Position dotiert werden können als ihre jeweiligen „Vorgänger“. Hiermit kann weiterhin erklärt werden, dass die monokline Olivin-analoge Co-Verbindung deutlich Li-reicher ist als die entsprechende Eisenverbindung, da auch für  $\text{M}_{1.5}\text{PO}_4$  das Ersetzen von M gegen Li in gleichem Maße günstiger wird.

Tabelle 15. Mittlere verfeinerte M-O-Abstände der Verbindungen  $\text{LiMPO}_4$ ;  $r(\text{Li}) = 0.74 \text{ \AA}$ .

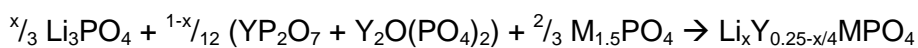
M in $\text{LiMPO}_4$	$d(\text{Li-O})_{\text{verfeinert}} [\text{\AA}]$	$d(\text{M-O})_{\text{verfeinert}} [\text{\AA}]$	$r(\text{M})_{\text{Shannon}} [\text{\AA}]$ [55]
Ni	2.12	2.08	0.70
Co	2.15	2.10	0.735
Fe	2.15	2.14	0.78
Mn	2.17	2.19	0.82

Betrachtet man die Größenverhältnisse in  $\text{LiMnPO}_4$  so fällt auf, dass hier sowohl das Polyeder um die Leerstelle (elektrostatische Abstoßung der Anionen) als auch das Polyeder um ein eindotiertes  $\text{Mn}^{2+}$ -Kation expandieren müssten. Dies lässt die Struktur aber anscheinend nicht ohne weiteres zu und dies ist vermutlich der Grund, warum eine Olivin-analoge Modifikation von  $\text{Mn}_{1.5}\text{PO}_4$  und eine monokline Olivin-analoge Verbindung  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x}\text{PO}_4$  nicht existieren. Eine geringe Phasenbreite von  $\text{LiMnPO}_4$  wird zwar beobachtet, jedoch kann in diesem Fall nicht mit Sicherheit bestimmt werden, ob diese Dotierung einem Mechanismus  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  folgt und auftauchende Nebenphasen lassen sogar vermuten, dass sich ein Großteil der Zusammensetzungen des Systems  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  in einem ternären Bereich des Systems  $\text{Li}_2\text{O-MnO-P}_2\text{O}_5$  befinden. Auf der Mn-reichen Seite wird zwar eine neue Phase unbekannter Struktur mit einer Zusammensetzung vermutlich nahe  $\text{Li}_{0.09}\text{Mn}_{1.455}\text{PO}_4$  (bzw.  $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{6.75}\text{O}(\text{PO}_4)_4$ ) gebildet, jedoch besitzt diese keinerlei strukturelle Verwandtschaft zum Olivin-Typ. Auch das Auftreten von  $\alpha\text{-Mn}_{1.5}\text{PO}_4$  bei sehr geringen Li-Gehalten, welches eigentlich eine Hochdruckmodifikation ist, wirft zusätzliche Fragen auf.

In der Einleitung dieses Kapitels (4.1, Seite 33) wurde beschrieben, dass in vielen in den letzten Jahren erschienen Artikeln die Dotierbarkeit der Li-Position in  $\text{LiMPO}_4$  mit höhervalenten Kationen angezweifelt wird („Recent calculations have determined that this

*material is not tolerant to aliovalent doping. The present work allows us to get some insight into understanding this feature. The first reason is the ionic nature of the material evidenced in the present work. As the material is ionic, any change in the charge distribution is expensive in energy. Therefore, any trial to put divalent dopants (like Mg, Mn, Co, or Ca<sup>2+</sup>) on a Li site will fail, because these aliovalent elements will prefer to be located on Fe sites to ensure charge neutrality. This is indeed the result of the calculations, and what is observed experimentally.*“ [61]). Theoretische Rechnungen stellen solche Dotierungen als „energetisch ungünstig“ dar („*LiFePO<sub>4</sub> is not tolerant to aliovalent doping (e.g., Al, Ga, Zr, Ti, Nb, Ta) on either Li (M1) or Fe (M2) sites,*“ [60]). Der Begriff „energetisch ungünstig“ besitzt allein jedoch wenig Bedeutung: Nur wenn eine energetisch sehr günstige Alternative existiert findet keine Dotierung statt und es erfolgt die Bildung einer Nebenphase. Dementsprechend ist die Stabilität einer Dotierung von der Art und relativen energetischen Lage weiterer Phasen im multinären Elementsystem abhängig. Die Existenz der Olivin-analogen monoklinen Modifikationen M<sub>1,5</sub>PO<sub>4</sub> (M = Ni, Co, Fe) belegt weiterhin, dass Leerstellen auf der Li-Position prinzipiell möglich sind und eine Ausordnung der M-Kationen auf der Li-Lage zu einer strukturellen Stabilisierung führen kann. Die hier durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass der Grad der Dotierbarkeit der Verbindungen LiMPO<sub>4</sub> in dieser stark ionischen Verbindungsklasse wieder einmal sehr stark von den relativen Ionengrößen von Dopanden, M-Kation und Li abhängt.

Die exakte Einstellung der stöchiometrischen Zusammensetzung durch Wahl geeigneter stöchiometrischer Precursoren und das Verwenden von klassischen Festkörpermethoden erlaubt eine detaillierte Bestimmung von Dotierbarkeitsgrenzen. So könnte vermutlich auch die Dotierbarkeit mit höhervalenten Kationen, wie z. B. Y<sup>4+</sup> (ein Großteil der Diskussion der Dotierbarkeit der Li-Lage entstand durch Versuch der Dotierung dieser Position mit Zr<sup>4+</sup> [98]), über analoge Routen und einen großen Zusammensetzungsbereich für x systematisch untersucht werden:



Die so erhaltenen Verbindungen könnten dann mit Röntgenbeugung, so die Messzeiten lange genug gewählt werden und genügend Streukontrast zwischen eindotiertem Metall und Li/M besteht, detailliert untersucht werden (ggf. in Kombination mit Neutronenpulverdiffraktometrie) und die Quantifizierung auftretender Nebenphasen kann die Bestimmung von Dotierbarkeitsgrenzen von LiMPO<sub>4</sub> erlauben. Die Verwendung kohlenwasserstoffhaltiger Precursoren und stark reduktiver Reaktionsatmosphären ist allem Anschein nach zur detaillierten Charakterisierung der reinen Materialeigenschaften sowie zur Untersuchung des Einflusses von Dotierungen aufgrund der Neigung zur Bildung von „unsystematischen“ Nebenphasen nur bedingt geeignet. Da letztlich jedoch die „Composite“-

*4 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-PHOSPHATE*

Eigenschaften solcher Materialien als Kathode interessieren und die Erzielung kleiner Partikelgrößen für die Verwendbarkeit des Materials sehr wichtig ist, ist das Einschlagen solcher Reaktionswege in anwendungsorientierteren Studien durchaus verständlich – es erschwert jedoch ungemein das Differenzieren verschiedener Effekte (leitfähige Nebenphasen vs. intrinsische Materialveränderung). Dass unterschiedliche Synthesebedingungen einen Einfluss auf die Materialeigenschaften haben können (Leitfähigkeit, etc.) ist literaturbekannt [113, 114]. Inwiefern die Synthese selbst einen unterschiedlichen Einfluss auf die Eigenschaften von  $\text{LiMPO}_4$  für unterschiedliche M haben kann, wird in dieser Arbeit in Kapitel 7, Seite 263, anhand eines „Gedankenexperimentes“ diskutiert.





## 5 Ergebnisse und Diskussion:

### Lithiumhaltige Übergangsmetall-VANADATE

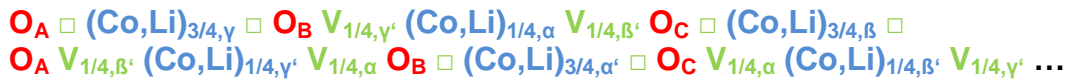
Das folgende Kapitel befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung lithiumhaltiger Übergangsmetall-Vanadate, wobei die in 5.2 bis 5.4 vorgestellten Systeme  $\text{Li}_x\text{M}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}; 0 \leq x \leq 1$ ) die Grundlagen für das Verständnis der in Kapitel 6, Seite 195, beschriebenen Charakterisierung von lithiumhaltigen Übergangsmetall-Phosphat–Vanadat Mischkristallen  $\text{LiM}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  legen sollen. Im folgenden Kapitel 5.1 werden jedoch zunächst Syntheseveruche der bislang unbekanntes Verbindung  $\text{LiFeVO}_4$  dargestellt und die erhaltenen Ergebnisse gedeutet.

#### 5.1 Gibt es $\text{LiFeVO}_4$ ? – Über Mären sowie eine „*alternative Geschichte*“

Der Inhalt des folgenden Kapitels wurde bereits zum überwiegenden Teil in [115] von Clemens et al. publiziert. Weiterhin wurden Teile der Ergebnisse bereits in der Diplomarbeit des Autors dieser Arbeit diskutiert [95], wobei eine detaillierte Klärung der dort angedeuteten Vermutungen erst im Laufe der Dissertation, insbesondere durch Charakterisierung mittels EXAFS/XANES und das Auffinden der Beschreibung einer Li-Fe-V-O-Spinell-Verbindung durch Wickham aus dem Jahre 1967 [116] erfolgen konnte.

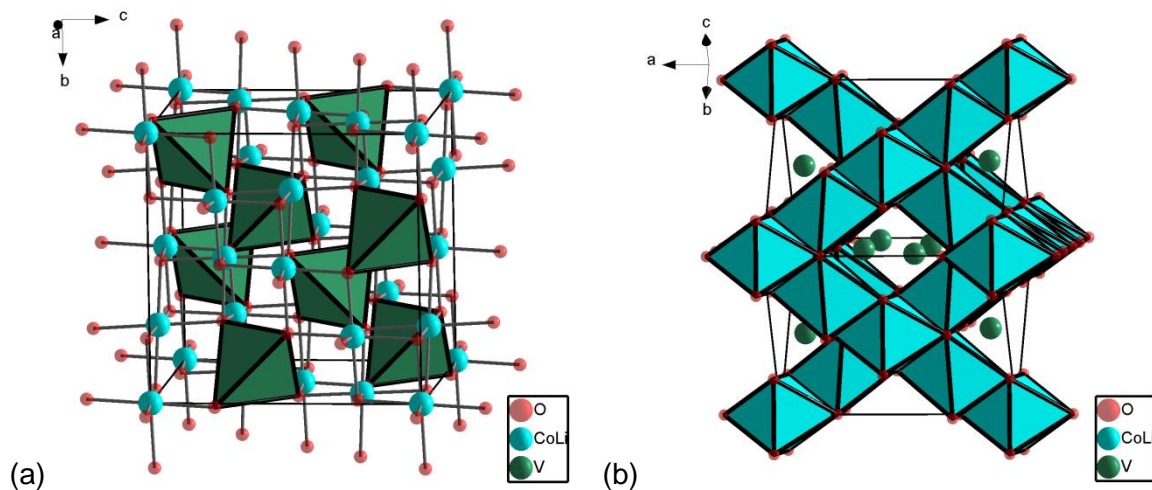
##### 5.1.1 Die Spinell-Struktur

In der kubischen Spinell-Struktur (Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$ , hier an der Ursprungswahl 2 diskutiert), benannt nach dem Mineral Spinell  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , kristallisieren viele lithiumhaltige Übergangsmetall-Verbindungen, wie z. B.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ ,  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  und  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , die potentielle Kandidaten als Elektrodenmaterialien in Lithiumionenbatterien sind. Die allgemeine Summenformel für Spinelle lautet  $\text{AB}_2\text{X}_4$ , wobei diese für lithiumhaltige Vanadate oftmals auf  $\text{ABVO}_4$  erweitert werden kann. Wie in Kapitel 5.1.4.1 gezeigt werden wird, können jedoch auch Verbindungen zu dieser Klasse gerechnet werden, die von dieser einfachen Summenformel deutlich abweichen. Es sind daher prinzipiell auch solche Formeln möglich, bei denen sich die Indizes durch Erweitern nicht-ganzzahlig machen lassen, z. B.  $\text{Li}_u\text{Fe}_{3.5-2u}\text{V}_{u-0.5}\text{O}_4$  ( $u \in \mathfrak{R}$ ) [115, 116]. Aufgrund dieser möglichen Variation der Zusammensetzung ist eine allgemeinere Formel  $\text{M}_{3-\delta}\text{X}_4$  zu bevorzugen, und  $\delta$  kann dabei auch höhere Werte annehmen (z. B.  $1/3$  in  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [117]). Die Spinellstruktur leitet sich von einer kubisch dichtesten Packung der X-Anionen ab. Da diese auf der speziellen Lage 32e mit einem freien Parameter ( $x, x, x$ ) sitzen, kann die Packung mehr oder weniger stark verzerrt sein ( $x_{\text{kdp}} = 1/4$ ). In dieser Kugelpackung werden die Lücken auf geordnete Art und Weise besetzt, was in Stapelfolge 3 dargestellt ist (am Beispiel  $\text{V}^{\text{T}}(\text{LiCo})^{\text{O}}\text{O}_4$ ).



**Stapelfolge 3: Die Spinellstruktur am Beispiel von  $\text{LiCoVO}_4$ : Sauerstoffatome (kdP) rot, Oktaederlücken blau, Tetraederlücken grün.**

In der kubischen Modifikation gibt es nur jeweils eine besetzte Tetraeder- (8b) und Oktaederlage (16c), weshalb die oben diskutierte Schreibweise  $\text{AB}_2\text{X}_4$  gerne verwendet wird. Sitzt das per definitionem kleinere A-Kation auf der Tetraederlücke ( $\text{A}^{\text{T}}\text{B}_2^{\text{O}}\text{X}_4$ ) so handelt es sich um einen normalen Spinell. Befindet sich das A Kation auf der Oktaederlücke ( $\text{B}^{\text{T}}(\text{AB})^{\text{O}}\text{X}_4$ ), so spricht man von einem inversen Spinell. Gründe für das Auftreten eines inversen Spinells können z. B. Effekte der Ligandenfeldstabilisierung bei Übergangsmetallen sein.



**Abbildung 44.** Die Spinell-Struktur am Beispiel von  $\text{LiCoVO}_4$ . Gezeigt sind die Teilstrukturen der Tetraeder (a) und der Oktaeder (b).

$\text{LiCoVO}_4$  [118],  $\text{LiNiVO}_4$  [118] und die Hochdruckmodifikation von  $\text{LiMnVO}_4$  [8] kristallisieren in der kubischen Spinellstruktur, wobei die Tetraederlücken durch die Vanadat-Kationen besetzt werden und die M und Li-Kationen auf der Oktaederlage statistisch verteilt sind. Obwohl Vanadium das kleinste Kation ist, wird die Struktur in der Literatur als inverser Spinell bezeichnet. Hier bezieht man sich zumeist auf das Li-Kation zur Bestimmung des Inversionsgrades und die Übergangsmetalle werden als „B-Kationen“ zusammengefasst.

### 5.1.2 Über Li-Fe-V-O-Verbindungen – Eine Literaturrecherche

Beim Durchsuchen der Strukturdatenbanken ICSD und Pearson [111, 119] finden sich dort Einträge zu den Verbindungen  $\text{LiMnVO}_4$ ,  $\text{LiCoVO}_4$ ,  $\text{LiNiVO}_4$ ,  $\text{LiCuVO}_4$  und  $\text{LiZnVO}_4$ . Augenscheinlich fehlt in der Reihe die Verbindung  $\text{LiFeVO}_4$ , welche (so sie denn existiert) ein interessanter Kandidat für die Verwendung als Kathodenmaterial in Lithiumionenbatterien sein könnte. Die oben genannten Verbindungen sind ortho-Vanadate mit pentavalenten

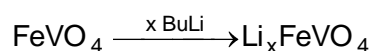
### 5 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-VANADATE

Vanadiumkationen in tetraedrischer Koordination und den Übergangsmetallen *Mn* [8, 120, 121], *Co* [9, 11, 13, 118], *Ni* [9, 10, 118, 122], *Cu* [123] und *Zn* [122, 124, 125] in zweiwertiger Oxidationsstufe, wobei diese mit Ausnahme der Zinkverbindung oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert sind. Lithium kann in dieser Verbindungsklasse sowohl in tetraedrischer (*LiMnVO<sub>4</sub>* und *LiZnVO<sub>4</sub>*) als auch in oktaedrischer Koordination vorgefunden werden.

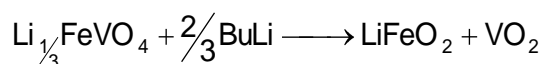
Im Gegensatz zu den bereits bekannten Verbindungen findet man Literaturbeschreibungen von *LiFeVO<sub>4</sub>* nur versteckt im Rahmen anderer Untersuchungen. Ein Bericht aus den frühen 60er Jahren von Blasse et al. [126] beschreibt die Untersuchung von Verbindungen des allgemeinen Typs  $\text{LiMe}^{3+}\text{Me}^{4+}\text{O}_4$  und  $\text{LiMe}^{2+}\text{Me}^{5+}\text{O}_4$ . Fehlgeschlagene Syntheseveruche eines *LiFeVO<sub>4</sub>* werden auf die Instabilität von  $\text{Fe}^{2+}$  gegenüber  $\text{V}^{5+}$  zurückgeführt, wobei nähere Ergebnisse zu den durchgeführten Versuchen nicht präsentiert werden.

In einer weiteren Veröffentlichung aus dem Jahre 1965 beschreibt Lenglet [127] Substitutionsreaktionen im Spinell *LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub>*, unter anderem mit  $\text{V}^{4+}$ , wo er ein quasibinäres System mit der hypothetischen Spinellverbindung *Li<sub>4</sub>V<sub>5</sub>O<sub>12</sub>* (diese konnte jedoch von Lenglet experimentell nicht dargestellt werden) beschreibt. Ein solches System hat nach Lenglet die allgemeine Formel  $\text{Li}_{0.5+5/6 \cdot a}\text{Fe}_{(1-a) \cdot 5/2}\text{V}_{5/3 \cdot a}\text{O}_4$  und für  $a \leq 0.6$  wurden Spinellphasen erhalten, wobei  $a = 0.6$  selbst einer Zusammensetzung *LiFeVO<sub>4</sub>* entspricht. Für diese Zusammensetzung wurde, aus der Interpretation magnetischer Messungen, eine Ionenverteilung auf Tetraeder- und Oktaederplätze gemäß  $(\text{Li}_{0.16}\text{Fe}_{0.49}\text{V}_{0.35})^{\text{T}}(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.51}\text{V}_{0.65})^{\text{O}}\text{O}_4$  angegeben. Weiterhin wird beschrieben, dass für  $a > 0.6$  (Vanadium-reichere Ansätze) keine einphasigen Produkte erhalten wurden. Als Syntheserouten wurden Festkörperreaktionen bei 900°C unter Schutzgasatmosphäre aus *LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub>*, *LiFeO<sub>2</sub>* und *VO<sub>2</sub>* gewählt.

Weitere Versuche zur Darstellung von *LiFeVO<sub>4</sub>* wurden von Hayashibara et al. [128] durchgeführt. Diese verwendeten als Ausgangssubstanz  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{VO}_4$ , welches sie mit n-BuLi gemäß



bis  $x \approx 1/3$  lithieren konnten. Eine Erhöhung des Lithiumgehalts bis  $x = 1$  bedingt eine Zersetzung des Materials gemäß



Bei weiterer Zugabe von n-BuLi erfolgt die Interkalation von Li in *VO<sub>2</sub>*. Diese Untersuchungen liefern wichtige Erkenntnisse bezüglich der Stabilität von  $\text{Fe}^{2+}$  gegenüber  $\text{V}^{5+}$ : So scheint

selbst  $\text{Fe}^{2+}$  (unter Vernachlässigen von Aspekten der Lithiierungskinetik) keine nennenswerte Stabilität gegenüber  $\text{V}^{4+}$  zu besitzen, da  $\text{V}^{4+}$  in einem  $\text{Fe}^{3+}/\text{V}^{4+}$ -Gemisch bevorzugt reduziert wird. Dies wurde von Hayashibara et al. zusätzlich durch Mößbauer-Messungen belegt, welche zeigten, dass Fe in allen untersuchten Zusammensetzungen stets in dreiwertiger Oxidationsstufe vorlag. Auch in der Literatur wurden keine Hinweise auf die Existenz von  $(\text{Fe}^{2+}, \text{V}^{4+})$ - oder gar  $(\text{Fe}^{2+}, \text{V}^{5+})$ -Verbindungen gefunden.

Als weitere Verbindung im System Li-Fe-V-O ist  $\text{Li}_2\text{FeV}_3\text{O}_8$  bekannt [129, 130]. Diese kann durch chemische Lithiierung von  $\text{FeV}_3\text{O}_8$  mit n-BuLi erhalten werden. Ebenso literaturbeschrieben ist die Bildung einer Mischkristallreihe zwischen den Spinellen  $\text{LiV}_5\text{O}_8$  und  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  ( $\text{Li}_{0.5}\text{M}_{2.5}\text{O}_4$ ), welche von Lenglet und Lensen [131] als lückenlos beschrieben wird.

Weiterhin bekannt und für die Diskussion späterer Ergebnisse von besonderer Bedeutung ist die Spinell-Verbindung  $\text{Li}_{1.375}\text{Fe}_{0.75}\text{V}_{0.875}\text{O}_4$ , welche die Übergangsmetalle Eisen und Vanadium in den Oxidationsstufen +3 und +5 enthält und von Wickham im Jahre 1967 beschrieben wurde [116]. Diese kann an Luft in einer Schmelze aus  $\text{LiVO}_3$  und  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  durch entsprechende Zugabe von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , raschem Abschrecken und Auswaschen der Lithiumvanadate erhalten werden. Die Phase ist jedoch thermodynamisch nicht stabil und längeres Erhitzen auf Temperaturen über  $500^\circ\text{C}$  führt zur Zersetzung in die Ausgangsverbindungen. Weiterhin darf die Konzentration an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in der Schmelze nicht zu hoch gewählt werden, da ansonsten dieses als weitere, nicht auswaschbare Nebenphase entsteht.

In den letzten Jahren, mit Beginn im Jahr 2006, erschienen Artikel von M. Ram [132, 133], in denen die Darstellung von reinphasigem  $\text{LiFeVO}_4$  beschrieben wird. Dieses kann laut deren Berichten durch einfache Festkörperreaktion von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  bei  $\sim 580^\circ\text{C}$  erhalten werden. Das aufgenommene Beugungsbild wurde im orthorhombischen Kristallsystem indiziert, wobei die Bestimmung der Struktur nicht erfolgte. Die dabei bestimmten Gitterparameter lauten  $a = 4.3368 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.884 \text{ \AA}$  sowie  $c = 16.3426 \text{ \AA}$  [133]. Ebenso wird in weiteren Veröffentlichungen [134-144] die Darstellung weiterer eisenhaltiger Vanadate  $\text{Li}(\text{M}, \text{M}', \text{Fe})\text{VO}_4$  beschrieben. Alle hergestellten Verbindungen kristallisieren dabei ebenfalls in einem orthorhombischen Kristallsystem, die Struktur wird nicht beschrieben und die bestimmten Gitterparameter weichen deutlich von denen der synthetisierten analogen Verbindungen ab (z. B.  $a = 3.5637 \text{ \AA}$ ,  $b = 17.7486 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.2884 \text{ \AA}$  für  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{VO}_4$  [142]).

In den folgenden Abschnitten soll kurz eine Beschreibung der Ergebnisse eigener, den Synthesenanleitungen von Ram et al. [132, 133] nachempfunderer, Ansätze sowie

alternativer Ansätze mit neuer Synthesestrategie zur Darstellung von  $\text{LiFeVO}_4$  und entsprechend nickeldotierten Verbindungen  $\text{LiFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{VO}_4$  erfolgen.

### 5.1.3 $\text{LiFeVO}_4$ und $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{VO}_4$ nach den Synthesevorschriften von Ram – eine Untersuchung veröffentlichter Ergebnisse

Unter Berücksichtigung der Synthesevorschriften von Ram wurde die Darstellung der Verbindungen  $\text{LiFeVO}_4$  [132, 133] und  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{VO}_4$  [142] versucht. Die aufgenommenen Diffraktogramme zeigen eine hohe Ähnlichkeit zu denen von Ram. Die Beschreibung des Beugungsbildes unter Verwendung der von Ram beschriebenen Zellen nach der Pawley-Methode erweist sich jedoch als falsch. Um die Anpassung entsprechend durchzuführen mussten in ihrer Höhe nicht plausible Nullpunktverschiebungen ( $\sim 0.5^\circ 2\theta$ ) angenommen werden und selbst dann konnten die aufgenommenen Diffraktogramme nur unzureichend angepasst werden ( $R_{\text{wp}} \sim 5.7\%$  im Falle von „ $\text{LiFeVO}_4$ “). Wird das Beugungsbild jedoch mit der Rietveld-Methode als eine Mischung aus  $\text{LiVO}_3$  ( $C2/c$ ) und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $R\bar{3}c$ ) im Falle des  $\text{LiFeVO}_4$ -Ansatzes (Abbildung 45) sowie als Mischung aus  $\text{LiNiVO}_4$  ( $Fd\bar{3}m$ ),  $\text{LiVO}_3$  ( $C2/c$ ),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $R\bar{3}c$ ) und  $\text{NiO}$  ( $Fd\bar{3}m$ ) für den Ansatz von  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{VO}_4$  (Abbildung 46) verfeinert, werden gute Anpassungen mit  $R_{\text{wp}}$ -Werten von 2.8 % und 2.2 % erhalten.

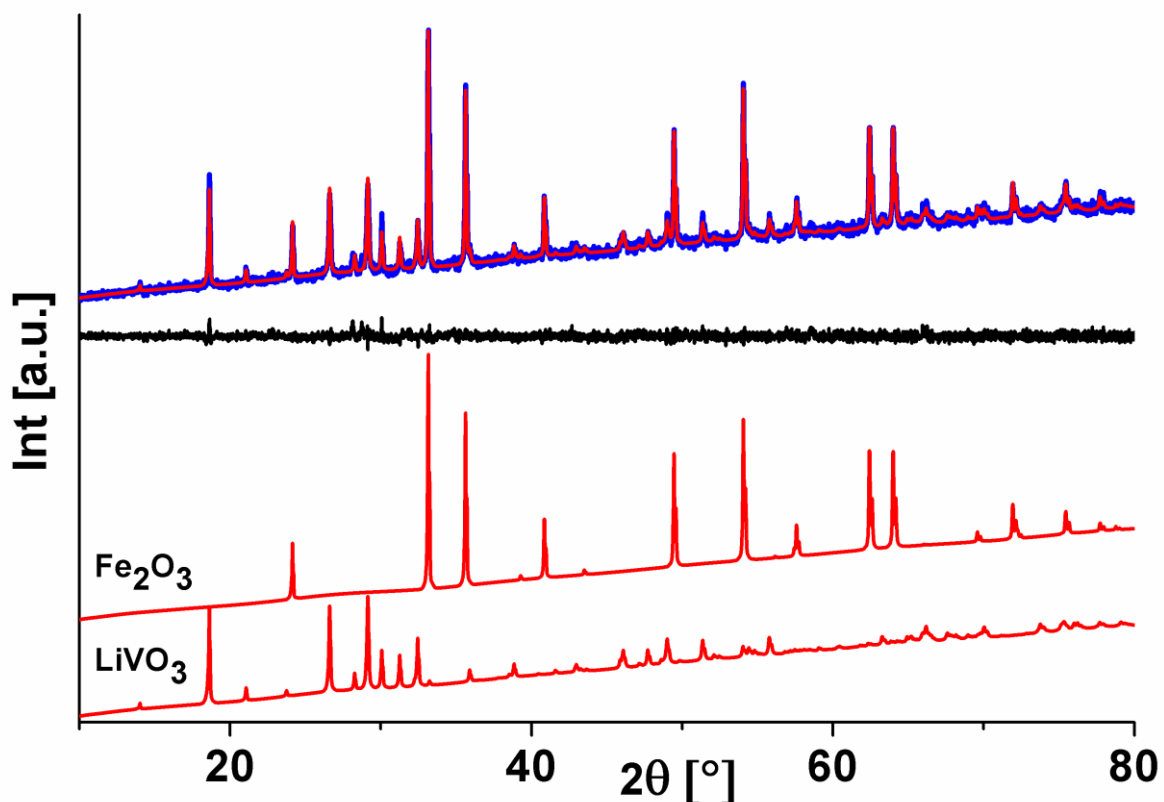


Abbildung 45. Rietveld-Analyse des Diffraktogramms des Produktes des Syntheseansatzes von  $\text{LiFeVO}_4$  nach Ram [132, 133]. Verfeinerte Kurve (rot), gemessene Kurve (blau) sowie Differenz-Kurve (schwarz) sind im oberen Teil, verfeinerte Kurven von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{LiVO}_3$  (rot) im unteren Teil der Abbildung gezeigt.

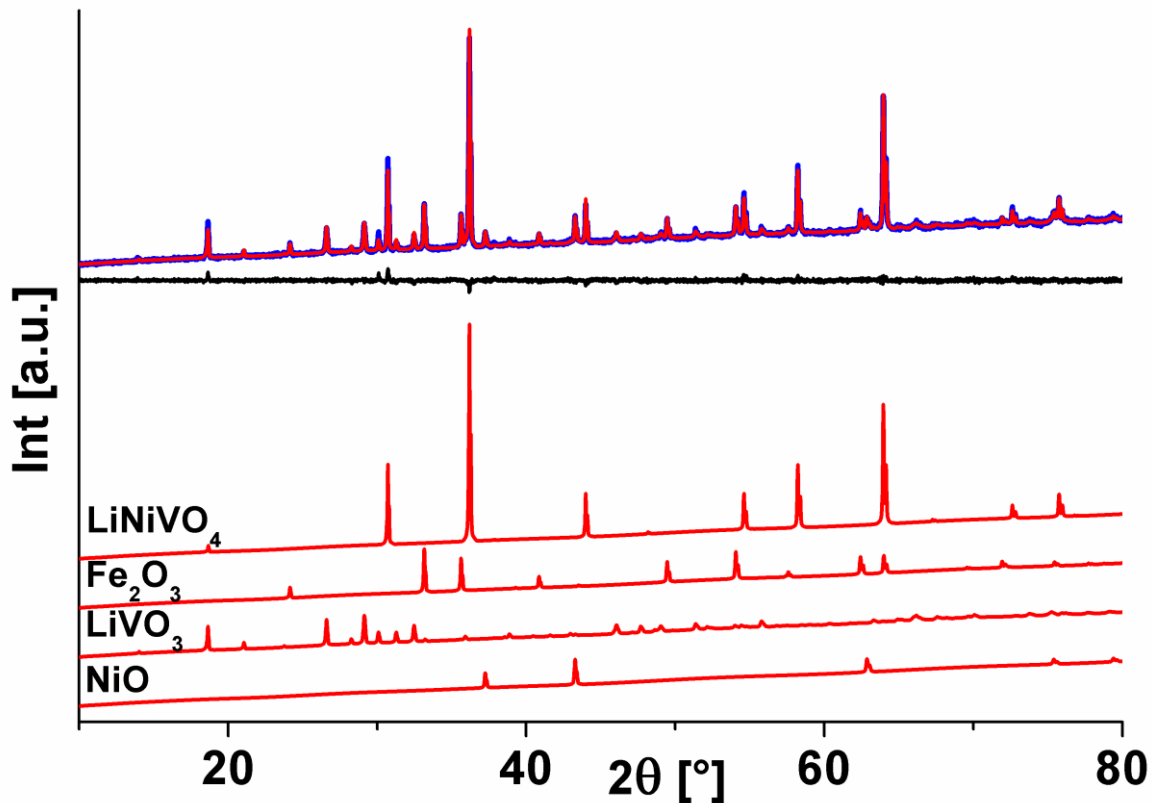
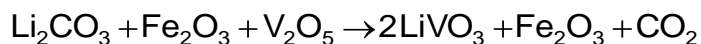


Abbildung 46. Rietveld-Analyse des Diffraktogramms des Produktes des Synthesansatzes von  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{VO}_4$  nach Ram [142]. Verfeinerte Kurve (rot), gemessene Kurve (blau) sowie Differenz-Kurve (schwarz) sind im oberen Teil, verfeinerte Kurven von  $\text{LiNiVO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$  und  $\text{LiVO}_3$  (rot) im unteren Teil der Abbildung gezeigt.

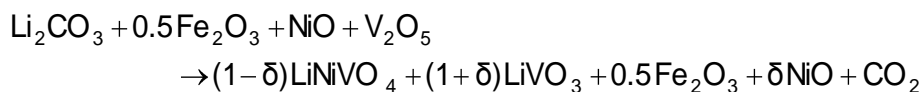
Ram et al. konnten ihre Reaktionsprodukte nicht als Multiphasen-Mischungen identifizieren und nutzten stattdessen sehr große Elementarzellen zur Indizierung der Reflexe. Im Zuge dieser Indizierung wurden die beiden intensivsten Reflexe von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , (1 0 4) und (1 1 0), den (0 1 6) und (1 4 2) (im Fall von „ $\text{LiFeVO}_4$ “) bzw. den (0 6 2) und (0 7 1) Reflexen (im Fall von „ $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{VO}_4$ “) zugeordnet, was aus kristallographischer Sicht nicht sinnvoll ist. Das Verwenden von Elementarzellen mit hohem Zellvolumen ermöglicht eine Indizierung, da in diesem Fall sehr viele Reflexe in geringem Abstand bei kleinen  $2\theta$ -Werten entstehen. Durch Verwenden einer solchen Indizierungsstrategie können sicherlich beliebige mehrphasige Mischungen beschrieben werden, sofern man die verwendeten Zellen nur beliebig groß werden lässt.

Weiterhin muss in Betracht gezogen werden, dass die Darstellung ausgehend von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  bei 570-580°C an Luft durchgeführt wurde. Unter diesen gewählten Bedingungen ist die Reduktion sowohl für  $\text{V}^{5+}$  als auch für  $\text{Fe}^{3+}$  sehr unwahrscheinlich und könnte vermutlich nur durch eine hohe strukturelle Stabilisierung der jeweiligen Ionenspezies („maßgeschneiderte“ Ionenkoordination) erreicht werden. Demnach lauten die Reaktionsgleichungen zu den von Ram durchgeführten Reaktionen

## 5 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-VANADATE



sowie



wobei  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und im letzteren Fall zusätzlich NiO (teilweise) unreaktiv in der Mischung verbleiben. Besonders im Fall des „LiFeVO<sub>4</sub>“-Ansatzes zeigt die Phasenmischung die typisch rostrote Farbe von Hämatit. Für die LiNiVO<sub>4</sub> Phase weicht der beobachtete Gitterparameter von  $a = 8.22664(2) \text{ \AA}$  von dem von reinem LiNiVO<sub>4</sub> ( $a = 8.22171(2) \text{ \AA}$ ) geringfügig ab, sodass auch eine geringe Abweichung von dieser Stöchiometrie nicht auszuschließen ist.

Es lässt sich zusammenfassen, dass die Synthese von LiFeVO<sub>4</sub> und LiFe<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>VO<sub>4</sub> nicht über die von Ram et al. vorgeschlagenen Syntheserouten erfolgen kann. Selbst die Bezeichnung als Multikomponentenmischungen dieser Zusammensetzung wäre falsch, da die Elementarzusammensetzungen nach seinem Ansatz LiFeVO<sub>4.5</sub> sowie LiFe<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>VO<sub>4.25</sub> lauten (weil keine Reduktion stattfand). Die hier aufgenommenen Beugungsbilder zeigen weiterhin den sehr intensiven (2 0 0) Reflex der LiVO<sub>3</sub>-Phase bei einem Winkel unterhalb von 20° (2θ), der außerhalb des von Ram et al. gewählten Messbereichs liegt. Dieser Reflex kann in der von Ram et al. gewählten Zelle nicht indiziert werden. Es besteht weiterhin die vage Vermutung, dass die von Ram et al. aufgenommenen Diffraktogramme (wobei die Abbildungen derer in den Originalartikeln [132, 133] sehr schlechte Auflösungen besitzen) nachträglich manipuliert wurden. So ist der Untergrund an Stellen, wo eigentlich Reflexe sein sollten, merkbar glatter und flacher, als er es an anderen Stellen ist.

Auch für die von Ram et al. gemessenen hohen elektronischen Leitfähigkeiten kann eine einfache Erklärung gegeben werden. Die Reflexe von LiVO<sub>3</sub> im Ram-Diffraktogramm [132, 133] sind sehr breit. Dies liegt vermutlich daran, dass LiVO<sub>3</sub> sehr hygroskopisch ist [145] und daher vermutlich teilweise vor deren Messungen hydrolysiert wurde. Demnach wurde möglicherweise eine hohe Protonenleitfähigkeit oder eine hohe intrinsische ionische Leitfähigkeit [145] von LiVO<sub>3</sub> gemessen.

Auch wenn im Rahmen dieser Arbeit nicht alle von Ram et al. durchgeführten Synthesen nachgeprüft wurden, so zweifle ich sehr, dass die Synthesen diverser Verbindungen der Zusammensetzung LiFe<sub>1-x-y</sub>M<sub>x</sub>'M<sub>y</sub>''VO<sub>4</sub> (M', M'' = Co, Ni, Mn, Cu) [134-141, 143, 144, 146] einphasige Produkte lieferten, die im orthorhombischen Kristallsystem mit unbekannter Struktur kristallisieren. Die abgebildeten Diffraktogramme, sofern sie in den Artikeln abgebildet sind, zeigen das Auftreten einer Spinellphase sowie zusätzlicher Phasen an.

Ziemlich zeitgleich zu unserem Artikel [115], in welchem das oben diskutierte beschrieben wird, erschien ein Artikel von Yahia et al. [147], welcher ebenfalls die erneute Untersuchung des Synthesewegs von Ram et al. beschreibt, wobei auch sie feststellen, dass es sich im Falle von „LiFeVO<sub>4</sub>“ um ein Mehrphasengemisch aus LiVO<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> handelt. Eine griechische Arbeitsgruppe, welche die von Ram vorgeschlagene Syntheseroute verwendete, um an dem so hergestellten „LiFeVO<sub>4</sub>“ Leitfähigkeitsmessungen durchzuführen, wurde durch diese beiden Veröffentlichungen auf ihren Fehler aufmerksam und hat zu ihrem Originalartikel [148] mittlerweile ein Korrigendum [149] veröffentlicht. Beide Artikel beziehen sich jedoch lediglich auf die Neuuntersuchung der Ram-Synthesen und stellen keine eigenen Ergebnisse zur Herstellung von LiFeVO<sub>4</sub> dar. Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Synthese-Ergebnisse sowie die kristallographische und chemische Charakterisierung einer Probe der Zusammensetzung LiFeVO<sub>4</sub> sollen im Folgenden Kapitel beschrieben werden.

#### **5.1.4 Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen „LiFeVO<sub>4</sub>“ und „LiFe<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>VO<sub>4</sub>“ (x = 0.1, 0.2)**

##### **5.1.4.1 Ein alternativer Ansatz zur Darstellung von LiFeVO<sub>4</sub>.**

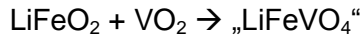
Um einen sinnvollen Syntheseansatz für LiFeVO<sub>4</sub> zu wählen, muss die Stabilität der Oxidationsstufen der Übergangsmetalle als erstes betrachtet werden. Lässt man „den Wunsch den Vater des Gedankens“ sein und betrachtet die ionischen Spezies Fe<sup>2+</sup> und V<sup>5+</sup>, so wird schnell klar, dass die Wahl eines geeigneten Precursors der Eisenspezies sehr schwierig werden kann. FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O dient häufig als Ausgangsmaterial für die Synthese von Fe<sup>2+</sup>-haltigen Verbindungen (wie z. B. LiFePO<sub>4</sub> [150]) und wurde als Ausgangsmaterial bereits in der Diplomarbeit des Autors dieser Arbeit verwendet [95]. Dieses ist nur dann dazu geeignet, den gewünschten Sauerstoffgehalt einzustellen, sofern sich in der Reaktionsmischung weitere Metalle nur in äußerst stabilen Oxidationsstufen vorfinden. Bei der Zersetzung des Oxalats entsteht CO als Zersetzungsprodukt, und dieses ist in der Lage pentavalentes Vanadium zu reduzieren. Ähnliche Probleme ergeben sich mit kohlenstoffhaltigen Precursoren, wie z. B. Acetaten, so dass zusammenfassend festgehalten werden kann, dass die Entstehung reduzierender Stoffe generell vermieden werden muss. Weiterhin ist FeO [151] nicht stöchiometrisch (Fe<sub>1-δ</sub>O) und daher ebenfalls nicht geeignet um einen gewünschten Sauerstoffgehalt einzustellen.

Unter Berücksichtigung all dessen war die Wahl von Precursoren auf der Basis von Fe<sup>3+</sup> und V<sup>4+</sup>, auch durch die Kenntnis der Ergebnisse von Blasse [126] sowie Lenglet [127] ein guter Ausgangspunkt um den gewünschten Sauerstoffgehalt einzustellen. VO<sub>2</sub> ist stöchiometrisch und kann via Festkörperreaktion bei 700°C aus V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Argon-Atmosphäre hergestellt werden, wobei letzteres durch Reduktion von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> unter H<sub>2</sub> bei gleicher Reaktionstemperatur synthetisiert werden kann. Weiterhin erwies sich das so hergestellte



*5 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-VANADATE*

VO<sub>2</sub> als stabil, selbst bei längerem Lagern an Luft. Um weiterhin die Bildung von etwaigen Gasen während der Reaktion zu vermeiden wurde LiFeO<sub>2</sub> als die Eisen- und Lithium-haltige Edukt-Verbindung gewählt. Dieses kann ebenfalls durch Festkörperreaktion von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> an Luft hergestellt werden. Die Präparation von „LiFeVO<sub>4</sub>“ gemäß der Gleichung



muss dann unter Inertgas-Atmosphäre erfolgen um die Rückoxidation von VO<sub>2</sub> zu vermeiden.

Entsprechende Experimente bei einer Reaktionstemperatur von 750°C für 12h nach vorherigem Spülen unter Ar-Fluss führen jedoch nicht zum Entstehen eines reinphasigen LiFeVO<sub>4</sub> sondern zum Entstehen von 2-Spinellphasen mit ähnlichen Gitterparametern. Auch weiteres Heizen der Mischung führt zu keiner Äquilibrierung der beiden Phasen, obwohl die Reaktionsmischung bei der gewählten Temperatur geschmolzen war. Das aufgenommene Diffraktogramm kann mithilfe der Rietveld-Methode (siehe endgültige Verfeinerung in Abbildung 47) auf verschiedene Arten und Weisen in ähnlicher Güte verfeinert werden, wobei durch geschickte Wahl der Constraints die Anzahl der Parameter deutlich reduziert werden kann. Warum und wie genau die Constraints gesetzt wurden, sei in den nächsten Abschnitten erläutert – für das Erste bleibt festzuhalten, dass sich die beiden Phasen deutlich in ihren Gitterparametern sowie relativen Reflexintensitäten unterscheiden. Die detaillierten Ergebnisse der Verfeinerung unter Verwendung solcher Randbedingungen (siehe spätere Abschnitte dieses Kapitels) sind in Tabelle 16 aufgelistet.

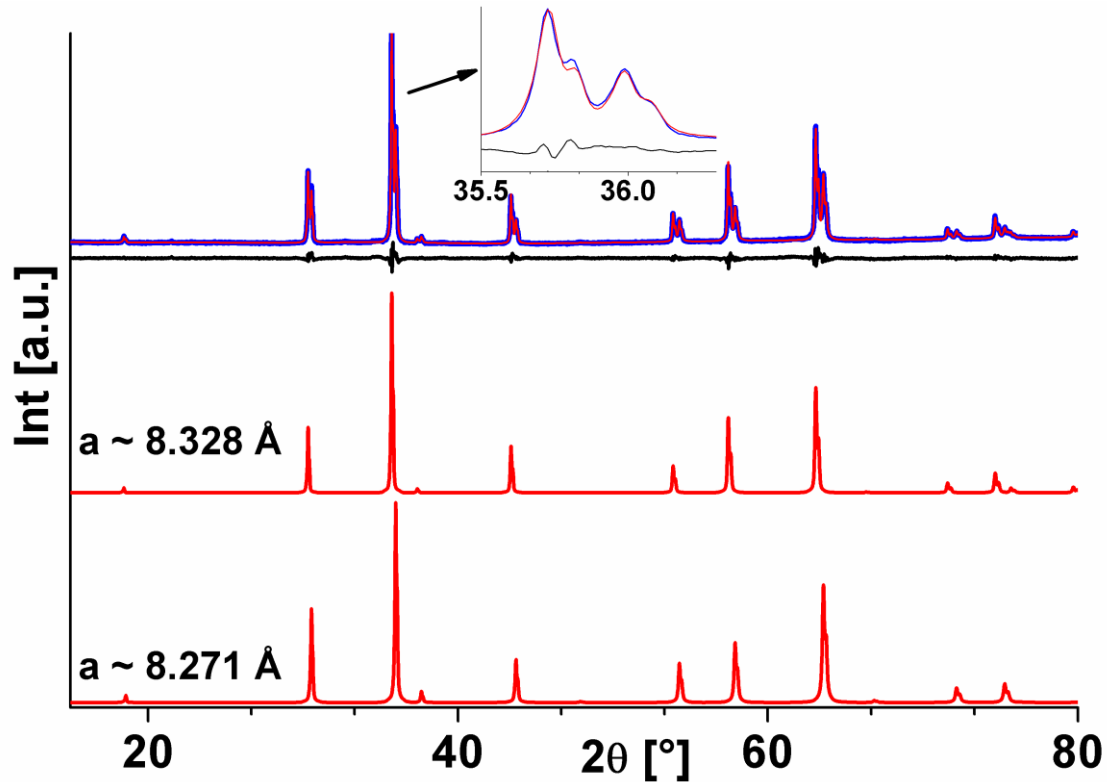


Abbildung 47. Rietveld-Verfeinerung des Diffraktogramms des Produktes eines Syntheseansatzes von  $\text{LiFeVO}_4$  ausgehend von  $\text{VO}_2$  und  $\text{LiFeO}_2$ . Messung (blau), Verfeinerung (rot) und Differenz-Kurve (schwarz) sind im oberen Teil der Abbildung gezeigt, die einzelnen verfeinerten Diffraktogramme der beiden Spinellphasen im unteren Teil der Abbildung.

Tabelle 16. Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung des Synthese-Ansatzes für  $\text{LiFeVO}_4$  ausgehend von  $\text{LiFeO}_2$  und  $\text{VO}_2$  als Startmaterialien.

"Großer" Spinell			Verfeinerter Parameter	"Kleiner" Spinell	
8.32822(4)			$a$ [Å], $Fd\bar{3}m$	8.27064(6)	
51(1)			Gewichtsanteil [wt-%]	49(1)	
$\text{Li}^+$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{V}^{3+}$	Oktaederlücke 16d Atomsorte und Besetzung [%]	$\text{Li}^+$	$\text{Fe}^{3+}$
20.7(1)	23.3(2)	56.0(1)		65.3(2)	34.7(2)
$\text{Li}^+$		$\text{Fe}^{3+}$	Tetraederlücke 8b Atomsorte und Besetzung [%]	$\text{Li}^+$	$\text{V}^{5+}$
8.6(2)		91.4(2)		9.7(2)	90.3(2)
0.2432(2)			$\text{O}^{2-}$ Position, 32e, (x,x,x)	0.2532(2)	
2.028(1)			$d(\text{M}^{\text{O}}-\text{O})$ [Å]	2.094(2)	
1.900(3)			$d(\text{M}^{\text{I}}-\text{O})$ [Å]	1.745(3)	
0.937			$d(\text{M}^{\text{I}}-\text{O})/d(\text{M}^{\text{O}}-\text{O})$	0.833	
$\text{Li}_{1/2}\text{Fe}_{1.38}\text{V}_{1.12}\text{O}_4$ $\text{LiM}_{5.0}\text{O}_8$			Äquivalente Molekularformel	$\text{Li}_{1.40}\text{Fe}_{0.69}\text{V}_{0.91}\text{O}_4$ $\text{Li}_{4.2}\text{M}_{4.8}\text{O}_{12}$	
1.30			$R_{\text{Bragg}}$ [%]	1.14	
<b>Overall B = 0.454(10) Å<sup>2</sup>, <math>R_{\text{wp}}</math> = 2.97; GOF = 2.04;</b> <b>Verfeinerte Gesamtzusammensetzung = <math>\text{Li}_{0.995}\text{Fe}_{0.977}\text{V}_{1.028}\text{O}_4</math></b>					

Der Unterschied in den relativen Intensitäten wird überwiegend durch die Differenz in den Lithiumgehalten hervorgerufen. Vanadium und Eisen besitzen ähnliche Streufaktoren und sind daher mit Röntgenbeugung deutlich schwerer zu unterscheiden. Ein Austausch der

### 5 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-VANADATE

Spezies Fe/V hat daher einen untergeordneten Einfluss auf die Güte der Verfeinerung sowie auf den verfeinerten Li-Gehalt. Daher wurden die Atomsorten der Schwermetallatome erst nach Auswertung der Metall-Sauerstoff-Abstände gewählt (siehe weitere Diskussion unten). Zwar ist der Formfaktor für Li gering, jedoch wirkt sich dieses als „fehlende Elektronendichte“ auf den Oktaeder- und Tetraederplätzen des Spinells aus.

Der **Spinell mit größerem Gitterparameter** („großer“ Spinell) enthält deutlich weniger Lithium, und dieses ist zudem überwiegend auf den Oktaederplätzen zu finden. Weiterhin liegt der verfeinerte Lithiumgehalt bei ungefähr  $\frac{1}{6}$  aller Metall-Ionen, sodass sich die ungefähre verfeinerte Formel zu  $\text{Li}^{\text{T}}_{0.09}\text{Li}^{\text{O}}_{0.41}(\text{Fe},\text{V})^{\text{O,T}}_{2.5}\text{O}_4$  ergibt. Der Spinell mit kleinerem Gitterparameter („kleiner“ Spinell) enthält deutlich mehr Li, welches ebenfalls überwiegend auf den Oktaederplätzen zu finden ist (ungefähre Formel  $\text{Li}^{\text{T}}_{0.09}\text{Li}^{\text{O}}_{1.31}(\text{Fe},\text{V})^{\text{O,T}}_{1.6}\text{O}_4$ ). Diese Summenformeln ähneln stark denen bekannter Spinellphasen:  $\text{LiM}_5\text{O}_8$  im Falle des „großen“ Spinells (z. B.  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  [152] =  $\text{Fe}^{\text{T}}\text{Li}^{\text{O}}_{0.5}\text{Fe}^{\text{O}}_{1.5}\text{O}_4$ ,  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  [153] =  $\text{Al}^{\text{T}}\text{Li}^{\text{O}}_{0.5}\text{Al}^{\text{O}}_{1.5}\text{O}_4$ ) und  $\text{Li}_4\text{M}_5\text{O}_{12}$  im Falle des „kleinen“ Spinells (z. B.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  [154] =  $\text{Li}^{\text{T}}\text{Li}^{\text{O}}_{0.33}\text{Ti}^{\text{O}}_{1.67}\text{O}_4$ ).

Ein weiterer Verfeinerungsparameter, der Einfluss auf die relativen Reflexintensitäten besitzt, ist die Sauerstofflage (32e, x x x). Bei dessen Verfeinerung wird beobachtet, dass der  $\text{M}^{\text{T}}\text{-O}$ -Abstand des **Spinells mit kleinerem Gitterparameter** (kleiner Spinell) deutlich kleiner ist als es alleine durch die Erniedrigung des Zellvolumens zu erwarten wäre (vergleiche  $\text{M}^{\text{T}}\text{-O}/\text{M}^{\text{O}}\text{-O}$  in Tabelle 16). Dieser Abstand  $\text{M}^{\text{T}}\text{-O}$  von 1.745(3) Å weist stark auf die Bildung von pentavalentem, tetraedrisch koordiniertem  $\text{V}^{5+}$  hin und ähnelt sehr dem aus Ionenradien [55] berechneten, zu erwartenden Abstand von 1.735 Å ( $r(\text{O}^{2-}) = 1.38$  Å,  $r(\text{V}^{5+}) = 0.355$  Å). Die Bildung von  $\text{V}^{5+}$  muss jedoch mit der Reduktion anderer Ionen einhergehen, sei es durch die Reduktion von  $\text{Fe}^{3+}$  zu  $\text{Fe}^{2+}$  oder von  $\text{V}^{4+}$  zu  $\text{V}^{3+}$ . Die durchgeführten XANES / EXAFS Messungen (siehe Kapitel 5.1.4.2, Seite 114) weisen jedoch stark auf den zweiten Fall hin und schließen den ersten praktisch aus. Betrachtet man den  $\text{M}^{\text{O}}\text{-O}$ -Abstand dieser Phase von 2.094(2) Å, so findet man, dass sich dieser sehr gut mit der Summe aus einem anteilgewichteten Radius aus  $\text{Li}^+$  ( $r = 0.74$  Å für 6-fache Koordination [55]) und  $\text{Fe}^{3+}/\text{V}^{3+}$  (deren Ionenradien von 0.645 und 0.64 Å sehr ähnlich sind [55]) sowie Sauerstoff ( $(d(\text{M}^{\text{O}}\text{-O}))_{\text{berechnet}} = 2.087$  Å) in Zusammenhang setzen lässt. Weiterhin ist der Gitterparameter  $a = 8.271$  Å sehr ähnlich zu dem von Wickham [116] beobachteten Gitterparameter von  $a = 8.255$  Å für  $\text{Li}_{1.375}\text{Fe}_{0.75}\text{V}_{0.875}\text{O}_4$ , einer Phase, die nur  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{V}^{5+}$  enthält und als einzige bislang bekannte einen Gitterparameter in dieser Größenordnung unter allen bekannten Li-Fe-V-O Verbindungen aufweist. Diese Phase war zum Zeitpunkt des Anfertigens der Diplomarbeit nicht bekannt [116] und liefert wichtige, weiterführende Erkenntnisse zur Charakterisierung des Phasengemisches (siehe spätere Abschnitte in diesem Kapitel).

Der  $M^T$ -O-Abstand von 1.905(3) Å im „**großen Spinell**“ ist in guter Übereinstimmung mit der Summe der Ionenradien (1.87 Å) von  $O^{2-}$  und  $Fe^{3+}$  ( $r = 1.38$  Å und 0.49 Å [55]). Unter Berücksichtigung, dass  $Fe^{3+}$  eine  $d^5$ -high-spin Koordination besitzt und daher keine Ligandenfeldstabilisierung erfährt, lässt sich vermuten, dass dieses Ion deutlich die 4-fache Koordination im Vergleich zu  $V^{3+}$  ( $d^2$ ) bevorzugen sollte. Im Falle der Oktaederlücke ist der verfeinerte  $M^O$ -O-Abstand von 2.028(1) Å mit einer anteilig gewichteten Radiensumme [55] aus  $Li^+/(Fe^{3+}, V^{3+})/O^{2-}$  von 2.041 Å in guter Übereinstimmung. Des Weiteren fällt auf, dass der verfeinerte Gitterparameter mit  $a = 8.328$  Å sehr ähnlich zu dem von  $LiFe_5O_8$  und  $LiV_5O_8$  ( $a = 8.332$  Å für die HT-Phase [152] sowie  $a = 8.325$  Å [131]) sowie dem der Mischkristalle aus diesen Verbindungen [131] ist.

Aufgrund der Ähnlichkeit des „**kleinen Spinells**“ bezüglich Gitterparameter und Lithiumgehalt mit der von Wickham berichteten Phase  $Li_{1.375}Fe_{0.75}V_{0.875}O_4$ , wurde die Synthese eben dieser Verbindung durchgeführt. Das im ersten Schritt erhaltene Produkt war phasenrein und enthielt, nach Auswaschen von  $LiVO_3$  und  $Li_3VO_4$ , keine sonstigen Nebenphasen. Das dann nach zweistündigem Heizen bei 500°C erhaltene Produkt (Abbildung 48 und Tabelle 17) zeigt eine deutlich bessere Kristallinität, jedoch treten aufgrund der thermodynamischen Instabilität (siehe Kapitel 5.1.2) Nebenphasen auf, die nicht identifiziert werden konnten. Verfeinerte Zusammensetzung und Ionenverteilung  $V_{0.90}^T Fe_{0.10}^T Fe_{0.60}^O Li_{1.40}^O VO_4$  der so synthetisierten Spinellphase sind in sehr guter Übereinstimmung mit der von Wickham bestimmten Zusammensetzung und Verteilung  $V_{0.878}^T Fe_{0.122}^T Fe_{0.623}^O Li_{1.3777}^O O_4$  [116], weichen jedoch in der Verteilung der Ionen auf Tetraeder- und Oktaederplätze geringfügig von der im „ $LiFeVO_4$ “-Spinellgemisch gefundenen „kleinen“ Spinellphase ab. So findet sich in der Wickham-Phase kein Li auf Tetraederplätzen. Dies ist durchaus im Bereich des Möglichen da sich die Synthesebedingungen der Wickham-Phase (aus  $LiVO_3$ -reicher Schmelze) von den hier gewählten Bedingungen für die Synthese von „ $LiFeVO_4$ “ unterscheiden. Auch die geringe Abweichung der Gitterparameter ( $a_{Wickham} = 8.256$  Å vs.  $a_{\text{kleiner Spinell}} = 8.271$  Å) lässt vermuten, dass eine Abweichung in der Zusammensetzung und/oder der Ionenverteilung besteht. Die verfeinerten  $M^T$ -O- und  $M^O$ -O-Abstände im Wickham-Produkt sind mit 1.716 Å und 2.106 Å sehr nah an den Abständen, die sich nach Gewichtung des Anteils der Ionenspezies auf der jeweiligen Position aus den Ionenradien [55] ergeben sollten (1.749 und 2.092 Å).

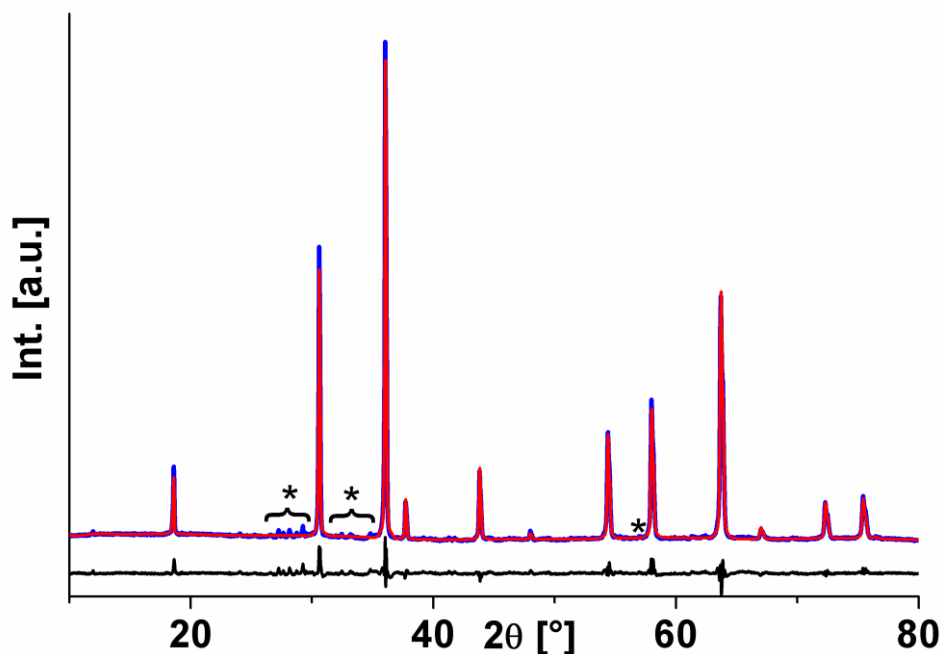
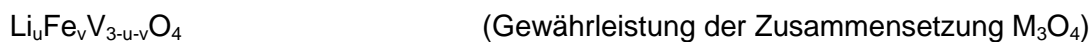


Abbildung 48. Rietveld-Analyse des Diffraktogramms des Produkts eines Synthese-Ansatzes von  $\text{Li}_{1.375}\text{Fe}_{0.75}\text{V}_{0.875}\text{O}_4$ : Messung (blau), verfeinerte Kurve (rot) und Differenzkurve (schwarz). Die Reflexe von Nebenphasen sind mit einem Stern markiert.

Tabelle 17. Ergebnisse der Rietveld-Analyse des Synthese-Ansatzes von  $\text{Li}_{1.375}\text{Fe}_{0.75}\text{V}_{0.875}\text{O}_4$ , Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$ .

<b><math>a</math> [Å], <math>Fd\bar{3}m</math></b>	8.25572(5)		
<b>Oktaederlücke 16d</b>	<b><math>\text{Li}^+</math></b>	<b><math>\text{Fe}^{3+}</math></b>	
<b>Atomsorte und Besetzung [%]</b>	70.0(1)	30.0(1)	
<b>Tetraederlücke 8b</b>	<b><math>\text{Li}^+</math></b>	<b><math>\text{V}^{5+}</math></b>	<b><math>\text{Fe}^{3+}</math></b>
<b>Atomsorte und Besetzung [%]</b>	0.0(2)	90.0(3)	10.0(4)
<b><math>\text{O}^{2-}</math> Lage, 32e, (x,x,x)</b>	0.2550(1)		
<b><math>d(\text{M}^{\text{O}}-\text{O})</math> [Å]</b>	2.106(1)		
<b><math>d(\text{M}^{\text{I}}-\text{O})</math> [Å]</b>	1.716(2)		
<b><math>d(\text{M}^{\text{I}}-\text{O})/d(\text{M}^{\text{O}}-\text{O})</math></b>	0.815		
<b>Äquivalente Molekularformel</b>	$\text{Li}_{1.40}\text{Fe}_{0.70}\text{V}_{0.90}\text{O}_4$		
<b>Overall B = 0.87(1) Å<sup>2</sup>, <math>R_{\text{wp}} = 4.1\%</math>; <math>R_{\text{Bragg}} = 2.7\%</math>; GOF = 2.3</b>			

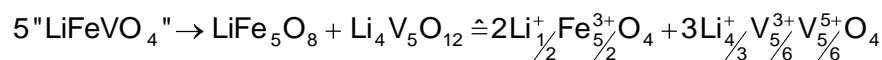
Nach Wickham [116] können Spinelle, die  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{V}^{5+}$  enthalten (was unter den verwendeten Reaktionsbedingungen die einzigen zu erwartenden ionischen Spezies sind und via EXAFS / XANES bestätigt werden konnte, siehe 5.1.4.2, Seite 114) über die Molekularformel  $\text{Li}_u\text{Fe}_{3.5-2u}\text{V}_{u-0.5}\text{O}_4$  beschrieben werden. Diese leitet sich aus den folgenden Gleichungen durch Auflösung der „Ladungsneutralität-Gleichung“ nach  $v$  und Einsetzen in die obere Molekularformel ab:



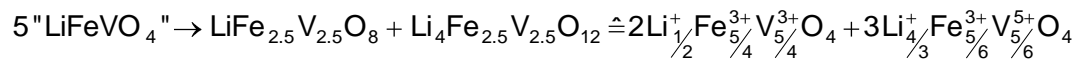
$$u \cdot 1 + v \cdot 3 + (3-u-v) \cdot 5 = 8 \quad (\text{Ladungsneutralität})$$

Der Zusammensetzungsparameter  $u$  ist in seiner Größe restriktiert ( $0.5 \leq u \leq 1.75$ ) und es ergeben sich als Grenzzusammensetzungen  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  ( $u = 0.5$ ) sowie  $\text{Li}_{1.75}\text{V}_{1.25}\text{O}_4$  ( $u = 1.75$ ), wobei letztere Verbindung nicht stabil ist und diese Zusammensetzung im 2-Phasengebiet zwischen  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  und  $\text{LiVO}_3$  liegt.

In der Diplomarbeit des Autors der hier vorliegenden Arbeit [95] wurde vermutet, dass die „Zersetzung von  $\text{LiFeVO}_4$ “ in 2 Spinellphasen durch folgende Reaktionsgleichungen beschrieben werden kann, wobei jeweils erst der „große“ dann der „kleine“ Spinell genannt werden:

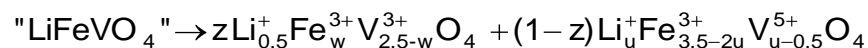


oder

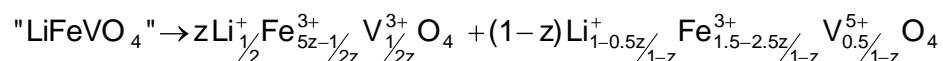


Diese Formeln beschreiben die aus den verfeinerten Abständen und aus EXAFS / XANES Messungen zu vermutende Disproportionierung von  $\text{V}^{4+}$  und Separation von  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{5+}$  in verschiedenen Phasen (im Normalfall ist dasselbe Übergangsmetall in einer Verbindung mit einem Oxidationsstufenunterschied größer als 1 nicht sonderlich stabil).

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Wickham muss jedoch der Tatsache, dass diese Zusammensetzungen der „kleinen“ und „großen“ Spinellphase eine gewisse Variabilität besitzen können, Rechnung getragen werden. So kann eine allgemeine Reaktionsgleichung, die sowohl Flexibilität in der Zusammensetzung als auch in den stöchiometrischen Verhältnissen beider Phasen zulässt, als



dargestellt werden, wobei die 3 Parameter  $u, w, z$  über die Tatsache, dass jeweils die Summe aller Li/Fe/V-Ionen „1“ ergeben muss, auf einen Parameter  $z$  reduziert werden können:

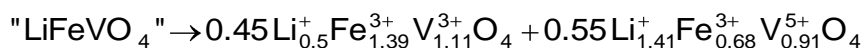


Der Parameter  $z$  liegt dabei im Bereich  $\frac{1}{5} \leq z \leq \frac{3}{5}$ . Für die in Tabelle 16 und Abbildung 47 gezeigten Ergebnisse der Verfeinerung des Diffraktogramms aus dem  $\text{LiFeVO}_4$ -Ansatz wurde jede Phase entsprechend der obigen Gleichung voneinander unabhängig auf einen Wert  $z$  parametrisiert. Die erhaltenen Werte für  $z$  von 0.446 und 0.451 („kleiner“ und „großer“ Spinell) zeigen dabei eine sehr gute Übereinstimmung. Die Skalierungsfaktoren der

### 5 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-VANADATE

jeweiligen Phasen in der Verfeinerung sind proportional zu  $z$  bzw.  $(1-z)$  und wurden ebenfalls unabhängig voneinander verfeinert. Demnach gehen in die Bestimmung der Zusammensetzung 4 Verfeinerungsgrößen ein (zweimal  $z$ , zweimal Skalierung) und die verfeinerte Zusammensetzung der Mischung  $\text{Li}_{0.995}\text{Fe}_{0.977}\text{V}_{1.028}\text{O}_4$  kann als Kontrolle der Konsistenz des Modells dienen. Die hier berechneten Abweichungen in den Fe/V-Gehalten sind dadurch zu erklären, dass diese Spezies ähnliches Streuvermögen besitzen und damit mit Röntgenbeugung nur schwer zu unterscheiden sind.

Die Begründung für die Entstehung der beiden Spinellphasen liegt daher in der Disproportionierung von  $\text{V}^{4+}$  in einer solchen chemischen Umgebung sowie Separierung der beiden entstehenden Ionenarten in unterschiedliche Phasen. Setzt man den aus der Verfeinerung erhaltenen Wert von  $z$  in die obige Reaktionsgleichung ein, so ergibt sich folgendes Reaktionsschema letztlich als „beste“ Näherung zur Beschreibung eines Multikomponentengemisches der Elementzusammensetzung  $\text{LiFeVO}_4$  unter den hier gewählten Bedingungen:



Es muss darauf hingewiesen werden, dass diese Gleichung vermutlich nur eine Annäherung an die real vorliegenden Phasen sein kann. So lässt sich die Verfeinerung unter Annahme einer dritten Spinellphase mit ungefähr 10 wt-% Phasenanteil und einem Gitterparameter von ungefähr 8.316 Å verbessern. Diese Phase führt im Wesentlichen zu einer Reduzierung des Phasenanteils des Spinells mit größerem Gitterparameter und wurde für diese Verfeinerung auf die gleichen Strukturparameter wie die des „großen“ Spinells gesetzt. Auch kann nicht ausgeschlossen werden (auch nicht durch die durchgeführten EXAFS / XANES Messungen, siehe 5.1.4.2, Seite 114), dass in den Phasen  $\text{V}^{4+}$  in Spuren vorkommen kann. Jedoch verkompliziert die Annahme einer dritten Spinell-Fraktion unterschiedlicher Zusammensetzung bzw. das zusätzliche Vorkommen von  $\text{V}^{4+}$  die Reaktionsgleichung drastisch und führte in der Verfeinerung vermutlich auch zu starken Korrelationen. Nichtsdestotrotz lässt sich aus den durchgeführten Untersuchungen feststellen, dass feste Lösungen von Spinellen über große Zusammensetzungsbereiche, wie oft angenommen, nicht immer möglich sind.

Untersuchungen des thermischen Verhaltens der zweiphasigen Spinellmischung mit Zusammensetzung „ $\text{LiFeVO}_4$ “ mittels DTA zeigen (Abbildung 49), dass die Mischung bei ca. 675°C schmilzt. Wird versucht die Probe bei 500°C in Argon-Atmosphäre für ca. 70 h zu äquilibrieren, so erfolgt eine Zersetzung des Materials. Die gefundenen Zersetzungsprodukte sind dabei  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LiV}_2\text{O}_5$  sowie Phasen, deren Beugungsbilder Ähnlichkeit zur monoklinen Hochdruckphase von  $\text{VO}_2$  ( $C2/m$ ) [155] sowie einer sauerstoffdefizitären  $\text{VO}_{1-x}$  Phase im

Kochsalztyp ( $a_{\text{verfeinert}} = 4.027 \text{ \AA}$ ) [156] zeigen, was ebenfalls die Redoxdisproportionierung von  $V^{4+}$  anzeigt. Das Auftreten der Hochdruckmodifikation bei diesen Bedingungen ist weiterhin seltsam und bei den gewählten Reaktionsbedingungen eigentlich nicht zu erwarten. Die auf diesem Wege entstehenden Verbindungen  $VO_2$  und  $VO$  könnten daher möglicherweise auch Lithium enthalten. So existiert z. B. eine kubische Hochdruckmodifikation von  $LiVO_2$ , die zu  $VO$  strukturell verwandt ist [157]. Die letztlich verfeinerte Zusammensetzung ergibt sich zu  $Li_{0.23}FeV_{0.94}O_{3.47}$  und weitere Untersuchungen wären notwendig, wollte man die Ursache der Abweichung des Li-Gehalts detailliert verstehen (auch die Bildung einer amorphen Li-V-O-Phase ist prinzipiell denkbar. Ähnliche Versuche wurden auch schon in der vom Autor dieser Arbeit verfassten Diplomarbeit beschrieben [95]. Dort wurden zur Zersetzung höhere Temperaturen verwendet, was zum Schmelzen der Mehrphasenmischung führt, wobei die Schmelze die verwendeten Platin-Reaktionsgefäße stark benetzte und aus diesen kroch (und mit dem Ofenrohr reagierte), so dass damals keine gute Charakterisierung der Zersetzung erfolgen konnte.

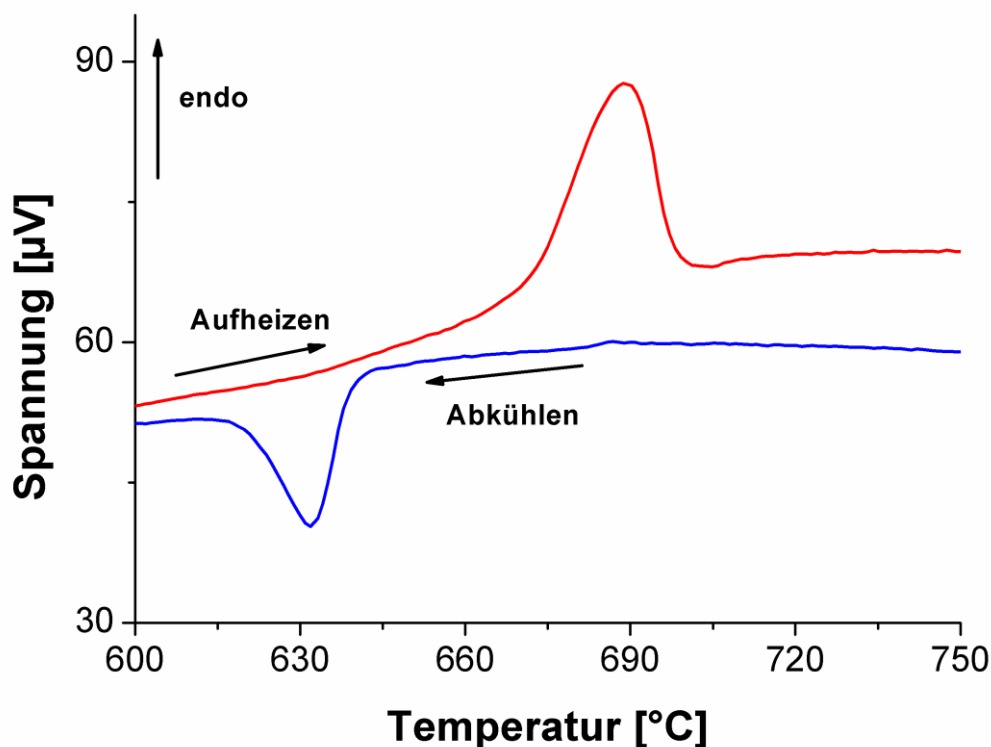


Abbildung 49. DTA-Messung des Produktes zweier Spinellphasen des Syntheseansatzes mit Zusammensetzung  $LiFeVO_4$ .

Nichtsdestotrotz zeigt die DTA-Untersuchung in Kombination mit den Äquilibrierversuchen bei niedrigeren Temperaturen deutlich, dass auch die zweiphasige Mischung aus Spinellphasen für die Zusammensetzung „ $LiFeVO_4$ “ nicht stabil ist, jedoch durch rasches



### 5 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-VANADATE

Abkühlen der Schmelze ausgehend von Temperaturen oberhalb 700°C erhalten werden kann. Dieser Befund erinnert sehr an die von Wickham berichteten Ergebnisse [116], welche ebenfalls die Zersetzung von  $\text{Li}_{1.375}\text{Fe}_{0.75}\text{V}_{0.875}\text{O}_4$  bei höheren Temperaturen außerhalb der  $\text{LiVO}_3/\text{Li}_3\text{VO}_4$ -Schmelze beschreiben. Die Zersetzungsprodukte von  $\text{Li}_{1.375}\text{Fe}_{0.75}\text{V}_{0.875}\text{O}_4$  sind dann  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  und  $\text{LiVO}_3$ . Es muss jedoch an dieser Stelle erwähnt werden, dass die zweiphasige Spinellmischung „ $\text{LiFeVO}_4$ “ an Luft bei Raumtemperatur auch über den Zeitraum von einem Jahr ohne erkennbare Zersetzung aufbewahrt werden kann, d. h. eine relativ hohe kinetische Stabilität besitzt.

Thermodynamische Instabilität wird ebenfalls verdeutlicht durch die Untersuchung stöchiometrischer Ansätze von  $\text{Li}_4\text{V}^{\text{IV}}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{Li}_{4/3}\text{V}_{5/3}\text{O}_4$ ) sowie  $\text{Li}_4\text{Fe}^{\text{III}}_{2.5}\text{V}^{\text{V}}_{2.5}\text{O}_{12}$  ( $\text{Li}_{4/3}\text{Fe}_{5/6}\text{V}_{5/6}\text{O}_4$ ), welche in der Literatur bislang nicht beschrieben wurden. Für die formale Zusammensetzung der ersten Verbindung wurde eine Mehrphasenmischung aus  $\text{Li}_3\text{VO}_4$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{11}$  sowie  $\text{V}_4\text{O}_7$  erhalten, was weiterhin die Disproportionierung von  $\text{V}^{4+}$  unter dem Einfluss von Lithiumoxid anzeigt. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Lenglet [127] für dessen Untersuchung des Systems  $\text{LiFe}_5\text{O}_8 - \text{Li}_4\text{V}_5\text{O}_{12}$ . Beim Versuch der Darstellung der oben erwähnten  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{V}^{\text{V}}$ -Verbindung wurde die Bildung von  $\text{Li}_3\text{VO}_4$ ,  $\text{LiVO}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  beobachtet, was sich mit den Ergebnissen von Wickham deckt [116].

Es bleibt an dieser Stelle weiterhin anzumerken, dass die Untersuchungen von Lenglet [127] (siehe auch dritter Abschnitt in 5.1.2), der die Synthese eines einphasigen  $\text{LiFeVO}_4$ -Spinells beschreibt, nicht reproduziert werden konnte. Da sein Artikel aus dem Jahre 1965 stammt, lässt sich vermuten, dass es unter damaligen Versuchs- und Auswertebedingungen (keine Rietveld-Methode, Filmtechniken, etc.) möglicherweise schwierig war, ein solches Multiphasengemisch mit ähnlichen Gitterparametern zu identifizieren. Für die „ $\text{LiFeVO}_4$ “-Zusammensetzung selbst wurde kein Gitterparameter angegeben, jedoch nähern sich die von ihm bestimmten Gitterparameter von der eisenreichen Seite aus für eine solche Zusammensetzung dem Wert von 8.31 Å an und dieser Wert liegt zwischen den Gitterparametern des „großen“ und des „kleinen“ Spinells.

Ein alternativer Syntheseweg ausgehend von  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{LiFeO}_2$  führte ebenfalls nicht zur Bildung eines einphasigen  $\text{LiFeVO}_4$ . In diesem Fall (auch gelegentlich bei der Synthese ausgehend von  $\text{LiFeO}_2$  und  $\text{VO}_2$ ) kann zusätzlich  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  als weitere Phase auftreten. Dies geht dann einher mit einer Reduzierung des Anteils des „kleinen“ Spinells, welcher sowohl lithiumreich ist, als auch  $\text{V}^{5+}$  enthält. Dies ist vermutlich auf eine nicht immer gleiche Kühlungsprozedur unter Ar zurückzuführen. Eine Beschreibung eines solchen Phasengemisches müsste dann das Entstehen einer Spinellphase  $\text{M}_{3-6}\text{O}_4$  beinhalten und es sind zahlreiche solcher nichtstöchiometrischer Spinelle bekannt, z. B.  $\text{Fe}_{2.67}\text{O}_4$  [158].

Eine Möglichkeit einphasiges  $\text{LiFeVO}_4$  zu erhalten, die im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht wurde, könnte in Synthesen bei sehr hohen Drucken bestehen. Dies könnte möglicherweise die Komproportionierung von  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{5+}$  zu  $\text{V}^{4+}$  und damit verbunden das „Verschmelzen“ beider Spinellphasen in eine einzige bewirken. Möglicherweise führten solche Hochdruckbedingungen auch zu Redoxinteraktionen zwischen  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{V}^{4+}$  unter Bildung von  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{V}^{5+}$ . Um jedoch solche ungeprüften Gedanken hier nicht ins letzte Detail auszuführen, sollen die „Spekulationen“ an dieser Stelle abgeschlossen werden.

#### 5.1.4.2 EXAFS und XANES Messungen der Produkte der Syntheseansätze von „ $\text{LiFeVO}_4$ “ und $\text{Li}_{1.375}\text{Fe}_{0.75}\text{V}_{0.875}\text{O}_4$

In Abbildung 50 sind die XANES Spektren um die V-Kante der zweiphasigen Spinellmischung mit Zusammensetzung  $\text{LiFeVO}_4$  sowie der Verbindung  $\text{Li}_{1.375}\text{Fe}_{0.75}\text{V}_{0.875}\text{O}_4$  im Vergleich mit den Referenzsubstanzen  $\text{V}_2\text{O}_3$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  gezeigt. Wichtig an diesen Spektren sind die sogenannten Vorkanten-Signale, die sowohl charakteristisch für die Oxidationsstufe als auch für die Koordinationsgeometrie der Vanadium-Spezies sind [159], sowie die Absorptionskante selbst, deren Lage ebenfalls die Oxidationsstufe anzeigt. Im Falle des „ $\text{LiFeVO}_4$ “-Gemisches ist die Prepeak-Intensität geringfügig kleiner als im Falle der  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Referenz und die Position der Absorptionskante liegt in der Mitte zwischen der  $\text{V}_2\text{O}_3$ - und  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Referenz. Diese beiden Befunde decken sich mit der Annahme von  $\text{V}^{3+}$  und  $\text{V}^{5+}$  in der Probe und bestätigen die XRD-Ergebnisse. Die Position der Absorptionskante im Falle von  $\text{Li}_{1.375}\text{Fe}_{0.75}\text{V}_{0.875}\text{O}_4$  stimmt mit der Lage von  $\text{V}_2\text{O}_5$  überein und die sehr hohe Pre-Peak-Intensität lässt darauf schließen, dass ausschließlich tetraedrische Koordination der Vanadium-Spezies vorliegt.

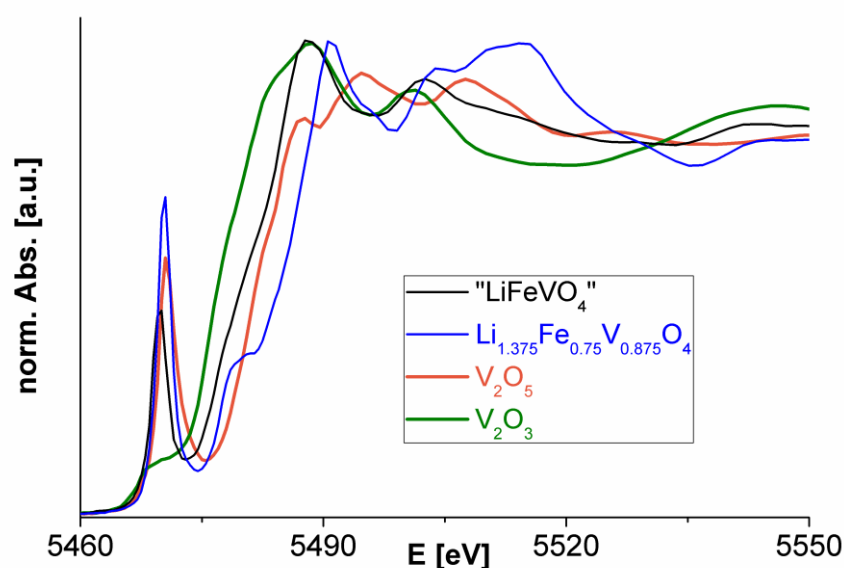


Abbildung 50. XANES Spektrum der Vanadium K-Kante von „ $\text{LiFeVO}_4$ “,  $\text{Li}_{1.375}\text{Fe}_{0.75}\text{V}_{0.875}\text{O}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

## 5 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-VANADATE

Zur Bestimmung des relativen Verhältnisses von  $V^{3+}$  zu  $V^{5+}$  in  $\text{LiFeVO}_4$  wurde ein Linearkombinations-XANES-Fit durchgeführt [160] (siehe „Anhang Abbildung 1“ und „Anhang Abbildung 2“). Hierbei ergibt sich ein sehr guter Fit unter Verwendung der Spektren von  $\text{Li}_{1.375}\text{Fe}_{0.75}\text{V}_{0.875}\text{O}_4$  ( $V^{5+}$  in tetraedrischer Koordination) und  $\text{V}_2\text{O}_3$ , und der Fit ist deutlich besser als unter Verwendung von  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $V^{5+}$  in 6-facher Koordination ungewöhnlicher Form). Das  $V^{3+}/V^{5+}$ -Verhältnis ergibt sich zu 0.44:0.56, sehr nahe zum in Absatz 5.1.4.1 postulierten Wert von 0.5:0.5.

Weiterhin erlaubt eine EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) Analyse ein weitergehendes Verständnis der Anordnung der Sauerstoffionen um die Vanadiumkationen für „ $\text{LiFeVO}_4$ “ und  $\text{Li}_{1.375}\text{Fe}_{0.75}\text{V}_{0.875}\text{O}_4$ . Aufgrund der Komplexität der Koordination (statistische Besetzung, etc.) sowie der begrenzten Datenqualität aufgrund relativ kurzer Messzeit konnte nur eine Analyse der ersten Koordinationssphäre erfolgen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 18 aufgelistet, die experimentellen Spektren können in „Anhang Abbildung 3“ und „Anhang Abbildung 4“ eingesehen werden. Die bestimmten V-O-Abstände sind in sehr guter Übereinstimmung mit denen, welche für  $V^{5+}$  in tetraedrischer ( $d_{\text{berechnet}} = 1.735 \text{ \AA}$  [55]) und  $V^{3+}$  in oktaedrischer ( $d_{\text{berechnet}} = 2.02 \text{ \AA}$  [55]) Koordination zu erwarten wären. Weiterhin sind die erhaltenen Koordinationszahlen der jeweiligen Metallspezies mit Sauerstoff ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den aus Röntgenbeugung erhaltenen Werten. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass EXAFS den Mittelwert aus allen Vanadium-Zentren detektiert; da  $V^{3+}$  und  $V^{5+}$  je zu ca. 50% in der Probe vorkommen, wird dieser Faktor in den Wert N(RS) mit eingerechnet.

**Tabelle 18. Ergebnisse der EXAFS-Analyse der ersten Sauerstoffkoordinationssphäre für V/Fe in „ $\text{LiFeVO}_4$ “ und  $\text{Li}_{1.375}\text{Fe}_{0.75}\text{V}_{0.875}\text{O}_4$ .** <sup>a</sup> Abs = Absorber, <sup>b</sup> RS = Rückstreuer, <sup>c</sup> Anzahl der Rückstreuer, <sup>d</sup> Abstand Abs – RS, <sup>e</sup> Debye-Waller-Faktor (zur Berücksichtigung statischer und vibratorischer Unordnung), <sup>e</sup> Fit-Qualität.

Gemessene Absorptionskante	Probe	Abs-Bs <sup>a</sup>	N(RS) <sup>b</sup>	d(Abs-RS) [Å] <sup>c</sup>	$\sigma$ [Å <sup>2</sup> ] <sup>d</sup>	R-factor [%] <sup>e</sup>
V (K)	„ $\text{LiFeVO}_4$ “	(V-O) <sub>1</sub>	2.1(2)	1.70(2)	0.011(1)	18.6
		(V-O) <sub>2</sub>	2.1(2)	1.97(2)	0.014(2)	
V (K)	$\text{Li}_{1.375}\text{Fe}_{0.75}\text{V}_{0.875}\text{O}_4$	V-O	4.9(5)	1.72(2)	0.013(1)	19.4
Fe (K)	„ $\text{LiFeVO}_4$ “	Fe-O	4.9(4)	1.94(2)	0.018(2)	27.3

In Abbildung 51 ist das XANES-Spektrum der Fe-K-Kante von „ $\text{LiFeVO}_4$ “ im Vergleich mit den Referenz-Spektren von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  gezeigt. Erneut kann erkannt werden, dass die Position der halben Höhe der Kante sehr gut mit der von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  übereinstimmt, was darauf schließen lässt, dass kein  $\text{Fe}^{2+}$  in der Probe vorliegen sollte (die Kante liegt deutlich rechts von der Kante von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , welches  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{2+}$  im Verhältnis 2:1 enthält). Es sei hier angemerkt, dass für  $\text{Fe}^{3+}$  (welches sowohl in oktaedrischer als auch tetraedrischer

Koordination nach Auswertung der Röntgendaten vorkommen muss) in der EXAFS-Analyse (Tabelle 18) keine gesonderte Verfeinerung beider Koordinationsarten erfolgen konnte, da in diesem Fall tetraedrische und oktaedrische Koordination im Abstand (Unterschied  $\sim 0.15 \text{ \AA}$  [55]) ähnlicher sind als für oktaedrisch koordiniertes  $V^{3+}$  und tetraedrisch koordiniertes  $V^{5+}$  (Unterschied  $\sim 0.29 \text{ \AA}$  [55]). Der erhaltene mittlere Fe-O-Abstand von  $1.94 \text{ \AA}$  stimmt gut mit dem theoretisch zu erwartenden Wert überein ( $d_{\text{berechnet}} = 1.92 \text{ \AA}$ ). Durch Vergleich der Pre-Peak-Intensitäten von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und „ $\text{LiFeVO}_4$ “ kann postuliert werden, dass in letzterem das Verhältnis von oktaedrisch zu tetraedrisch koordiniertem Eisen (2 : 1 in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) kleiner sein sollte (aus Rietveld ergibt sich ein solches Verhältnis als 1.41 : 1). Auch die Anzahl der Rückstreuer liegt mit 4.9 sehr nahe an dem aus XRD bestimmten Wert ( $\bar{N}_{\text{Rietveld}}$  (Mittelwert aus Vanadium-Kationen in oktaedrischer/tetraedrischer Koordination) = 5.2).

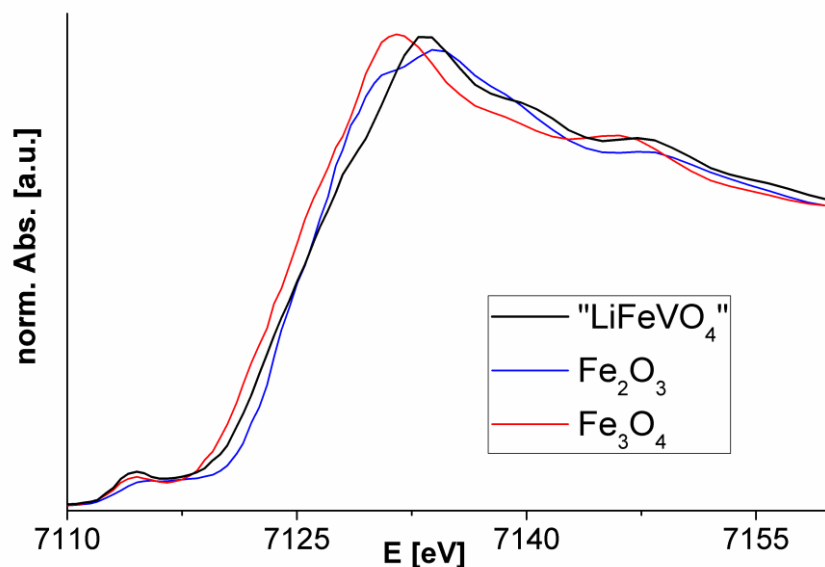


Abbildung 51. XANES Spektrum der Eisen K-Kante von „ $\text{LiFeVO}_4$ “,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

#### 5.1.4.3 Alternative Syntheseveruche zur Darstellung der Verbindungen $\text{LiFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{VO}_4$ ( $x = 0.1, 0.2$ )

Die Präparation von  $\text{LiNiVO}_4$  ( $a_{\text{verfeinert}} = 8.22171(2) \text{ \AA}$ ) kann ohne größere Probleme erfolgen (siehe Kapitel 5.4.4, Seite 189). Im Gegensatz dazu verlief die Synthese von  $\text{LiFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{VO}_4$  ( $x = 0.1, 0.2$ ) nicht erfolgreich. In diesen Fällen wurde die Bildung von  $\text{LiVO}_3$ , einer Spinellphase ähnlich zu  $\text{NiFe}_d\text{V}_{2-d}\text{O}_4$  ( $0 \leq d < 1$ ) [161] ( $a_{\text{verfeinert}} \sim 8.328 \text{ \AA}$ ) sowie  $\text{LiNiVO}_4$  ( $a_{\text{verfeinert}} \sim 8.224 \text{ \AA}$ ) beobachtet. Da der Gitterparameter der  $\text{LiNiVO}_4$  Phase sich geringfügig änderte, liegt eine teilweise Dotierung dieser Phase im Bereich des Möglichen. Weil der mittlere Gitterparameter der „ $\text{LiFeVO}_4$ “-Mischung bei ca.  $8.30 \text{ \AA}$  liegt ist eine Zunahme des Zellparameters logisch erklärbar. Die Verfeinerung ermöglicht zwar keine detaillierte Untersuchung dieser Phase, jedoch ist der Einbau von ca. 5 % an Fremdatomen aufgrund der Menge der weiteren gefundenen Nebenphasen abschätzbar. Wegen des Auftretens

## 5 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-VANADATE

dieser weiteren Nebenphasen ist es jedoch äußerst unwahrscheinlich, dass der Dotiermechanismus der Gleichung  $\text{LiFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{VO}_4$  folgt, was durch die Unterschiede der Oxidationsstufen der Dotierspezies und damit verbunden unterschiedlichen Ionenradien erklärt werden kann.

Auch wenn Syntheseveruche weiterer Verbindungen des Typs  $\text{LiFe}_x\text{M}_{1-x}\text{VO}_4$  nicht unternommen wurden, halte ich die Möglichkeit der einfachen Bildung solcher Phasen, wie von Ram behauptet [134-144], aufgrund des bereits oben Beschriebenen für sehr unwahrscheinlich.

### 5.1.5 Synthesen der Verbindungen aus Kapitel 5.1

Zur Untersuchung der Synthesen von  $\text{LiFeVO}_4$  und  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{VO}_4$  nach Ram [133, 142], wurden stöchiometrische Mengen an  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{NiO}$  verwendet. Die Pulver wurden intensiv in einem Achat-Mörser verrieben und bei  $580^\circ\text{C}$  für 60h in einem Platin-Tiegel an Luft geheizt.

Eigene Syntheseveruche von  $\text{LiFeVO}_4$  wurden durch Heizen stöchiometrischer Mengen an  $\text{LiFeO}_2$  und  $\text{VO}_2$  bei  $750^\circ\text{C}$  unter Argon-Atmosphäre in Pt-Gefäßen durchgeführt, wobei die Mischung bei dieser Synthesetemperatur geschmolzen vorliegt. Diese Mischung wird dann durch Entnahme des Rohres aus dem Röhrenofen auf Raumtemperatur abgekühlt.  $\text{LiFeO}_2$  [162] und  $\text{VO}_2$  [163] wurden über Standardsyntheserouten dargestellt. Die Zersetzung des Produktes aus Spinellphasen wurde bei  $500^\circ\text{C}$  für 60h unter Argonatmosphäre durchgeführt.

Zur Synthese von  $\text{Li}_{1.375}\text{Fe}_{0.75}\text{V}_{0.875}\text{O}_4$  (Wickham-Produkt [116]) wurde eine Mischung aus  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  in einem Mengenverhältnis von 0.5 : 0.015 : 0.485 in einem Achat-Mörser verrieben und bei  $850^\circ\text{C}$  unter Luft hochgeheizt. Die so erhaltene Schmelze wird auf Raumtemperatur abgeschreckt, zerrieben und die entstandenen Produkte an  $\text{LiVO}_3$  und  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  werden durch Waschen mit destilliertem Wasser entfernt. Das erhaltene Produkt wird dann erneut für 2h auf  $500^\circ\text{C}$  geheizt, um die Kristallinität zu verbessern.

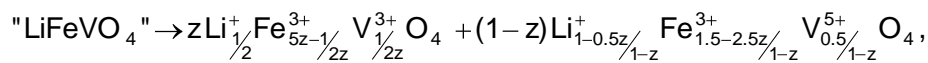
Für die Synthese von  $\text{LiFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{VO}_4$  ( $x = 0.1, 0.2$ ) werden stöchiometrische Mengen aus  $\text{LiNiVO}_4$  (Herstellung siehe Kapitel 5.4.4, Seite 189) und der zweiphasigen Spinellmischung mit formaler Zusammensetzung „ $\text{LiFeVO}_4$ “ intensiv verrieben und für 60h auf  $850^\circ\text{C}$  unter Argonatmosphäre geheizt.

### 5.1.6 Zusammenfassung zu „ $\text{LiFeVO}_4$ “

Die Präparation eines einphasigen Materials der Zusammensetzung  $\text{LiFeVO}_4$  konnte bislang in der Literatur nicht beschrieben werden und steht weiterhin aus. Die von Ram et al. [132, 133] durchgeführten Versuche beschreiben lediglich die Synthese einer Zweiphasenmischung aus  $\text{LiVO}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit der Zusammensetzung  $\text{LiFeVO}_{4.5}$ . Auch die

von Ram et al. beschriebene Mischkristallbildung von  $\text{LiFeVO}_4$  mit anderen Vanadaten  $\text{Li}(\text{Fe},\text{M},\text{M}')\text{VO}_4$  ( $\text{M}, \text{M}' = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) [134-144] ist zweifelhaft, und die Deutung der Versuchsergebnisse ist falsch. Dies konnte exemplarisch durch die erneute Untersuchung der Zusammensetzung  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{VO}_4$  (eigentlich  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{VO}_{4.25}$ ) nach Ram'scher Synthesevorschrift [142] gezeigt werden.

Eigene Syntheseansätze zur Darstellung von  $\text{LiFeVO}_4$  ausgehend von  $\text{VO}_2$  und  $\text{LiFeO}_2$  führen zur Bildung einer zweiphasigen Mischung aus Spinellen. Die Gründe für diese Separation konnten durch Kombination von Rietveld-Analyse und EXAFS Messungen sowie dem Nachvollziehen der von Wickham [116] beschriebenen Synthese für  $\text{Li}_{1.375}\text{Fe}_{0.75}\text{V}_{0.875}\text{O}_4$  detailliert beleuchtet werden. Diese Untersuchungen ergaben, dass Fe in 3-wertiger Oxidationsstufe im zweiphasigen Gemisch vorliegt und  $\text{V}^{4+}$  in  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{5+}$  disproportioniert. Diese Disproportionierung führt dazu, dass die relativen Radienverhältnisse der Kationen zur Bildung einer einzigen Spinellphase nicht mehr passen und daher die Separation der beiden Vanadiumkationen in unterschiedliche Phasen erfolgt. Dies geht einher mit der „Einlagerung“ unterschiedlicher Mengen an  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Li}^+$  zur Aufrechthaltung der Ladungsbilanz. Die allgemeine Reaktionsgleichung der Phasenseparation nach Disproportionierung kann wie folgt beschrieben werden



wobei sich der in dieser Arbeit bestimmte Wert von  $z$  zu ungefähr 0.45 ergibt. Dieses Phasengemisch ist weiterhin nicht das thermodynamisch stabile Zerfallsprodukt sondern zerfällt weiter zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und zusätzlichen Li-V-O-Phasen beim Äquilibrieren bei  $500^\circ\text{C}$ , also tiefer als bei der Herstellung.

Weiterhin konnte ein einphasiges Produkt der verfeinerten Zusammensetzung  $\text{Li}_{1.4}\text{Fe}_{0.7}\text{V}_{0.9}\text{O}_4$  erhalten werden (nach Syntheseanleitung von Wickham [116] präpariert, der das Produkt als  $\text{Li}_{1.375}\text{Fe}_{0.75}\text{V}_{0.875}\text{O}_4$  beschreibt). Diese Phase enthält Fe in 3-wertiger und V in ausschließlich 5-wertiger Oxidationsstufe.

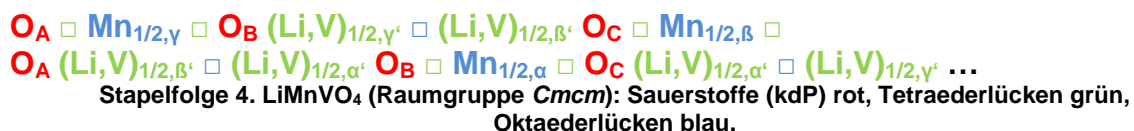
Auch konnten über analoge Ansätze keine einphasigen Materialien der Zusammensetzung  $\text{LiFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{VO}_4$  erhalten werden ( $x = 0.1, 0.2$ ), sodass die Dotierung von  $\text{LiNiVO}_4$  (und vermutlich auch anderer entsprechender Vanadate  $\text{Li}(\text{Fe},\text{M})\text{VO}_4$ ) nach oben erdachtem Mechanismus nicht erfolgen kann, obwohl auch  $\text{LiNiVO}_4$  in der Spinellstruktur kristallisiert. Die Begründung hierfür ist in den unterschiedlichen Oxidationsstufen ( $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{V}^{5+}$ ) und deren unterschiedlichen Ionenradien zu suchen.

## 5.2 Das System $\text{LiMnVO}_4 - \text{Mn}_3(\text{VO}_4)_2 (= \text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{VO}_4)$

Viele der hier beschriebenen Ergebnisse wurden bereits in [164] von Clemens et al. veröffentlicht und konnten um mittels Neutronenpulverbeugung gewonnene Erkenntnisse und quantenmechanische Berechnungen weiter ergänzt werden.

### 5.2.1 $\text{LiMnVO}_4$ – Struktur und Eigenschaften

$\text{LiMnVO}_4$  ist literaturbekannt [8, 9, 120, 121, 165-168] und kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem mit Raumgruppe  $Cmcm$  in der  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ -Struktur. Die Verbindung ist damit isotyp zu den lithiumhaltigen Vanadaten  $\text{LiMgVO}_4$  [122, 125, 126, 165] und  $\text{Li}_{1.2}\text{In}_{0.6}\text{VO}_4$  [169]. Die Struktur (Abbildung 52) ist aus isolierten  $\text{VO}_4$ -Einheiten aufgebaut, wobei die Sauerstoffatome eine verzerrte kubisch dichteste Packung ausbilden. Im Gegensatz zu den Spinellen  $\text{Li}^{[6]}\text{Co}^{[6]}\text{V}^{[4]}\text{O}_4$  [9, 11-13] sowie  $\text{Li}^{[6]}\text{Ni}^{[6]}\text{V}^{[4]}\text{O}_4$  [10] (die Koordinationszahlen der Metallkationen sind in eckiger Klammer hochgestellt hinter der jeweiligen Spezies angegeben) wird Li in  $\text{LiMnVO}_4$  tetraedrisch koordiniert. Diese Tetraeder sind mit den Vanadat-Tetraedern kantenverknüpft, was zu einem Ausweichen des Li-Ions gemäß den Pauling'schen Regeln [63] zu der der Verknüpfungskante gegenüberliegenden Kante führt. Mangan ist oktaedrisch koordiniert und teilt mit den Vanadium-Tetraedern nur Ecken. Die Mn-Polyeder bilden untereinander Stränge kantenverknüpfter Oktaeder entlang der c-Achse aus. In der oben beschriebenen Notation kann die Phase daher als  $\text{Li}^{[4]}\text{Mn}^{[6]}\text{V}^{[4]}\text{O}_4$  beschrieben werden; die zugehörige Stapelfolgenotation senkrecht zu (1 1 0) ist in Stapelfolge 4 dargestellt.



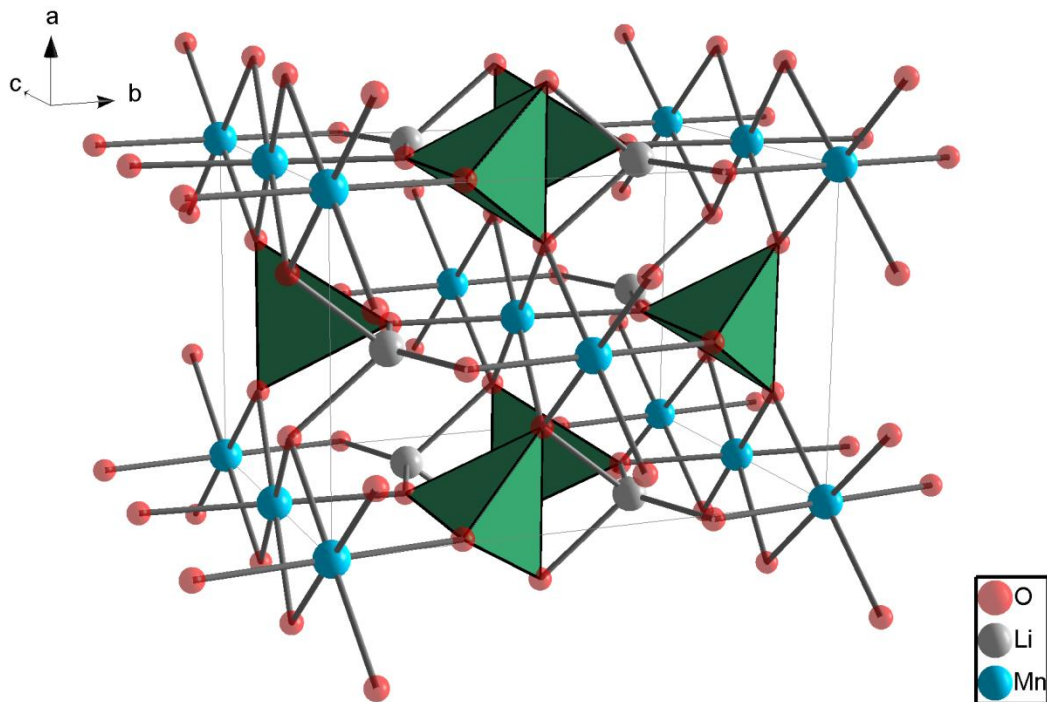


Abbildung 52. Die Struktur von  $\text{LiMnVO}_4$  (RG  $R3Cmc$ ) nach Padhi et al. [8]. Vanadium sitzt im Zentrum der nicht transparenten grünen Tetraeder.

Die Struktur scheint für die reversible Interkalation / Deinterkalation von Li ungeeignet zu sein und entsprechende experimentelle Untersuchungen zur Deinterkalation von Li schlugen fehl [8]. Durch eine solche Li-Auslagerung entstünde  $\text{Mn}^{3+}$ , wobei die Kanalstruktur der Mn-Kationen möglicherweise aufgrund der hohen repulsiven Wechselwirkungen zu einer Destabilisierung eines solchen Deinterkalationsproduktes  $\text{MnVO}_4$  führen würde. Die weiterhin bekannte Hochdruckphase  $\text{Li}^{[6]}\text{Mn}^{[6]}\text{V}^{[4]}\text{O}_4$ , die in der Spinnellstruktur kristallisiert, eignet sich jedoch zur reversiblen Extraktion von ca. 60% der Li-Atome bei einer Spannung von 3.8 V gegenüber Li [8], was geringfügig kleiner ist als die Spannung von 4.0 V für  $\text{LiMnPO}_4$  [6]. Obwohl die elektrische Leitfähigkeit von  $\text{LiMnVO}_4$  geringer ist als die der Spinelle  $\text{LiCoVO}_4$  und  $\text{LiNiVO}_4$  [9], ist diese dort dennoch um 5-6 Größenordnungen höher angegeben als für  $\text{LiMnPO}_4$  [48].

### 5.2.2 $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$ – Struktur und Eigenschaften

Eine Literaturrecherche nach  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  (bzw.  $\text{Mn}_3(\text{VO}_4)_2$ ) liefert nur wenige Treffer. Ein Bericht von Clark et al. [170] aus den frühen 70er Jahren beschreibt Syntheseveruche zu  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$ , welche jedoch bezüglich der Synthese phasenreiner Produkte weitgehend erfolglos verliefen. Es tauchen zusätzlich zu  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  als Nebenphase  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$  sowie eine weitere, strukturell und zellmetrisch nicht charakterisierte Phase „ $\text{Mn}_4\text{V}_2\text{O}_9$ “ auf, sodass die Autoren vermuten, dass  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  nicht stabil ist und sich in eben diese beiden Komponenten zersetzt. Röntgenpulveraufnahmen der  $\text{Mn}_4\text{V}_2\text{O}_9$ -Phase konnten von Clark et



## 5 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-VANADATE

al. [170] nicht indiziert werden, sodass sich die Autoren auf eine Referenz von Brisi [171] aus den 60er Jahren berufen, der ein ähnliches Reflexmuster für eine solche Zusammensetzung beobachtete (ebenfalls ohne strukturelle oder zellmetrische Charakterisierung). Kürzlich gelangen Wang et al. [172] die Darstellung von Einkristallen der Zusammensetzung  $\text{Mn}_{1.5}\text{V}_{0.96}\text{Mo}_{0.04}\text{O}_4$  aus einer eutektischen Schmelze zwischen  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  und  $\text{MnMoO}_4$ . Die so hergestellte Phase kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem mit Raumgruppe  $Cmca$  (und ist strukturell verschieden zu orthorhombischem  $\text{LiMnVO}_4$ , Raumgruppe  $Cmcm$ , siehe unten in diesem Abschnitt). In dieser Struktur (Abbildung 53) besetzen die Mn-Ionen zwei unterschiedliche kristallographische Lagen (4a, 8e), die Vanadiumkationen sitzen in Tetraederlücken, wobei die Sauerstoffanionen eine verzerrt kubisch dichteste Packung ausbilden.  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  ist daher isotyp zu anderen Vanadaten  $\text{M(II)}_{1.5}\text{VO}_4$  ( $\text{M} = \text{Mg, Co, Ni, Zn}$ ) [122, 173-177].

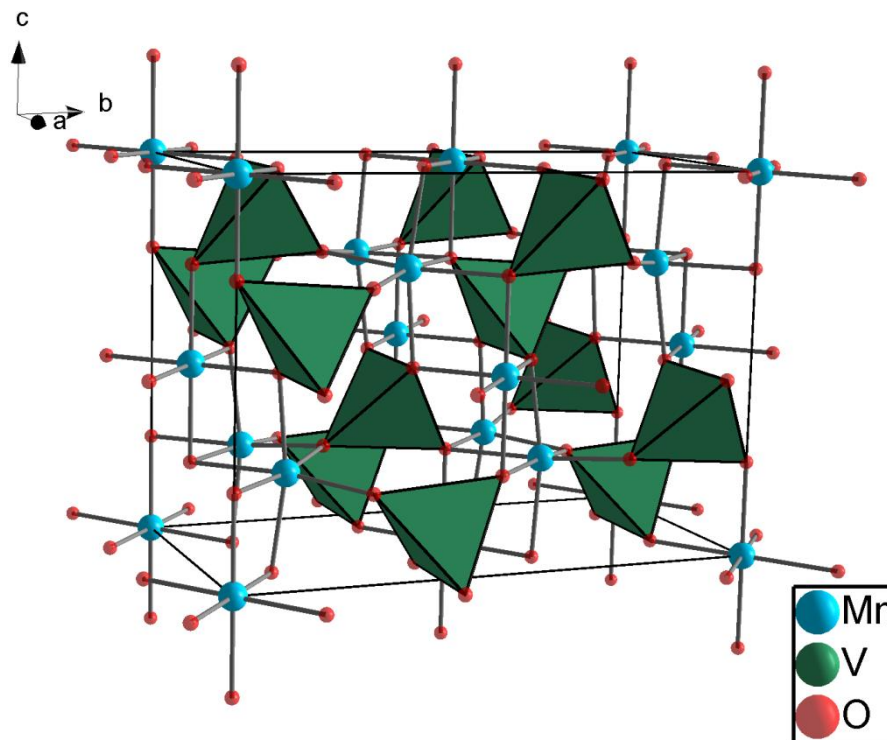
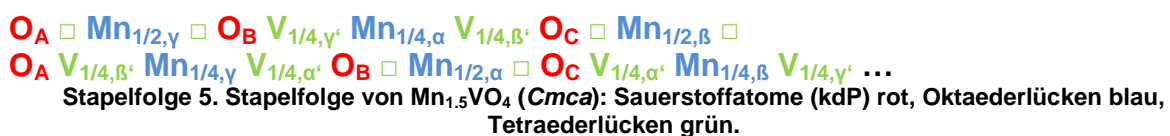


Abbildung 53. Die Struktur von  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  nach Wang et al. [172]. Vanadium sitzt im Zentrum der nicht transparenten grünen Tetraeder.

Die Stapelfolge der Verbindung senkrecht zu (0 2 1) ist in Stapelfolge 5 dargestellt.



Es fällt auf, dass im Vergleich zur Spinellstruktur (vgl. 5.1.1, Seite 97) in den Schichten, die ausschließlich leere Tetraederlücken enthalten,  $\frac{1}{2}$  der Oktaederlücken statt  $\frac{3}{4}$  besetzt werden. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass, wenn auch die Stapelfolgen sehr ähnlich scheinen, die Projektion der Packungsordnung der  $\text{VO}_4^{3-}$  Tetraeder deutlich unterschiedlich ist und zudem (wie auch für  $\text{LiMnVO}_4$ ) von der Blickrichtung abhängt (siehe Abbildung 54). Im kubischen Spinell sieht das Packungsmuster der Tetraeder in alle 3 Raumrichtungen gleich aus.

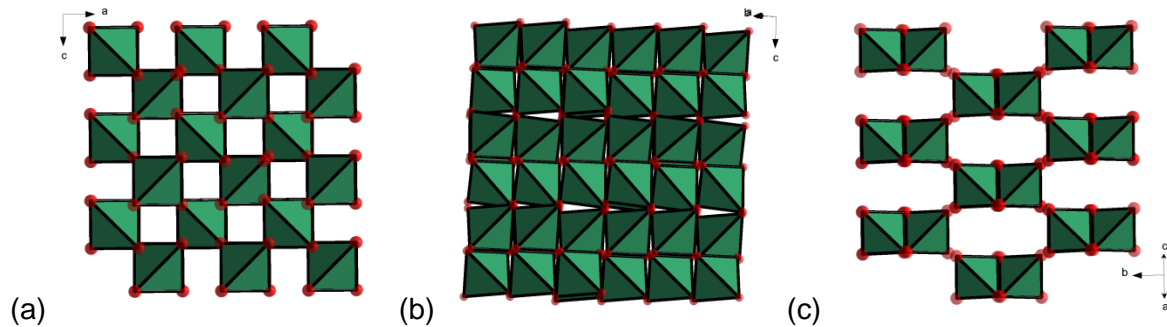


Abbildung 54. Packungsmuster der Vanadat-Polyanionen in (a) der kubischen Spinellstruktur ( $Fd\bar{3}m$ , z. B.  $\text{hp-LiMnVO}_4$ ), (b) orthorhombischem  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  ( $Cmca$ ) und (c) orthorhombischem  $\text{LiMnVO}_4$  ( $Cmcm$ ).

### 5.2.3 Die Darstellung und Charakterisierung von $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$ (= $\text{Mn}_3(\text{VO}_4)_2$ )

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchen konnte festgestellt werden, dass die Art der Präparation einen hohen Einfluss auf die Reinheit der erhaltenen Produkte besitzt. Zum einen vermindert die Verwendung einer Kugelmühle zum Verreiben der Edukt-Pulver deutlich die Menge der Nebenphase  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , welche eine hohe Stabilität und gute Bildungskinetik zu besitzen scheint. Zum anderen wurde die Feststellung gemacht, dass auch bei Verwendung von Argon der Reinheit 4.6 als Inertgas während der Reaktion Spuren von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  entstehen können, welches natürlich, sobald einmal gebildet, nicht wieder zu  $\text{MnO}$  rückreagiert. Dies kann durch Vorlagern eines Schiffchens mit  $\text{MnO}$  zum Abfangen von Sauerstoffspuren deutlich unterdrückt werden; weiterhin kann durch Kompaktieren des Pulvers zu einem Pressling die Kontaktfläche Gas-Festkörper minimiert werden, was sich ebenfalls positiv auf die Produktreinheit auswirkt. Das Verwenden von „Opfer- $\text{MnO}$ “ zur Synthese von  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  aus der  $\text{MnMoO}_4$  haltigen Schmelze wird auch von Morosan et al. in [178] beschrieben. Unter Verwendung einer Reaktionstemperatur von ca.  $800^\circ\text{C}$  entsteht nahezu reinphasig orthorhombisches  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  mit lediglich 1.2 wt-%  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$  als Nebenphase. Die Struktur-Verfeinerung aus dem Beugungsbild des erhaltenen Produktes ist in Abbildung 55 dargestellt, die strukturellen Ergebnisse sowie verfeinerte M-O-Abstände sind in Tabelle 19 und Tabelle 20 angegeben.

Tabelle 19. Verfeinerte Struktur der Tieftemperaturphase von  $Mn_{1.5}VO_4$ , Raumgruppe  $Cmca$ .

Wyckoff-Symbol	Atomsorte	x	y	z	Besetzung	B
4a	$Mn^{2+}$	0	0	0	1	0.84(3)
8e	$Mn^{2+}$	$1/4$	0.1376(1)	$1/4$	1	0.84(3)
8f	$V^{5+}$	0	0.3795(1)	0.1217(2)	1	0.13(2)
8f	$O^{2-}$	0	0.2565(3)	0.2234(3)	1	0.73(4)
8f	$O^{2-}$	0	0.9997(3)	0.2496(4)	1	0.73(4)
16g	$O^{2-}$	0.2802(3)	0.1174(2)	0.9927(2)	1	0.73(4)
<b>a [Å]</b>	<b>6.2595(2)</b>	<b>b [Å]</b>	<b>11.7254(4)</b>	<b>c [Å]</b>	<b>8.4938(2)</b>	
<b><math>R_{wp}</math></b>	<b>0.99 %</b>	<b><math>R_{Bragg}</math></b>	<b>0.55 %</b>	<b>GOF</b>	<b>1.84</b>	

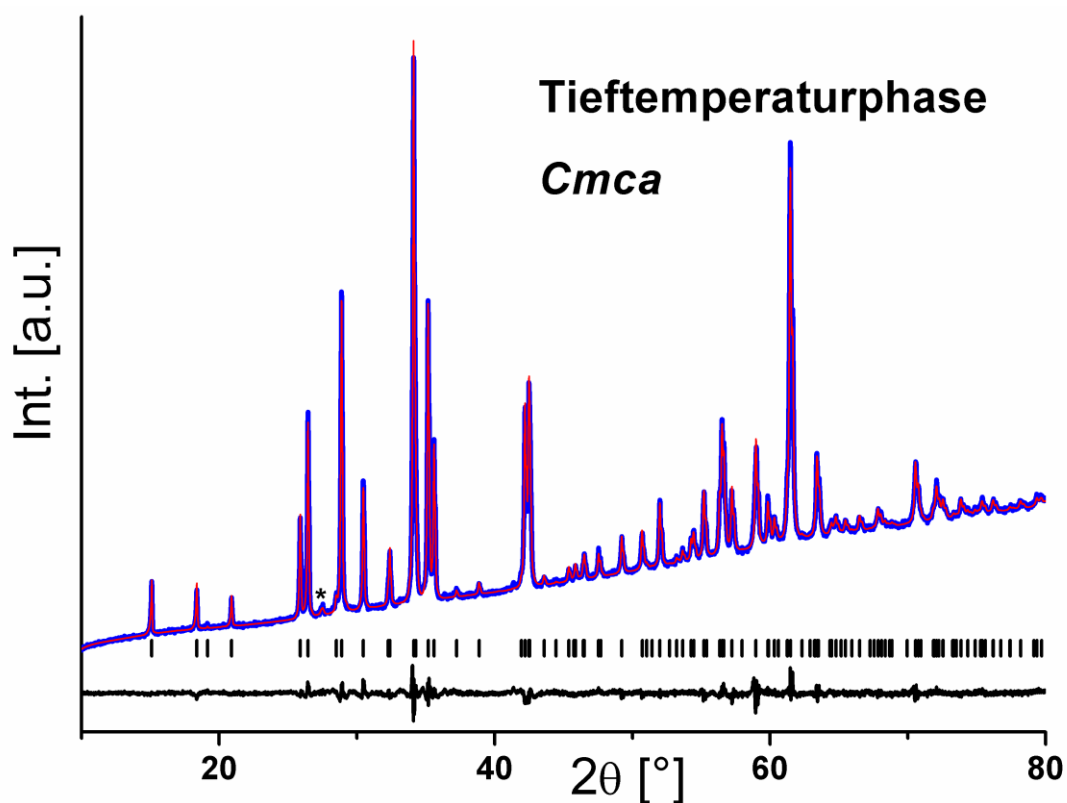


Abbildung 55. Rietveld-Verfeinerung des Diffraktogramms der Tieftemperaturphase von  $Mn_{1.5}VO_4$ . Messung (blau), verfeinerte Kurve (rot), Differenzkurve (schwarz). Der Hauptreflex der Nebenphase  $Mn_2V_2O_7$  ist mit einem Stern gekennzeichnet.

Tabelle 20. Vergleich der verfeinerten M-O-Abstände der Tieftemperaturphase von  $Mn_{1.5}VO_4$  (Raumgruppe  $Cmca$ ) mit der Summe der Ionenradien nach Shannon [55]. N ist die Anzahl der O-Nachbarn dieses Abstands.

Wyckoff-Lage u. Atomsorte	N	Verfeinerter M-O-Abstand [Å]	Mittlerer M-O-Abstand [Å]	Summe der Ionenradien [55]
<b>4a / Mn<sup>2+</sup></b>	2	2.120(3)	2.193	2.187
	4	2.230(2)		
<b>8e / Mn<sup>2+</sup></b>	2	2.108(3)	2.188	2.190
	2	2.206(2)		
	2	2.250(3)		
<b>8f / V<sup>5+</sup></b>	1	1.681(4)	1.717	1.715
	2	1.685(2)		
	1	1.784(4)		

Da Clark et al. [170] die Zersetzung dieser Phase zu  $Mn_2V_2O_7$  und  $Mn_4V_2O_9$  bei Erhöhung der Reaktionstemperatur beschreiben, wurde die Probe auf 950°C geheizt. Dabei konnte das Verschwinden der orthorhombischen  $Mn_{1.5}VO_4$  Phase beobachtet werden, jedoch konnte  $Mn_2V_2O_7$  im erhaltenen Produkt nicht detektiert werden. Stattdessen wurde ein einphasiges neues Produkt erhalten, dessen Beugungsbild den von Brisi [171] und Clark [170] beschriebenen Beugungsbildern für  $Mn_4V_2O_9$  sehr ähnelt. Das Ergebnis der Indizierung mit Topas 4.2 [19] zeigt eine tetragonale Einheitszelle mit Gitterparametern  $a = 7.0073(1)$  Å und  $c = 19.6981(3)$  Å in der Raumgruppe  $I\bar{4}2d$  an. Durchsucht man die Pearson Datenbank [111] nach Phasen mit ähnlichen Gitterparametern in tetragonalen Raumgruppen so finden sich dort Einträge für  $Co_{1.5}AsO_4$  [179],  $Mg_{1.5}AsO_4$  [180],  $Na_{1/3}Mg_{4/3}VO_4$  (=  $NaMg_4(VO_4)_3$ ) [181],  $Li_{1/3}Mg_{4/3}VO_4$  (=  $LiMg_4(VO_4)_3$ ) [182-184], wobei alle diese Phasen zueinander prinzipiell isostrukturell sind, ähnliche Gitterparameter zu der hier erhaltenen Phase besitzen und in der Raumgruppe  $I\bar{4}2d$  kristallisieren. Weiterhin sind  $Co_{1.5}AsO_4$  und  $Mg_{1.5}AsO_4$  ebenfalls Verbindungen dieses Typs  $A_{1.5}BO_4$ , so dass für die Verfeinerung des für  $Mn_{1.5}VO_4$  aufgenommenen Beugungsbildes die Atompositionen der Kobalt-Verbindung verwendet wurden (unter Austausch von  $Co \rightarrow Mn$  und  $As \rightarrow V$ ). Die Rietveld-Analyse des aufgenommenen Diffraktogramms ist in Abbildung 56 gezeigt, die verfeinerten Atompositionen und strukturellen Daten sind in Tabelle 21 wiedergegeben. Die Ergebnisse der Verfeinerung machen klar, dass die erhaltene Verbindung tatsächlich die stöchiometrische Zusammensetzung des Ausgangsgemisches aus  $MnO$  und  $V_2O_5$  besitzt und daher nicht die Zusammensetzung  $Mn_4V_2O_9$  hat, und weiterhin isostrukturell zu  $Co_{1.5}AsO_4$  [179] und  $Mg_{1.5}AsO_4$  [180] ist. Dies wird insbesondere klar durch die verfeinerte Halbbesetzung der 4b-Lage mit  $Mn^{2+}$ , wobei dies auch für die beiden Arsenat-Verbindungen

*5 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-VANADATE*

gefunden wurde. Eine Fourier-Differenz-Analyse bestätigt weiterhin, dass es praktisch keine nennenswerte Fehlbestimmung der Elektronendichte gibt.

Für eine detailliertere Betrachtung der Zusammensetzungen  $\text{Mn}_4\text{V}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Mn}_7\text{V}_2\text{O}_{12}$  und  $\text{Mn}_{20}\text{V}_4\text{O}_{32}$  möchte ich an dieser Stelle auf Kapitel 5.2.4 verweisen – es sei hier nur erwähnt, dass für die Synthese von  $\text{Mn}_4\text{V}_2\text{O}_9$  ein Phasengemenge aus  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  in der Hochtemperaturmodifikation und einer bislang unbekannt Phase mit Zusammensetzung  $\text{Mn}_{20}\text{V}_4\text{O}_{32}$  erhalten wurde, die in einem vorher gänzlich unbekanntem Strukturtyp kristallisiert, der im Rahmen dieser Arbeit erstmals detailliert beschrieben werden konnte.

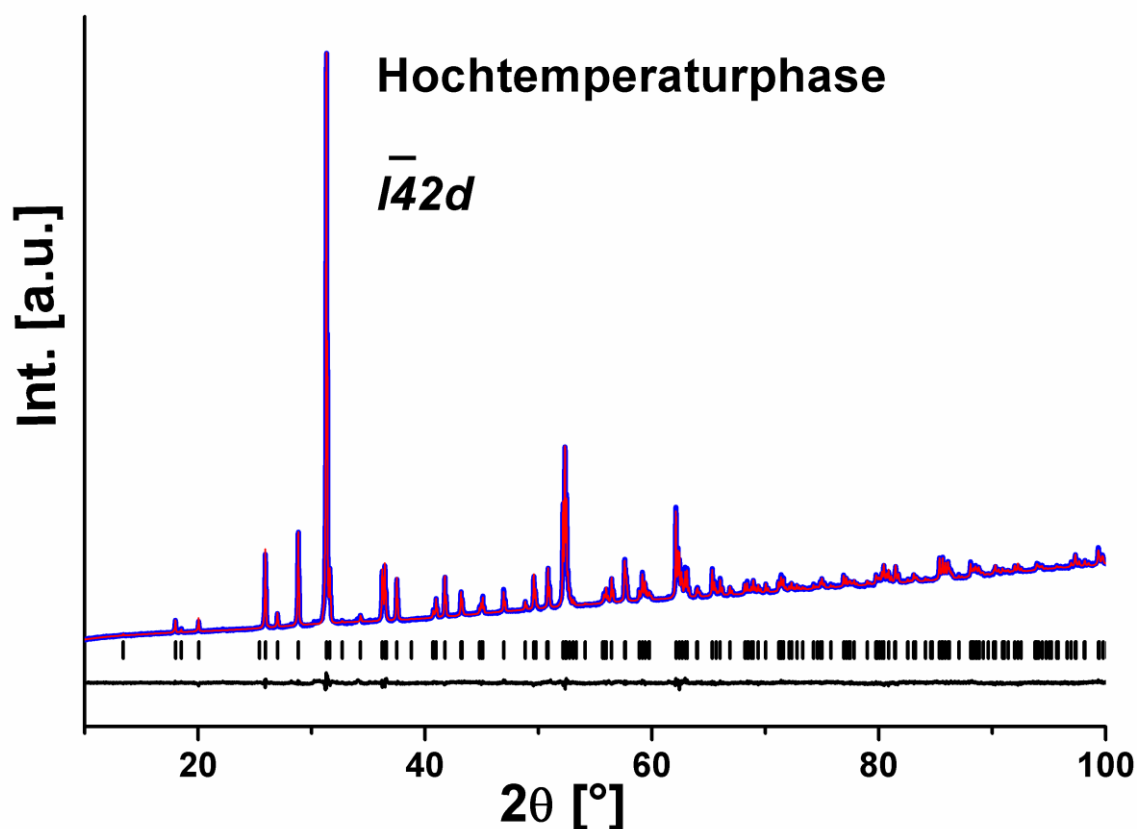
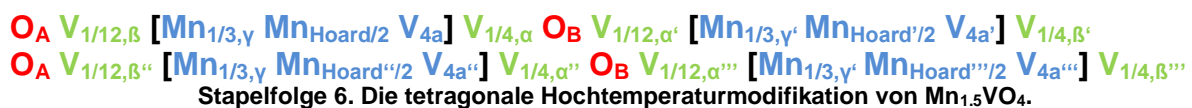


Abbildung 56. Rietveld-Verfeinerung des Diffraktogramms der Hochtemperaturphase von  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$ . Messung (blau), verfeinerte Kurve (rot), Differenzkurve (schwarz).

Tabelle 21. Verfeinerte Struktur der Hochtemperaturphase von  $Mn_{1.5}VO_4$ , Raumgruppe  $I4_2d$ .

Wyckoff-Lage	Atomsorte	x	y	z	Besetzung	B
8c	$Mn^{2+}$	0	0	0.2269(1)	1	0.97(2)
8d	$Mn^{2+}$	0.2403(2)	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$	1	0.97(2)
4b	$Mn^{2+}$	0	0	$\frac{1}{2}$	<b>0.491(3)</b>	0.97(2)
4a	$V^{5+}$	0	0	0	1	0.42(2)
8d	$V^{5+}$	0.6540(2)	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$	1	0.42(2)
16e	$O^{2-}$	0.0515(5)	0.1976(4)	0.0438(1)	1	1.57(4)
16e	$O^{2-}$	0.0523(4)	0.2720(5)	0.3968(1)	1	1.57(4)
16e	$O^{2-}$	0.4979(5)	0.2166(5)	0.0585(2)	1	1.57(4)
<b>a [Å]</b>		<b>7.0073(1)</b>		<b>c [Å]</b>		<b>19.6981(3)</b>
<b><math>R_{wp}</math></b>	<b>0.86 %</b>	<b><math>R_{Bragg}</math></b>		<b>0.42 %</b>	<b>GOF</b>	<b>1.73</b>

Im Gegensatz zur orthorhombischen Modifikation von  $Mn_{1.5}VO_4$  kann die tetragonale Hochtemperaturmodifikation von einer verzerrt hexagonal dichtesten Packung der Sauerstoffionen abgeleitet werden. Die Stapelung erfolgt dabei entlang der [1 1 0] Richtung. Die kristallographische Dichte von  $4.06 \text{ g/cm}^3$  ist deutlich kleiner als die Dichte der orthorhombischen Modifikation ( $4.21 \text{ g/cm}^3$ ), was für Hochtemperaturmodifikationen häufig vorgefunden wird. Tabelle 22 fasst die verfeinerten M-O-Abstände der Hochtemperaturphase zusammen, die Struktur selbst ist in Abbildung 57 dargestellt. Die Stapelfolgenotation der Verbindung entlang [1 1 0] ist in Stapelfolge 6 angegeben. Hier ist auffällig, dass die Vanadiumkationen auf 4a und die sog. Hoard-Dodekaeder (siehe Seite 128) um 4b in der Mitte zwischen zwei Schichten sitzen (und nicht wie für Tetraederpositionen zu erwarten auf  $\frac{1}{3}$  bzw.  $\frac{2}{3}$  des Schichtabstandes, was für Vanadium auf 8d beobachtet wird). Dies spiegelt die starke Verzerrung der hexagonalen Packung wider.



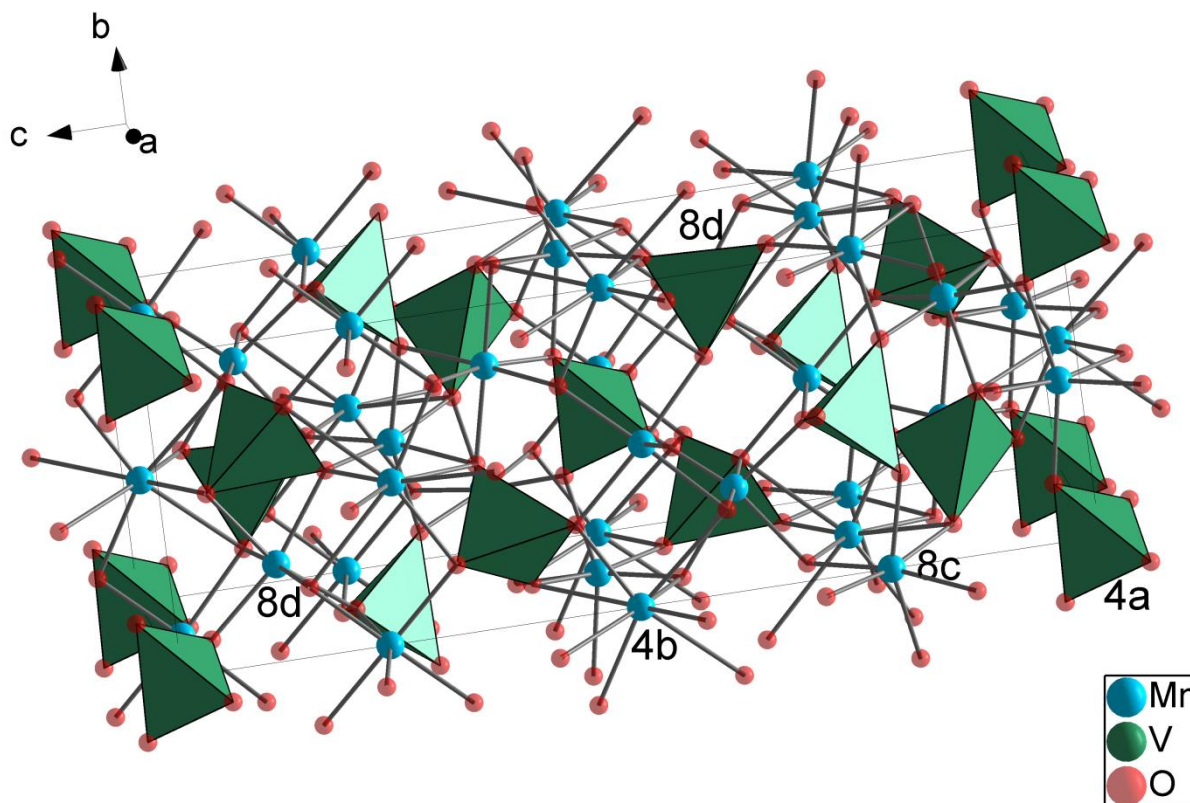


Abbildung 57. Die Struktur der Hochtemperaturphase von  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$ . Die Wyckoff-Lagen der Übergangsmetalle sind für je einen Repräsentanten angegeben.

Tabelle 22. Vergleich der verfeinerten M-O-Abstände der Hochtemperaturphase von  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  (Raumgruppe  $I42d$ ) mit der Summe der Ionenradien nach Shannon [55]. N ist die Anzahl der O-Nachbarn dieses Abstands.

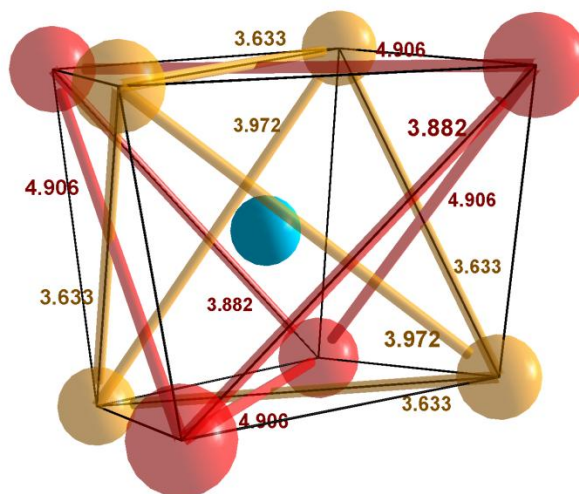
Wyckoff-Lage / Atom-Sorte	N	Verfeinerter M-O-Abstand [Å]	Mittlerer M-O-Abstand [Å]	Summe der Ionenradien [Å] [55]
<b>8c / <math>\text{Mn}^{2+}</math></b>	2	2.188(3)	2.225	2.193
	2	2.211(4)		
	2	2.275(3)		
<b>8d / <math>\text{Mn}^{2+}</math></b>	2	2.109(3)	2.171	2.193
	2	2.163(3)		
	2	2.242(4)		
<b>4b / <math>\text{Mn}^{2+}</math></b>	4	2.296(4)	CN = 4: 2.296	CN = 4: 1.97*
	4	2.810(3)	CN = 8: 2.553	CN = 8: 2.31
<b>4a / <math>\text{V}^{5+}</math></b>	4	1.671(3)	1.671	1.715
<b>8d / <math>\text{V}^{5+}</math></b>	2	1.669(3)	1.696	1.725
	2	1.722(3)		

$\text{Mn}^{2+}$  wird auf 8c und 8d in verzerrt oktaedrischer Koordination vorgefunden, wohingegen  $\text{V}^{5+}$  in tetraedrischer Koordination mit beinahe gleichen V-O-Abständen vorliegt, jedoch die O-V-O-Winkel vom idealen Tetraeder-Winkel geringfügig abweichen. Die Abweichungen



dieser Koordinationspolyeder von der idealen Symmetrie können unter Berücksichtigung der Pauling'schen Regeln verstanden werden.

Das  $Mn^{2+}$ -Kation auf der 4b Lage liegt in einer ungewöhnlichen [4+4]-Koordination vor (Abbildung 58), welche in der Literatur als Hoard-Dodekaeder [179, 185] oder Stella Quadrangula bezeichnet wird und bei einigen Verbindungen gefunden werden kann [186, 187]. Das Polyeder kann dabei als zwei ineinander geschachtelte Tetraeder verstanden werden, wobei die Atome des einen Tetraeders näher am Metallzentrum sitzen als die des anderen. Betrachtet man sich die Mn-O Abstände für dieses Polyeder, so stellt man fest, dass diese im Mittel sowohl für 4-fache als auch für 8-fache Koordination bei weitem zu lang sind, verglichen mit dem, was von den Ionenradien [55] erwartet werden würde. Solche zu langen M-O-Abstände wurden auch für  $Co_{1.5}AsO_4$  festgestellt, dessen Struktur aus Einkristall-Daten bestimmt wurde; in diesem Fall wurde ein leicht erhöhter thermischer Parameter des  $Co^{2+}$  Kations gefunden [179]. Eine unabhängige Verfeinerung des thermischen Parameters der 4b Lage (bei gleichzeitigem Fixieren der Besetzung auf 0.5) zeigte jedoch keine signifikante Erhöhung der thermischen oder statischen Unordnung auf dieser Lage im Falle von  $ht-Mn_{1.5}VO_4$  an.



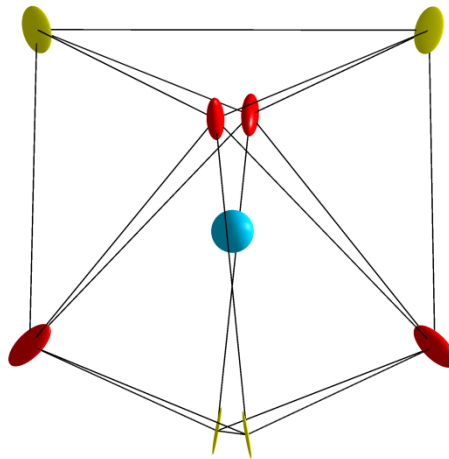
**Abbildung 58.** Strukturausschnitt aus der Hochtemperaturmodifikation von  $Mn_{1.5}VO_4$ : Die koordinative Umgebung des  $Mn^{2+}$  Kations (blau) auf der 4b Lage. Die Blickrichtung ist geringfügig verschoben entlang c. Der Mn-O-Abstand beträgt 2.296 Å für die orange-gelben Sauerstoffanionen und 2.810 Å für die roten Sauerstoffionen. Alle Angaben der O-O-Abstände sind in Å gemacht.

Neutronenpulverdaten zu  $Mn_{1.5}VO_4$  konnten neue Erkenntnisse bezüglich der Koordination auf dieser Lage liefern. Diese Daten ermöglichen eine bessere Lokalisierung der Sauerstoffatome, so dass diese z. B. auch mit anisotropen thermischen Parametern verfeinert werden können. In einer gekoppelten Verfeinerung von Röntgen- (welche eine gute Lokalisierung der „Schweratome“ Vanadium und Mangan zulassen) und



### 5 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-VANADATE

Neutronendaten (welche eine bessere Lokalisierung von Sauerstoff und Mangan ermöglichen, Vanadium ist in der Neutronenbeugung nahezu „unsichtbar“) wurde ein auf den ersten Blick seltsam anmutendes Schwingungsverhalten der Sauerstoffe festgestellt, insbesondere derjenigen, welche zu  $\text{Mn}^{2+}$  auf 4b den kürzesten Abstand besitzen (siehe Abbildung 59).



**Abbildung 59. Hoard-Dodekaeder aus der Hochtemperaturphase von  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$ . Für die Sauerstoffatome (gelb und rot) sind die Schwingungsellipsoide mit 99% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Die roten Sauerstoffatome besitzen den kürzeren Mn-O-Abstand.**

Die stäbchenartige Form der Schwingungsellipsoide weist auf ein anderes Realverhalten der Struktur als das starke Schwingen des zentralen Mangan-Atoms der Hoard-Position hin:

- Die Position 4b ist nur zur Hälfte durch  $\text{Mn}^{2+}$  besetzt, die andere Hälfte der Lücken ist leer.
- Lücken und  $\text{Mn}^{2+}$  besitzen eine deutlich unterschiedliche Wechselwirkung mit ihren nächsten Nachbarn.  $\text{Mn}^{2+}$  wirkt auf die Sauerstoffionen anziehend und vermindert die repulsiven Wechselwirkungen der Sauerstoffe zueinander, die „Lücke“ wirkt der Abstoßung der Sauerstoffe nicht entgegen.
- Es ist demnach zu erwarten, dass dort wo  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen sitzen, die Sauerstoff-Anionen näher am Mangankation sitzen als im Falle einer Lücke, wo diese dann ein wenig weiter wegrücken sollten. Dieses Weg- und Heranrücken sollte sich im Tetraeder auf der Verbindungslinie Mn-O abspielen, und diese statische Unordnung täuscht durch anisotrope thermische Parameter ein scheinbares Schwingen der Sauerstoffe entlang dieser Richtung vor.

Ein alternatives, vermutlich adäquateres Modell, liegt daher in der Verfeinerung des Beugungsbildes unter Verwendung von Splitpositionen. In einem solchen Modell werden statt einer Sauerstoff-Lage zwei entsprechende Sauerstoff-Lagen verwendet, deren

Besetzungsdichten auf die Hälfte der ursprünglichen Besetzungsdichte fixiert und die Atompositionen der beiden Lagen unabhängig voneinander verfeinert.

Beide Modelle (anisotrope thermische Parameter und Splitpositionen) beschreiben grundsätzliche unterschiedliche räumliche Kern- bzw. Elektronendichteverteilungen. Im ersteren Fall sitzt das Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Zentrum des Schwingungsellipsoids, im letzteren wird zwischen den beiden Atompositionen ein Minimum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf der Verbindungslinie der Kerne erhalten. Demzufolge sollte die Güte des jeweiligen Modells prinzipiell, so die Qualität der Daten es denn zulässt, unterscheidbar sein.

Daher wurde die Verfeinerung alternativ unter Verwendung von Splitpositionen für die Sauerstoffe durchgeführt. Tabelle 23 fasst die erhaltenen Strukturdaten zusammen, eine grafische Darstellung der Struktur um die 4b Mn-Position ist in Abbildung 60 und die gekoppelte Verfeinerung der Neutronen- und Röntgendaten ist in Abbildung 61 dargestellt. Der  $R_{wp}$  einer analogen Verfeinerung mit isotropen thermischen Parametern (2.158 %) ist erkennbar schlechter, jedoch ist die Verfeinerung mit anisotropen thermischen Parametern (2.105 %) von der Güte her als gleich zur Verfeinerung unter Verwendung der Splitpositionen ( $R_{wp} = 2.103$  %) zu betrachten. Auch wenn der Unterschied in den  $R_{wp}$ -Werten für Splitpositionen und anisotrope thermische Parameter nicht signifikant ist, so legen auch quantenmechanische Rechnungen nahe, dass die Splitpositionen höchstwahrscheinlich das richtigere Modell sind (siehe Kapitel 5.2.3.1, Seite 133).

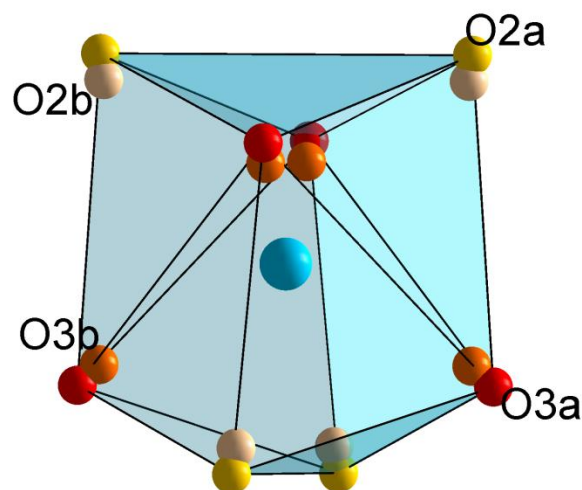


Abbildung 60. Sauerstoffsplittingspositionen um die 4b Manganposition der Hochtemperaturphase von  $Mn_{1.5}VO_4$ .

Tabelle 23. Struktur der Hochtemperaturphase von  $Mn_{1.5}VO_4$  aus gekoppelter Verfeinerung von Neutronen- und Röntgendaten (Raumgruppe  $I4_2d$ ).

Name	Wyckoff-Lage	x	y	z	Atomsorte	Besetzung	B [ $\text{\AA}^2$ ]
Mn1	8c	0	0	0.2276(1)	Mn <sup>2+</sup>	1	0.24(7)
Mn2	8d	0.2407(4)	1/4	1/8	Mn <sup>2+</sup>	1	0.24(7)
Mn3	4b	0	0	1/2	Mn <sup>2+</sup>	0.5	0.24(7)
V1	4a	0	0	0	V <sup>5+</sup>	1	-0.56(14)
V2	8d	0.6570(4)	1/4	1/8	V <sup>5+</sup>	1	-0.30(10)
O1a	16e	0.060(1)	0.202(1)	0.0393(4)	O <sup>2-</sup>	0.5	0.41(10)
O1b	16e	0.041(1)	0.202(1)	0.0502(4)	O <sup>2-</sup>	0.5	0.41(10)
O2a	16e	0.049(1)	0.277(1)	0.3915(4)	O <sup>2-</sup>	0.5	0.41(10)
O2b	16e	0.043(1)	0.272(1)	0.4050(4)	O <sup>2-</sup>	0.5	0.41(10)
O3a	16e	0.499(1)	0.196(1)	0.0632(4)	O <sup>2-</sup>	0.5	0.41(10)
O3b	16e	0.499(1)	0.227(1)	0.0525(4)	O <sup>2-</sup>	0.5	0.41(10)
		<b>a = 7.0077(4) Å</b>			<b>c = 19.6697(4) Å</b>		
<b>R<sub>wp</sub> = 2.10 %</b>		<b>GOF = 1.09</b>		<b>R<sub>bragg</sub> (NPD) = 1.46 %</b>		<b>R<sub>bragg</sub> (XRD) = 0.52</b>	

Durch die verwendeten Splitpositionen ergeben sich deutliche Unterschiede in den Abständen der jeweiligen Sauerstoffpositionen zum Zentralkation. Als Abstände für O3b und O3a werden 2.173(7) und 2.469(7) Å erhalten, so dass eine deutliche Verkürzung bzw. Verlängerung des Abstands zu erkennen ist (vgl. ca. 2.30 Å für die nichtaufgespaltene Position, Tabelle 22, Seite 127). Auch die weiter entfernten Sauerstoffatome rücken heran bzw. weg (O2b 2.685(9) Å und O2a 2.907 Å). Die Splitpositionen lassen daher vermuten, dass die Struktur um eine Lücke oder ein Mn<sup>2+</sup> Kation auf der 4b Lage deutlich unterschiedlich verzerrt ist. An diesem Beispiel kann verdeutlicht werden, dass „statistische Verteilung“ oftmals eine definierte Ordnung um die entsprechende „statistisch besetzte“ Position zur Folge hat. Jedoch kann durch das Fehlen von Überstrukturreflexen im Beugungsbild darauf geschlossen werden, dass es in diesem Fall keine weitreichendere Ausordnung lokaler Ordnungen zu geben scheint (siehe auch Seite 133). Die verfeinerten M-O-Abstände der Split-Positionen stimmen zudem sehr gut mit den aus quantenchemischen Berechnungen bestimmten Abständen überein (siehe Kapitel 5.2.3.1, Seite 133). Die Rechnungen lassen weiterhin darauf schließen, dass O2 und O3 in gleicher Weise auf Mn bzw. Leerstelle durch „hin- bzw. wegrücken“ reagieren. Es darf an dieser Stelle auch darauf hingewiesen werden, dass ein „Heran- bzw. Wegrücken der Sauerstoffe“ wenig mit einem „stärkeren Schwingen der Mn-Ionen“ zu tun hat. Ein analoges Modell mit Splitpositionen für die Mn-Position führte stets zum „Verschmelzen“ der Ionen auf der idealen Position 4b.

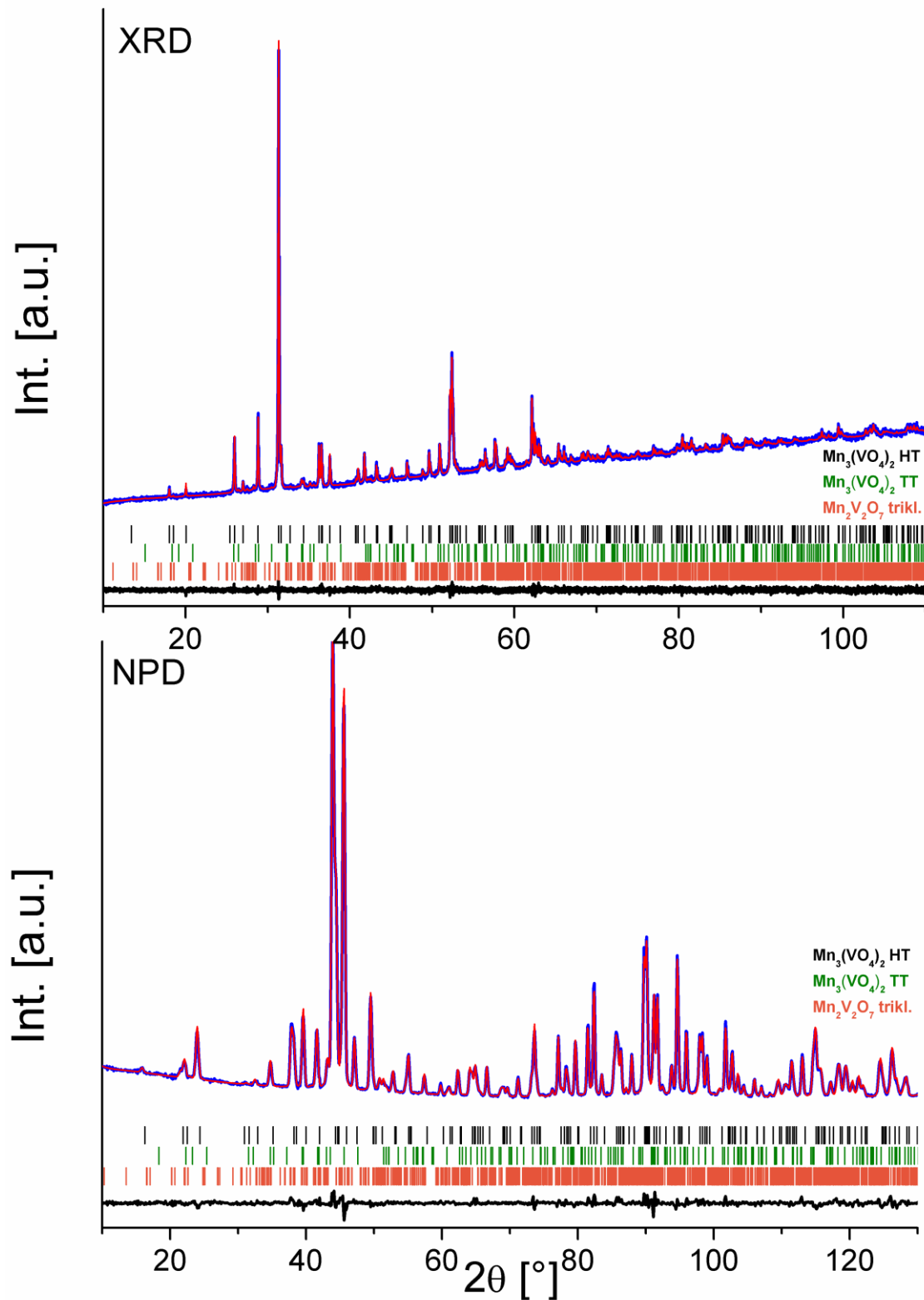


Abbildung 61. Gekoppelte Verfeinerung von Röntgen- und Neutronendaten zur Hochtemperaturphase von  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  unter Verwendung von Splitpositionen für die Sauerstoffatome. Messung (blau), verfeinerte Kurve (rot) und Differenzkurve (schwarz).

Eine DTA-Messung (Abbildung 62) der orthorhombischen Phase zeigt, dass der Phasenübergang zu tetragonal bei einer Temperatur von ungefähr 946 °C stattfindet. Das

## 5 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-VANADATE

Schmelzen der Probe geschieht bei ungefähr 972 °C und die DTA-Messung in Kombination mit anschließender röntgendiffraktometrischer Untersuchung der Probe zeigt, dass beide Phasenübergänge reversibel sind. Da jedoch die Phasenumwandlung vollständig rekonstruktiv ist (hexagonal vs. kubisch dichteste Packung der Sauerstoffionen), verläuft der Phasenübergang bei tieferen Temperaturen anscheinend recht langsam, so dass die Struktur der Hochtemperaturphase durch rasches Abkühlen „eingefroren“ werden kann.

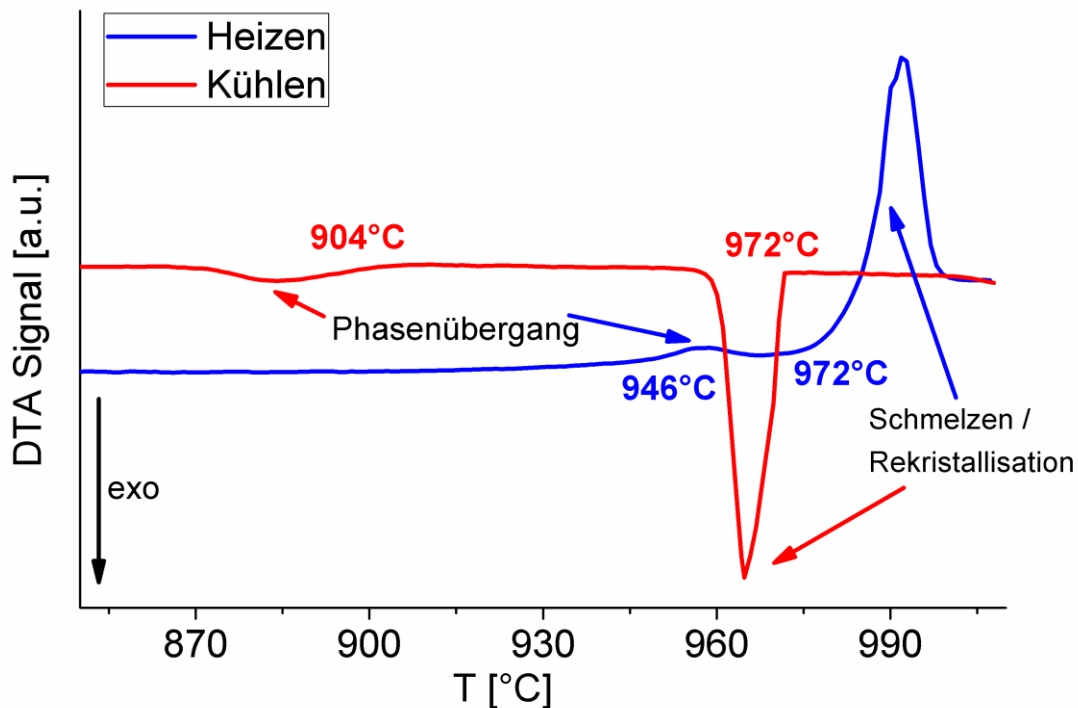


Abbildung 62. DTA-Messung an der Tieftemperaturphase von  $Mn_{1.5}VO_4$ .

Es ist weiterhin anzumerken, dass in Anwesenheit von Sauerstoff während des Heizvorgangs eine Zersetzung des Materials zu  $Mn_2V_2O_7$  und  $Mn_3O_4$  erfolgt. Dies veranschaulicht die Wichtigkeit des Verwendens einer hochreinen Inertgas-Atmosphäre.  $Mn_2V_2O_7$  ist gegenüber weiterer Oxidation recht stabil und  $Mn_3O_4$  gibt, sobald gebildet, den aufgenommenen Sauerstoff nicht ohne weiteres wieder ab.

### 5.2.3.1 Theoretische Berechnungen zu $Mn_{1.5}VO_4$

Halbbesetzungen einer kristallographischen Lage können in theoretischen Rechnungen nicht ohne weiteres behandelt werden. Für  $Mn_{1.5}VO_4$  führt die geordnete Halbbesetzung der Lage 4b durch Mn jedoch automatisch zu einer Erniedrigung der Symmetrie. Dieser Symmetrieabbau kann dabei unterschiedlich ausfallen. Werden die Positionen  $(0, 0, \frac{1}{2})$  und  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  mit Mn-Atomen besetzt und die weiteren Positionen  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4})$  und  $(0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4})$  unbesetzt belassen, so fallen ausgehend von der ursprünglichen Raumgruppe  $I\bar{4}2d$  die

Gleitspiegelebene  $d$  und die 2-zählige Drehachse weg; die sich ergebende Raumgruppensymmetrie lautet dann  $I\bar{4}$ , der Symmetrieabbau bedingt weiterhin eine Aufspaltung der vormals 16-zähligen Sauerstofflagen in jeweils zwei 8-zählige Lagen. Durch den Wegfall der Gleitspiegelebene ergeben sich Überstrukturreflexe, die real nicht zu beobachten sind. Trotzdem kann durch eine Strukturoptimierung in dieser niedersymmetrischen Struktur etwas über das Material gelernt werden. Betrachtet man die in Tabelle 24 berechneten M-O-Abstände, so stimmen diese mit den in Tabelle 22, Seite 127, angegebenen verfeinerten Werten prinzipiell sehr gut überein; auch die berechneten Gitterparameter von  $a = 7.0803 \text{ \AA}$  und  $c = 19.8632 \text{ \AA}$  weichen von den experimentell bestimmten um nur ca. +1% ab. Insbesondere fällt auf, dass die  $Mn^{2+}$ -Kationen auf der Hoard-Position ca.  $0.1 \text{ \AA}$  kleinere M-O-Abstände aufweisen, als sie für die höher symmetrische Struktur rein aus Röntgendaten verfeinert wurden. Vergleicht man die M-O-Abstände dieser Position sowie die Abstände um die „leere Hoard-Position“ zusätzlich mit den aus der gekoppelten Verfeinerung von Neutronen- und Röntgenpulverdaten bestimmten Abständen zu den Splitpositionen ( $2.173 \text{ \AA}$  und  $2.469 \text{ \AA}$  für O3b und O3a sowie  $2.685 \text{ \AA}$  und  $2.907 \text{ \AA}$  für O2b und O2a), so lässt sich feststellen, dass diese Werte insgesamt sehr gut zueinander passen.

Tabelle 24. Berechnete M-O-Abstände für  $Mn_{1.5}VO_4$  (Raumgruppe  $I\bar{4}$ ).

Entspr. Wyckoff-Lage in $I\bar{4}2d$ / Atom-Sorte	N	Berechneter M-O-Abstand [ $\text{\AA}$ ]	Mittlerer berechneter M-O-Abstand [ $\text{\AA}$ ]
<b>8c</b> / $Mn^{2+}$	2	2.167	2.219
	2	2.181	
	2	2.308	
<b>8d</b> / $Mn^{2+}$	2.103, 2.113, 2.144, 2.175, 2.237, 2.331		2.184
<b>4b (voll)</b> / $Mn^{2+}$	4	2.219	CN = 4: 2.219
	4	2.693	CN = 8: 2.386
<b>4b (leer)</b> / $Mn^{2+}$	4	2.469	CN = 4: 2.296
	4	2.875	CN = 8: 2.672
<b>4a</b> / $V^{5+}$	4	1.737	1.737
<b>8d</b> / $V^{5+}$	1.715, 1.728, 1.745, 1.792		1.745

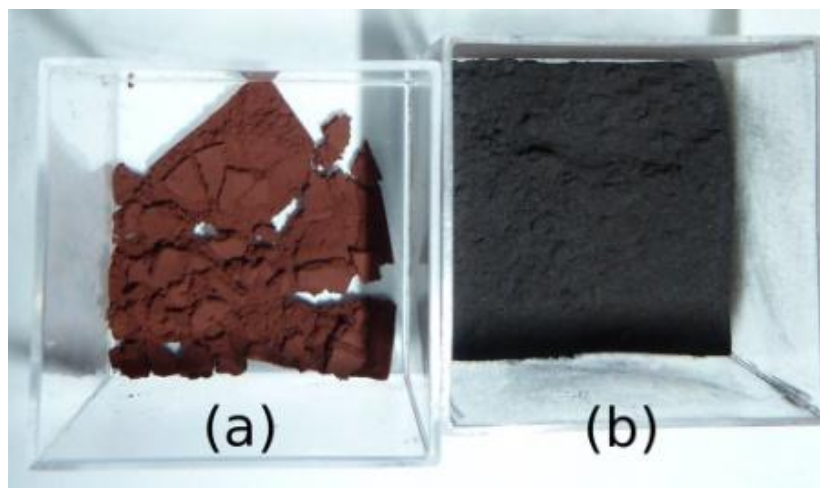
Eine Betrachtung der berechneten Energien für Hoch- und Tieftemperaturmodifikation zeigt, dass die Tieftemperaturphase bei 0 K nur um ca. 12 kJ/mol stabiler ist. Alternative Verteilungen der Mn-Kationen auf die Hoard-Plätze führen zum Symmetrieabbau ins Orthorhombische, und solche Anordnungen sind im Vergleich zur tetragonalen Symmetrie mit Raumgruppe  $I\bar{4}$  um weitere 6 kJ/mol weniger stabil.

Weiterhin unterscheiden sich die Hoch- und Tieftemperaturmodifikation von  $Mn_{1.5}VO_4$  deutlich in ihrer Farbe. Die Tieftemperaturmodifikation besitzt eine dunkelrote Farbe,

*5 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-VANADATE*

während die Hochtemperaturphase einen sehr dunklen, an schwarz grenzenden Farbton besitzt (siehe Abbildung 63). Betrachtet man die DOS der beiden Modifikationen ( $Cmca$  und  $I\bar{4}$ ) sowie die partielle DOS (Abbildung 64), so lassen sich hier nur geringe Unterschiede in der Bandlücke erkennen, die wahrscheinlich nicht für die Erklärung dieser doch deutlich verschiedenen Farbe dienen können. Der Bandlückenübergang entspricht dabei einem Charge-Transfer-Prozess zwischen  $O^{2-}$  oder  $Mn^{2+}$  auf  $V^{5+}$ . Solche Charge-Transfer-Übergänge wurden auch zur Erklärung der Farbe von z. B.  $Ni_{1.5}VO_4$  herangezogen [188].

Für die Rechnung wurde eine ferromagnetische Konfiguration der  $Mn^{2+}$ -Kationen angenommen. An der DOS lässt sich auch sehr gut die high-spin  $d^5$ -Konfiguration dieser Ionenspezies erkennen. Unterhalb des Fermi-Niveaus sind nur Spin-Up-Zustände, oberhalb des Fermi-Niveaus nur Spin-Down-Zustände mit merklicher Zustandsdichte zu beobachten. Andere magnetische Strukturen wurden nicht untersucht, da die Bestimmung der stabilen magnetischen Konfiguration in dieser Arbeit nicht im Vordergrund stand.



**Abbildung 63.** Farben der Tieftemperatur- (a) und Hochtemperaturphase (b) von  $Mn_{1.5}VO_4$ .

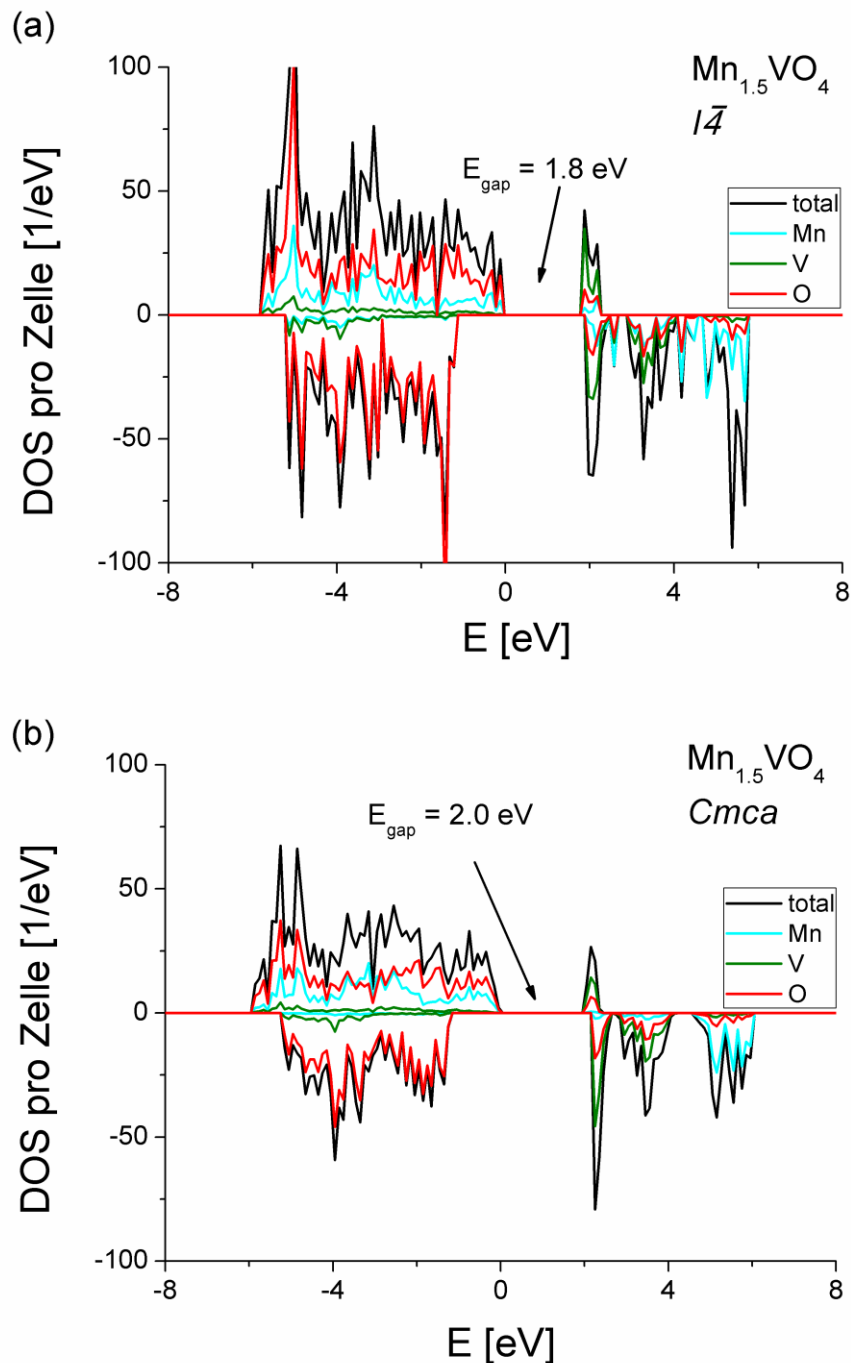


Abbildung 64. DOS und partielle DOS der Hoch- (RG  $Cmca$ ) (a) und Tieftemperaturmodifikation (RG  $I\bar{4}$ ) (b) von  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$ . Der höchste besetzte Zustand wurde auf 0 eV gesetzt.

Zieht man zusätzlich die DOS der alternativen Mn-Ausordnung auf der Hoard-Position mit orthorhombischer Symmetrie in Betracht, so erkennt man, dass in diesem Fall die Bandlücke deutlich sinkt (Abbildung 65). Dieses Herabsenken der Bandlücke wird dadurch verursacht, dass die Struktur eine schlechtere lokale Ladungsneutralität besitzt, da die beiden besetzten Hoard-Positionen einen deutlich geringeren Abstand zueinander besitzen als im „ $I\bar{4}$ “-Fall. Die „Wahrheit“ liegt jedoch wohl „zwischen“ beiden Fällen: da es im Kristall keine ausreichende



## 5 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-VANADATE

Fernordnung gibt, muss es auch solche Anordnungen für die Mn-Kationen in den Hoard-Dodekaedern geben, die eher der orthorhombischen Symmetrie entsprechen, sodass in „Gebieten“, deren lokale Symmetrie eher dieser Konfiguration entspricht, die  $\text{Mn}^{2+}$ -Kationen mit Photonen anderer Wellenlänge interagieren als in „Gebieten“ mit „ $\bar{4}$ “-Symmetrie. Ein „Verschmieren“ der Bandlücke bewirkt dabei vermutlich die beobachtete sehr dunkle Farberscheinung.

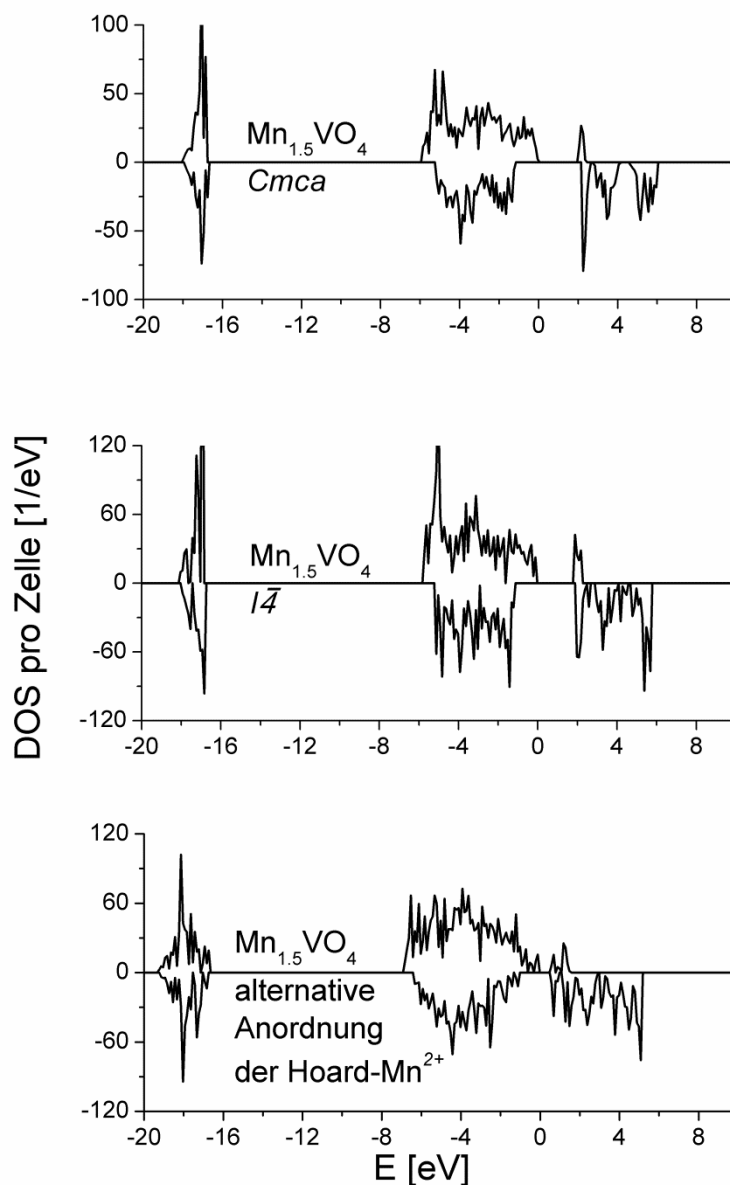
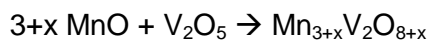


Abbildung 65. DOS verschiedener Modifikationen von  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$ . Der höchste besetzte Zustand wurde auf 0 eV gesetzt.

5.2.4 Einschub: Die Verbindungen „ $\text{Mn}_4\text{V}_2\text{O}_9$ “, „ $\text{Mn}_7\text{V}_2\text{O}_{12}$ “ und  $\text{Mn}_{20}\text{V}_4\text{O}_{32}$ 

Die Existenz der von Brisi [171] und Clark [170] beschriebenen Phase der Zusammensetzung  $\text{Mn}_4\text{V}_2\text{O}_9$  konnte durch eigene Untersuchungen nicht bestätigt werden. In

diesem Fall wurde eine Mischung aus Hoch- und (je nach gewählter Reaktionstemperatur teilweise auch) Tieftemperaturphase des Typs  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  beobachtet. Es ist bemerkenswert, dass durch Zugabe eines  $\text{MnO}$ -Überschusses die Bildung der Hochtemperaturphase auch schon bei niedrigeren Temperaturen allem Anschein nach „gefördert“ werden kann. Zusätzlich tauchen im Diffraktogramm weitere Linien auf, die mit bekannten Phasen im System Mn-V-O nicht beschrieben werden können. Diese zusätzliche Phase verhinderte zu damaligen Zeiten möglicherweise die erfolgreiche Indizierung des aufgenommenen Pulverdiffraktogramms. Diese Phase muss zudem manganreicher sein, da sie neben manganärmeren Phasen der Zusammensetzung  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  auftritt. Daher wurden Synthesversuche verschiedener manganreicherer Zusammensetzungen des Systems  $\text{MnO-V}_2\text{O}_5$  der Art



bei Temperaturen um 800-950°C durchgeführt, um den genauen Zusammensetzungsbereich einzuschränken. Bei einer Zusammensetzung  $\text{Mn}_7\text{V}_2\text{O}_{12}$  konnte eine nahezu einphasige Probe neben einer signifikanten Menge von ca. 10.4 wt-% an  $\text{MnV}_2\text{O}_4$  (Identifizierung durch Vergleich von Gitterparametern:  $a_{\text{verfeinert}} = 8.575 \text{ \AA}$  im Vergleich zu  $a(\text{MnV}_2\text{O}_4) = 8.577 \text{ \AA}$ ,  $a(\text{Mn}_2\text{VO}_4) = 8.528 \text{ \AA}$ ,  $a(\text{Mn}_{5/3}\text{V}_{4/3}\text{O}_4) = 8.562 \text{ \AA}$  [189]) erhalten werden. So gelang es, die Phase unter Zuhilfenahme von Topas 4.2 [19] erfolgreich zu indizieren. Diese Indizierung zeigt eine monokline Elementarzelle mit Gitterparametern  $a = 19.5677(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.2177(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.4282(3) \text{ \AA}$  in der Raumgruppe  $C2/m$  an. Der monokline Winkel beträgt  $100.059(4)^\circ$ . Im Kontrast zur Hochtemperaturphase von  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  konnten beim Durchsuchen der Datenbanken Pearson [111], ICSD [119] und pdf2 [190] keine Phasen mit ähnlichen Gitterparametern, ähnlichen Zusammensetzungen und/oder ähnlichem Beugungsbild gefunden werden. Eine Zusammensetzung  $\text{Mn}_7\text{V}_2\text{O}_{12}$  entspricht formell einer allgemeinen Zusammensetzung  $\text{M}_3\text{X}_4$ . Auch die einzige vorgefundene Nebenphase hat eine solche Zusammensetzung  $\text{M}_3\text{X}_4$ , sodass die allgemeine Zusammensetzung der Hauptphase ebenfalls einer solchen Zusammensetzung entsprechen muss. Da Mn und V mittels Röntgenbeugung nicht zu unterscheiden sind, wurde in der anschließenden Strukturbestimmung mittels Simulated Annealing [23] Mn als einzige Sorte Schweratom gewählt und ihre Anzahl auf die Gesamtzahl der Übergangsmetallatome gesetzt. Das Volumen der Elementarzelle ähnelt mit  $\sim 650 \text{ \AA}^3$  zudem stark dem Volumen der Elementarzelle von Spinellen, so dass von 8  $\text{M}_3\text{O}_4$ -Einheiten pro Elementarzelle ausgegangen wurde. In mehreren Bestimmungszyklen nach der Lokalisierung der Schweratome konnte schließlich die Struktur bestimmt werden. Die Verfeinerung des Beugungsbildes unter Verwendung von Strukturdaten ist in Abbildung 66 dargestellt, die Strukturdaten sind in Tabelle 25 aufgelistet und die Struktur ist in Abbildung 67 dargestellt.

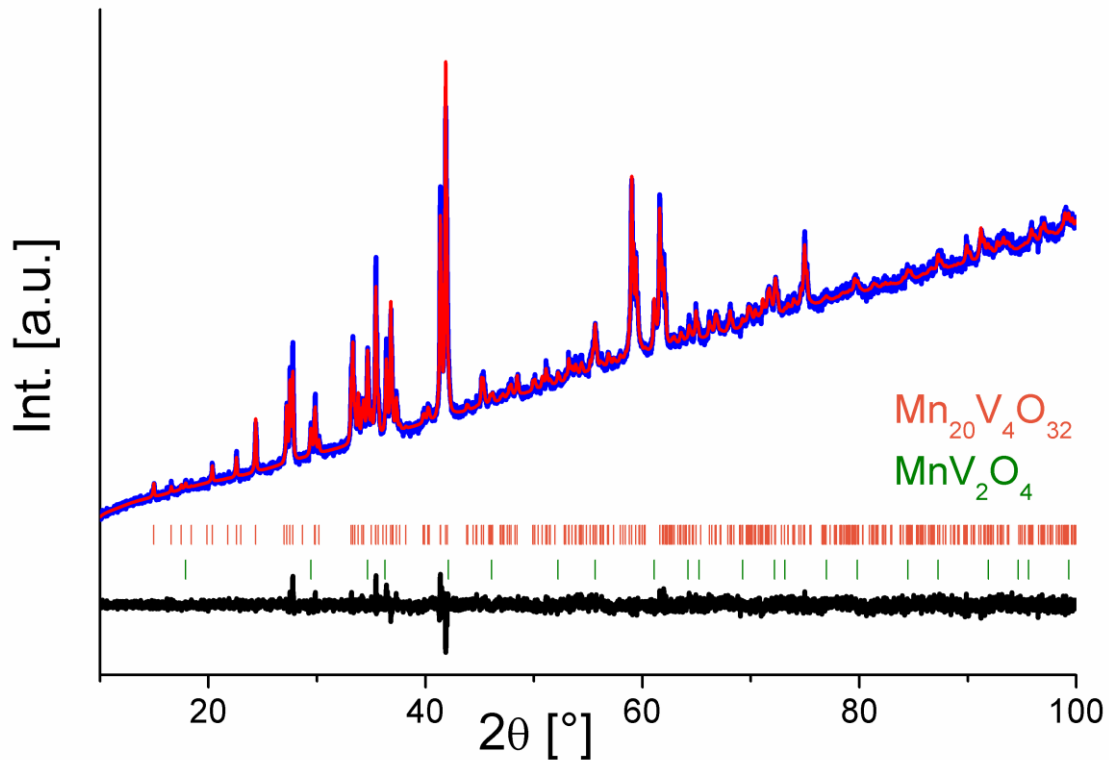


Abbildung 66. Verfeinertes Beugungsbild eines Ansatzes der Zusammensetzung  $\text{Mn}_7\text{V}_2\text{O}_{12}$ . Messung (blau), verfeinerte Kurve (rot) und Differenzkurve (schwarz).

Tabelle 25. Strukturdaten der Verbindung  $\text{Mn}_{20}\text{V}_4\text{O}_{32}$ , Raumgruppe  $C2/m$ ,  $B_{\text{eq}} = 0.41(9) \text{ \AA}^2$ .

Site	Wyckoff-Lage	x	y	z	Atomsorte	Besetzung
M1	2a	0	0	0	$\text{Mn}^{3+}$	1
M2	2b	0	$\frac{1}{2}$	0	$\text{Mn}^{3+}$	1
M3	4i	0.632(3)	0	0.756(1)	$\text{Mn}^{2+}$	1
M4	4h	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\text{Mn}^{2+}$	1
M5	8j	0.632(1)	0.740(1)	0.254(1)	$\text{Mn}^{2+}$	1
M6	4i	0.214(1)	0	0.801(1)	$\text{V}^{5+}$	1
O1	8j	0.187(1)	0.780(2)	0.643(2)	$\text{O}^{2-}$	1
O2	8j	0.554(1)	0.220(2)	0.895(2)	$\text{O}^{2-}$	1
O3	4i	0.432(1)	0	0.618(3)	$\text{O}^{2-}$	1
O4	4i	0.944(1)	0	0.668(3)	$\text{O}^{2-}$	1
O6	4i	0.189(1)	0	0.078(3)	$\text{O}^{2-}$	1
O7	4i	0.698(1)	0	0.138(3)	$\text{O}^{2-}$	1
<b><math>a = 19.5677(8) \text{ \AA} / b = 6.2177(3) \text{ \AA} / c = 5.4282(3) \text{ \AA} / B = 100.059(4)</math></b>						
<b><math>R_{\text{Bragg}}</math></b>	<b>1.71 %</b>	<b><math>R_{\text{wp}}</math></b>	<b>1.81 %</b>	<b>GOF</b>	<b>1.13</b>	

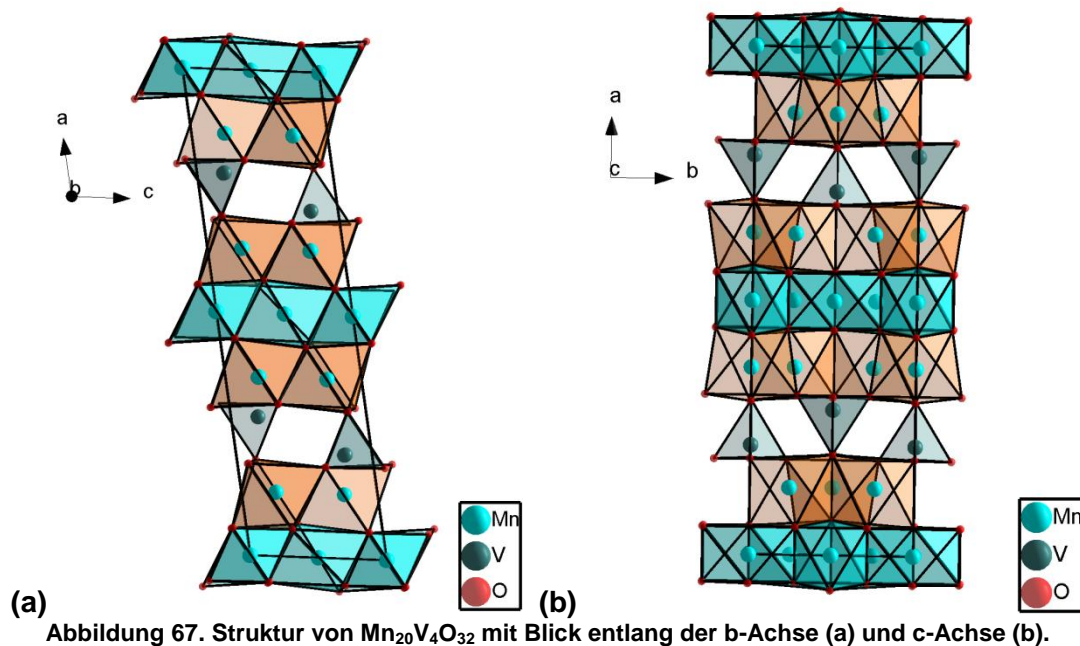


Abbildung 67. Struktur von  $\text{Mn}_{20}\text{V}_4\text{O}_{32}$  mit Blick entlang der b-Achse (a) und c-Achse (b).

Eine Zuordnung der Atomsorten kann durch Vergleich der mittleren Abstände für die verschiedenen denkbaren Ionensorten erfolgen. Diese Zuordnung ist in Tabelle 26 gezeigt. Es fällt auf, dass, da nur die 4i Lage mit Vanadium besetzt zu sein scheint, somit nur  $4/24$  der Übergangsmetallatome als Vanadium identifiziert werden können. Zum Erhalt einer Summenformel  $\text{Mn}_7\text{V}_2\text{O}_{12}$  müssten es jedoch  $5.333/24$  der Gesamtmetallatome sein. Insbesondere die M-O-Abstände der Übergangsmetalle auf den Positionen 2a und 2b lassen vermuten, dass hier möglicherweise dreiwertiges Mangan vorliegt, was aufgrund der starken Verzerrung der Polyeder (Jahn-Teller-Verzerrung für  $d^4\text{-Mn}^{3+}$ ) zusätzlich wahrscheinlich wird; der zu erwartende  $\text{Mn}^{3+}\text{-O}$ -Abstand aus den Shannon-Radien beträgt ca.  $2.04 \text{ \AA}$  für oktaedrische Koordination [55] und liegt damit nahe den mittleren Abständen der 2a und 2b Lage. Dies würde eine teilweise Redoxreaktion zwischen Mn und V bedeuten, was auch durch die Anwesenheit der  $\text{MnV}_2\text{O}_4$  Phase, welche laut Pannunzio-Miner et al. eine  $\text{Mn}^{2+}/\text{V}^{3+}$  Verbindung ist [189], logisch erscheint. Die Ladung der  $1.333/24$  „fehlenden“  $\text{V}^{5+}$  Ionen kann durch genau  $4/24$  3-wertige Mangan-Kationen kompensiert werden. Da die Nebenphase  $\text{MnV}_2\text{O}_4$  zudem V-reicher ist, muss die Struktur der neuen Phase im Gegenzug V-ärmer (Mn-reicher) als die formelle Zusammensetzung  $\text{Mn}_7\text{V}_2\text{O}_{12}$  sein. Verwendet man eine Zusammensetzung  $\text{Mn}^{2+}_{16}\text{Mn}^{3+}_4\text{V}^{5+}_4\text{O}_{32}$ , so ergibt sich zudem eine Gesamtzusammensetzung der Phasenmischung unter Verwendung der verfeinerten Phasenanteile als  $\text{Mn}_7\text{V}_{1.98}\text{O}_{11.97}$ , was sehr nahe an der theoretischen Zusammensetzung  $\text{Mn}_7\text{V}_2\text{O}_{12}$  liegt. Die ablaufende Produktbildung kann daher in guter Näherung über



beschrieben werden.

## 5 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-VANADATE

Außer um die zweizähligen Lagen sind alle anderen Polyeder deutlich weniger verzerrt (auch erkennbar an der mittleren Abweichung der Abstände vom Mittelwert in Tabelle 26) und passen von der Summe der Ionenradien annähernd zur Summe der Radien aus  $Mn^{2+}/V^{5+}$  mit  $O^{2-}$  in der jeweiligen Koordination [55].

**Tabelle 26. Verfeinerte M-O-Abstände (STDABWen liegen für alle Werte zwischen 0.01-0.02 Å) der neuen Struktur im Ansatz  $Mn_7V_2O_{12}$  sowie mittlerer M-O-Abstand und mittleres Abweichen der verfeinerten M-O-Abstände vom mittleren M-O-Abstand.**

Wyckoff-Lage	Verfeinerte Abstände [Å]	Mittlerer Abstand +/- mittlere Abweichung der Abstände vom Mittelwert [Å]	CN	Zuordnung
2a	2 x 1.94, 4 x 2.17	2.09 +/- 0.10	6	??? $Mn^{3+}$
2b	4 x 1.88, 2 x 2.26	2.01 +/- 0.17	6	??? $Mn^{3+}$
4i	2 x 2.18, 1 x 2.19, 1 x 2.24, 2 x 2.27	2.22 +/- 0.04	6	→ $Mn^{2+}$
4h	2 x 2.19, 2 x 2.21, 2 x 2.23	2.21 +/- 0.01	6	→ $Mn^{2+}$
8j	1 x 2.18, 1 x 2.19, 1 x 2.20, 1 x 2.23, 1 x 2.23, 1 x 2.27	2.22 +/- 0.03	6	→ $Mn^{2+}$
4i	2 x 1.65, 1 x 1.66, 1 x 1.70	1.67 +/- 0.02	4	→ $V^{5+}$

Die Struktur selbst kann als verzerrt kubisch dichteste Packung der Sauerstoffatome verstanden werden (vergleiche Abbildung 68, Blickrichtung senkrecht zur (1 0 0) Ebene). Entlang der a-Achse findet eine schichtweise Besetzung der Lücken der dichtesten Packung in folgender Art und Weise statt (siehe auch Abbildung 69):

- Besetzung von  $\frac{3}{4}$  aller Oktaederlücken durch Mn-Ionen, davon  $\frac{1}{4}$   $Mn^{2+}$  auf 4i,  $\frac{1}{2}$   $Mn^{2+}$  auf 8j (vgl. Abbildung 69, a)
- Besetzung aller Oktaederlücken durch Mn-Ionen, davon  $\frac{1}{4}$   $Mn^{3+}$  auf 2a,  $\frac{1}{4}$   $Mn^{3+}$  auf 2b,  $\frac{1}{2}$   $Mn^{2+}$  auf 4h (vgl. Abbildung 69, b) → „Kochsalz-Typ“
- Besetzung von  $\frac{3}{4}$  aller Oktaederlücken durch Mn-Ionen, davon  $\frac{1}{4}$   $Mn^{2+}$  auf 4i,  $\frac{1}{2}$   $Mn^{2+}$  auf 8j (vgl. Abbildung 69, a)
- Besetzung von  $\frac{1}{4}$  aller Tetraederlücken  $V^{5+}$  auf 4i (vgl. Abbildung 69, c)
- ...

Es handelt sich demnach um eine Art Schichtstruktur. Es ist dabei auffällig, dass  $Mn^{3+}$  in der Struktur deutlich von  $V^{5+}$  getrennt wird (dies hat auch vielleicht damit was zu tun, dass kein  $MnVO_4$  bekannt). Dies geschieht durch Zwischenschieben einer Schicht, die nur 2-wertige Mn-Kationen enthält. Die Vanadiumkationen können auch als eine Art „Klebstoff“ zwischen Blöcken der Zusammensetzung  $(Mn_{10}O_{16})^{10-}$  verstanden werden. Aufgrund der paramagnetischen Ionen  $Mn^{2+}$  und  $Mn^{3+}$  ist für die Verbindung auch eine Ausordnung der

magnetischen Momente zu erwarten, welche im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht untersucht werden konnte.

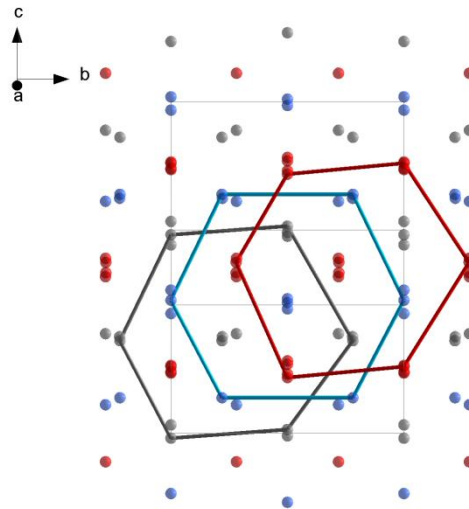


Abbildung 68. Verdeutlichung der kubisch dichtesten Packung in  $\text{Mn}_{20}\text{V}_4\text{O}_{32}$ . Schichten von O-Atomen senkrecht zur (1 0 0) Ebene sind abwechselnd rot, blau und grau (A, B, C) gefärbt. Das für dichteste Packungen zu erwartende Bienenwabennetzwerk ist deutlich erkennbar (Verbindung der Sauerstoffatome in jeweils einer Ebene).

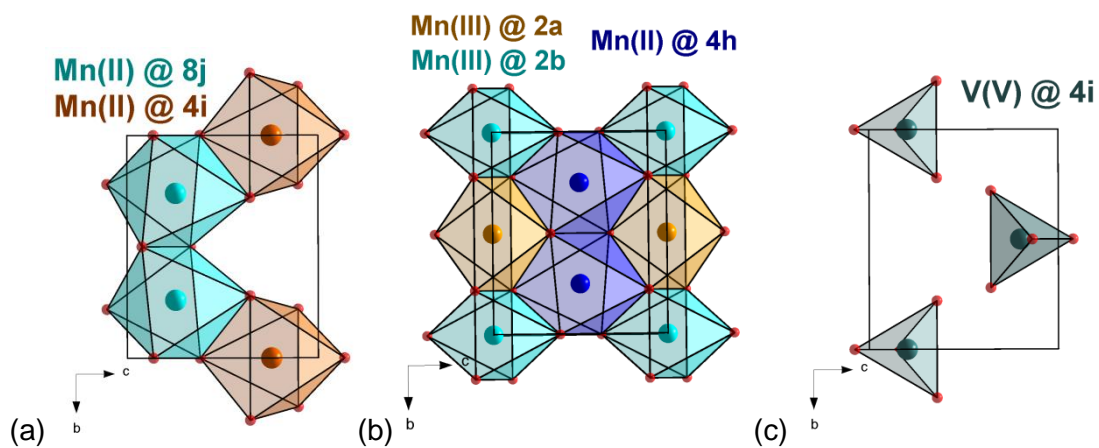
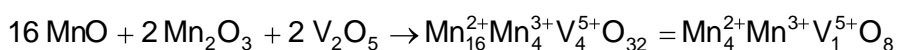


Abbildung 69. Verschiedene Schichten in der Struktur von  $\text{Mn}_{20}\text{V}_4\text{O}_{32}$  mit Blickrichtung senkrecht zur (1 0 0) Netzebene.

Zur Bestätigung der bisherigen Interpretationen wurde daher die Synthese einer Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Mn}_{20}\text{V}_4\text{O}_{32}$  gemäß der Reaktionsgleichung



bei einer Temperatur von  $870^\circ\text{C}$  und einer Reaktionsdauer von 12h versucht. Es wurde eine nahezu phasenreine Verbindung erhalten (lediglich 0.8 %  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  als Nebenphase), deren Beugungsbild stark dem Beugungsbild der monoklinen Phase  $\text{Mn}_{20}\text{V}_4\text{O}_{32}$  ähnelt, aus dem

## 5 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-VANADATE

„ $\text{Mn}_7\text{V}_2\text{O}_{12}$ “-Ansatz, jedoch sind einige Reflexe im Verhältnis von ca. 1:1 aufgespalten (vgl. Abbildung 70); zusätzliche Überstrukturreflexe sind nicht zu erkennen. Der einzige Symmetrieabbau ausgehend von  $C2/m$ , der eine Reflexaufspaltung zulässt, ist ein translationengleicher Übergang in die Raumgruppe  $P\bar{1}$  (t2). Die Zelle verkleinert sich dabei aufgrund des Wegfalls der C-Zentrierung auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens (Abbildung 71). Das aufgenommene Beugungsbild lässt sich in der Tat mit der niedersymmetrischen Zelle gut beschreiben (siehe Abbildung 72). In Tabelle 27 sind die Strukturdaten der triklinen Verbindung  $\text{Mn}_{20}\text{V}_4\text{O}_{32}$  wiedergegeben. Transformiert auf die ursprüngliche monokline Zelle ergeben sich die Gitterparameter zu  $a = 19.5907(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.2066(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.4320(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 89.577(3)^\circ$ ,  $\beta = 100.044(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90.597(3)^\circ$ , so dass sich eine nur geringfügige Abweichung von den  $90^\circ$ -Winkeln erkennen lässt. Weiterhin bleibt das Zellvolumen mit  $650.31(3) \text{ \AA}^3$  praktisch gleich zu dem Volumen, das für die monokline Zelle im Ansatz der Zusammensetzung  $\text{Mn}_7\text{V}_2\text{O}_{12}$  erhalten wurde ( $V = 650.27(3) \text{ \AA}^3$ ). Die triklinen Struktur ist in standardisierter Aufstellung (alle Winkel größer  $90^\circ$ ) im Anhang dieser Arbeit, Kapitel 10.1.13, Seite 292, angegeben.

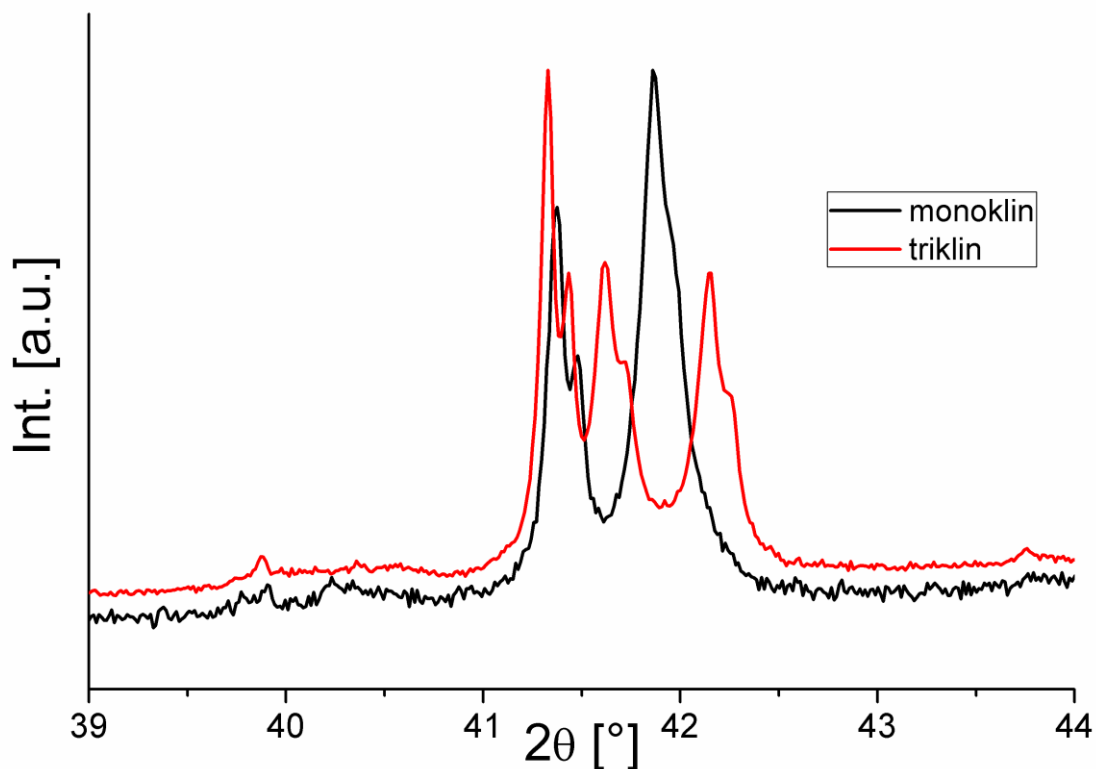


Abbildung 70. Vergleich eines Ausschnitts (intensivste Reflexe) des Diffraktogramms zwischen der Phase  $\text{Mn}_{20}\text{V}_4\text{O}_{32}$  aus dem „ $\text{Mn}_7\text{V}_2\text{O}_{12}$ “-Ansatz (schwarz) und der Phase aus dem Ansatz der Zusammensetzung  $\text{Mn}_{20}\text{V}_4\text{O}_{32}$  (rot).

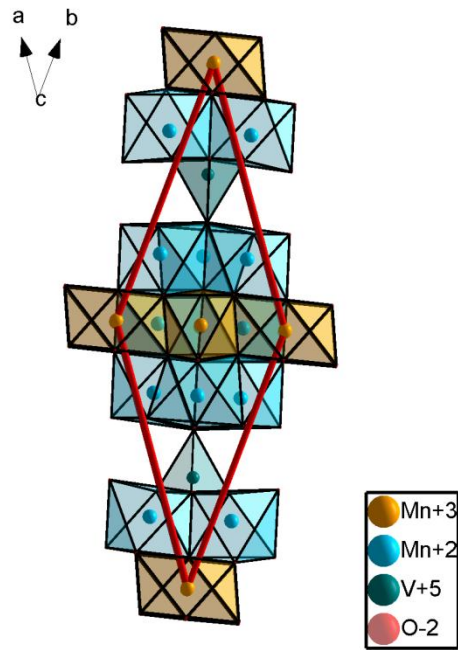


Abbildung 71. Struktur der Verbindung  $\text{Mn}_{20}\text{V}_4\text{O}_{32}$  in trikliner Aufstellung (Raumgruppe  $P\bar{1}$ ) mit Blick senkrecht zur c-Achse.

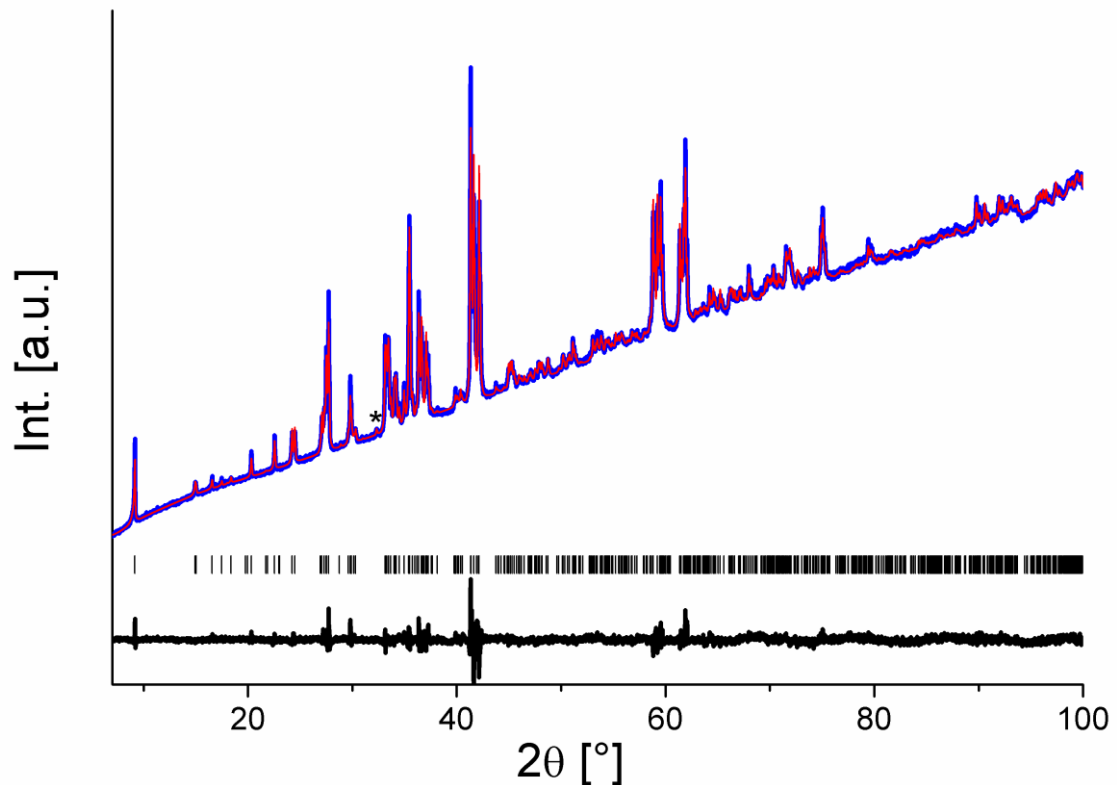


Abbildung 72. Verfeinerung des Diffraktogramms der Probe der Zusammensetzung  $\text{Mn}_{20}\text{V}_4\text{O}_{32}$  mit Strukturdaten. Der Reflex der Nebenphase  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (0.8 wt-%, Hausmannit) ist mit einem \* gekennzeichnet. Messung (blau), verfeinerte Kurve (rot) und Differenzkurve (schwarz).



Tabelle 27. Mittels Rietveld-Analyse Strukturdaten der triklinen Phase der Zusammensetzung  $Mn_{20}V_4O_{32}$  in der Raumgruppe  $P\bar{7}$ . Eine standardisierte Aufstellung findet sich im Anhang dieser Arbeit, Kapitel 10.1.13, Seite 292. Die hier angegebene Aufstellung wurde gewählt, da sich die  $[1\ 1\ 0]$  Richtung gut mit der a-Achse des monoklinen Typs vergleichen lässt.

Site	Wyckoff-Lage	x	y	z	Atom	Besetzungsdichte	B [ $\text{\AA}^2$ ]
Mn1	1a	0	0	0	Mn <sup>3+</sup>	1	0.82(10)
Mn2	1e	1/2	1/2	0	Mn <sup>3+</sup>	1	0.82(10)
Mn3	2i	0.637(39)	0.631(3)	0.758(3)	Mn <sup>2+</sup>	1	0.82(10)
Mn4	2i	0.751(3)	0.248(3)	0.495(3)	Mn <sup>2+</sup>	1	0.82(10)
Mn5a	2i	0.892(3)	0.372(3)	0.257(3)	Mn <sup>2+</sup>	1	0.82(10)
Mn5b	2i	0.625(3)	0.113(3)	0.750(3)	Mn <sup>2+</sup>	1	0.82(10)
V1	2i	0.211(3)	0.214(3)	0.795(3)	V <sup>5+</sup>	1	-0.40(20)
O1a	2i	0.394(8)	0.970(8)	0.645(8)	O <sup>2-</sup>	1	0.92(30)
O1b	2i	0.035(8)	0.595(8)	0.346(8)	O <sup>2-</sup>	1	0.92(30)
O2a	2i	0.374(8)	0.746(8)	0.890(8)	O <sup>2-</sup>	1	0.92(30)
O2b	2i	0.219(8)	0.677(8)	0.089(8)	O <sup>2-</sup>	1	0.92(30)
O3	2i	0.439(8)	0.425(8)	0.626(8)	O <sup>2-</sup>	1	0.92(30)
O4	2i	0.943(8)	0.940(8)	0.658(8)	O <sup>2-</sup>	1	0.92(30)
O5	2i	0.184(8)	0.180(8)	0.075(8)	O <sup>2-</sup>	1	0.92(30)
O6	2i	0.689(8)	0.704(8)	0.127(8)	O <sup>2-</sup>	1	0.92(30)
<b>a = 10.3060(4) Å / b = 10.2443(4) / c = 5.4319(2)</b> <b><math>\alpha</math> = 99.469(3) / <math>\beta</math> = 99.670(3) / <math>\gamma</math> = 35.156(2)</b> <b>R<sub>wp</sub> = 0.92 / R<sub>Bragg</sub> = 0.56 / GOF = 1.94</b>							

Beim Übergang von monoklin nach triklin fällt auf, dass die Oktaeder um Mn1 und Mn2 weiterhin stark verzerrt sind (Jahn-Teller-Effekt der Mn<sup>3+</sup>-Kationen), sich jedoch in diesem Fall zwei stark gestreckte Oktaeder ergeben (siehe Tabelle 28; beim Resultat aus dem Ansatz der Zusammensetzung  $Mn_7V_2O_{12}$  wurde für die Position M1@2a ein gestauchtes Oktaeder beobachtet). Daher lässt sich vermuten, dass die triklinen Verzerrung durch die Ligandenfeldstabilisierung der d<sup>4</sup>-Mn<sup>3+</sup> Ionen bedingt wird. Alle anderen M-O-Abstände sind deutlich regelmäßiger, was sich an der mittleren Abweichung der M-O-Abstände von ihrem Mittelwert erkennen lässt. Für Mn1 ist der mittlere Abstand aufgrund der extremen Verzerrung des Oktaeders für die Ionensorte nur wenig aussagekräftig, alle anderen Abstände passen sehr gut mit theoretisch zu erwartenden M-O-Abständen aus den Shannon-Radien [55] zusammen. Ebenso ergibt sich durch Berechnung der Valenzbindungssummen [191] (siehe Tabelle 29) in guter Näherung die Ladung -2 für die Sauerstoffionen; die Valenzbindungssumme für die Sauerstoff-Anionen ist, in Übereinstimmung mit der Regel von Baur [192] dann betragsmäßig geringer, wenn die Abstände ein wenig kürzer sind, und betragsmäßig größer, wenn diese im Schnitt ein wenig länger sind.

Quantenmechanische Berechnungen (gezeigt und diskutiert in Kapitel 5.2.4.1, Seite 148) gekoppelt mit einer Bader-Analyse und Berechnung der partiellen DOS der Mn-Atome

bestätigen unabhängig das aus Deutung der Röntgendaten erhaltene Bild der Ladungszuordnung der Mn-Atome.

**Tabelle 28. Metall-Sauerstoff-Abstände für das Produkt des Ansatzes der Zusammensetzung  $Mn_{20}V_4O_{32}$ . MABW gibt die mittlere Abweichung der Abstände vom Mittelwert an. Die STDABW der einzelnen Werte für  $d$  liegen zwischen 0.1 – 0.2 Å.**

	Mn1	Mn2	Mn3	Mn4	M5a	Mn5b	V1
<b><math>d_1</math> [Å]</b>	2.02	1.82	2.04	2.10	2.12	2.12	1.61
<b><math>d_2</math> [Å]</b>	2.02	1.82	2.13	2.22	2.13	2.15	1.62
<b><math>d_3</math> [Å]</b>	2.04	1.91	2.15	2.23	2.18	2.21	1.73
<b><math>d_4</math> [Å]</b>	2.04	1.91	2.15	2.24	2.22	2.25	1.75
<b><math>d_5</math> [Å]</b>	2.49	2.24	2.24	2.25	2.23	2.25	-
<b><math>d_6</math> [Å]</b>	2.49	2.24	2.38	2.33	2.28	2.29	-
<b>Mittlerer Abstand [Å]</b>	<b>2.18</b>	<b>1.99</b>	<b>2.18</b>	<b>2.23</b>	<b>2.19</b>	<b>2.21</b>	<b>1.68</b>
<b>MABW [Å]</b>	<b>0.20</b>	<b>0.17</b>	<b>0.09</b>	<b>0.05</b>	<b>0.05</b>	<b>0.05</b>	<b>0.06</b>

**Tabelle 29. Valenzbindungssummen für die Sauerstoffionen der triklinen Modifikation von  $Mn_{20}V_4O_{32}$ . Die 3-wertigen Mn-Atome (Mn1 und Mn2) sind fett gedruckt.**

Sauerstoff-Ion	Nachbaratome (kurze → lange Abstände)	Valenzbindungssumme	Bemerkung
<b>O1a</b>	V1, Mn3, Mn5b	$-^{23}/_{12} \approx - 1.92$	Kürzere Abstände als O6
<b>O1b</b>	V1, Mn3, Mn5a	$-^{23}/_{12} \approx - 1.92$	Kürzere Abstände als O6
<b>O2a</b>	<b>Mn2</b> , Mn3, Mn5b, Mn4, <b>Mn1</b>	- 2	-
<b>O2b</b>	<b>Mn2</b> , <b>Mn1</b> , Mn5a, Mn4, Mn3	- 2	-
<b>O3</b>	Mn5b, Mn4, <b>Mn2</b> , Mn5a, Mn4, Mn3	$-^{13}/_6 \approx - 2.17$	Längere Abstände als O4
<b>O4</b>	<b>Mn1</b> , Mn5a, Mn4, Mn4, Mn5b	$-^{11}/_6 \approx - 1.83$	Kürzere Abstände als O4
<b>O5</b>	V1, Mn5b, Mn5a	$-^{23}/_{12} \approx - 1.92$	Kürzere Abstände als O6
<b>O6</b>	V1, Mn3, Mn5b, Mn5a	$-^9/_4 \approx - 2.25$	Längere Abstände als O5

Es stellt sich schließlich die Frage, warum eine solche triklinen Verzerrung beim Ansatz der Zusammensetzung  $Mn_7V_2O_{12}$  nicht beobachtet werden konnte? Hier besteht die Vermutung, dass sich in diesem Fall teilweise  $V^{3+}$  auf den Positionen der  $Mn^{3+}$ -Kationen befindet, wobei  $V^{3+}$  aufgrund seiner  $d^2$ -Konfiguration deutlich weniger tolerant gegenüber einer Verzerrung ist. Hierfür spräche auch der geringfügig zu klein verfeinerte Gitterparameter der  $MnV_2O_4$ -Phase, welcher auf eine manganreichere Verbindung schließen lässt. Weiterhin fällt auf, dass die Reflexe, die im Zuge der triklinen Verzerrung aufspalten, zu schmal verfeinert

*5 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-VANADATE*

werden (zu breit sind) und starke Ausläufer hin zur Mitte zwischen den beiden Reflexen besitzen. Dies könnte durch die monokline Variante als Hochtemperaturmodifikation erklärt werden, so dass sich beim Kühlen die Verzerrung teilweise nur in Domänen kleiner Größe ausbilden kann. Zur Bestätigung dieser Vermutung sind Untersuchungen mittels Hochtemperaturrentgenbeugung geplant.

Für das zuvor untersuchte System  $\text{MnO-V}_2\text{O}_5$  bedeutet dies, dass bei hohen Mangangehalten der quasibinäre Schnitt durch Redoxinteraktionen verlassen wird, so dass sich ein quaternäres System  $\text{MnO-Mn}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$  ergibt. Das zunächst entstehende  $\text{V}^{4+}$  scheint auch in diesem Fall (vgl. Kapitel 5.1, Seite 97) in  $\text{V}^{3+}$  und  $\text{V}^{5+}$  zu disproportionieren, welche sich dann in unterschiedliche Verbindungen einlagern.

Um verbesserte Aussagen über die neue Verbindung  $\text{Mn}_{20}\text{V}_4\text{O}_{32}$  treffen zu können sind weiterhin Untersuchungen mittels Neutronenpulverbeugung geplant. Da V nur einen äußerst geringen Streuquerschnitt besitzt, ist dieses in solchen Aufnahmen von Mn zu unterscheiden, so dass diese Ionen sicher identifiziert und zusätzlich die Sauerstoffionen besser lokalisiert werden können. Weiterhin wäre es interessant, die Synthese anderer Verbindungen des Typs  $\text{M}_4\text{Mn}_{16}\text{V}_4\text{O}_{32}$  zu untersuchen, wobei M ein dreiwertiges Kation ist (z. B.  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ).

Es bleibt weiterhin zu erwähnen, dass, wenn man die Synthese von Verbindungen  $\text{Mn}_{3+x}\text{V}_2\text{O}_{8+x}$  im Bereich  $0 < x < 4$  versucht, zuweilen und in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur (bevorzugt „tiefere“ Temperaturen unterhalb  $900^\circ\text{C}$ ) auch eine Phase beobachtet werden kann, deren Reflexmuster an die Hochtemperaturphase von  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  erinnert, wobei sich eine zusätzliche Reflexaufspaltung beobachten lässt. Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 73 für einen Ansatz der Zusammensetzung  $\text{Mn}_{4.35}\text{V}_2\text{O}_{9.35}$  gezeigt. Weitere Syntheseveruche zur einphasigen Darstellung einer solchen Verbindung wurden jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht unternommen, da sich die exakte Zusammensetzung der Verbindung nicht bestimmen ließ.

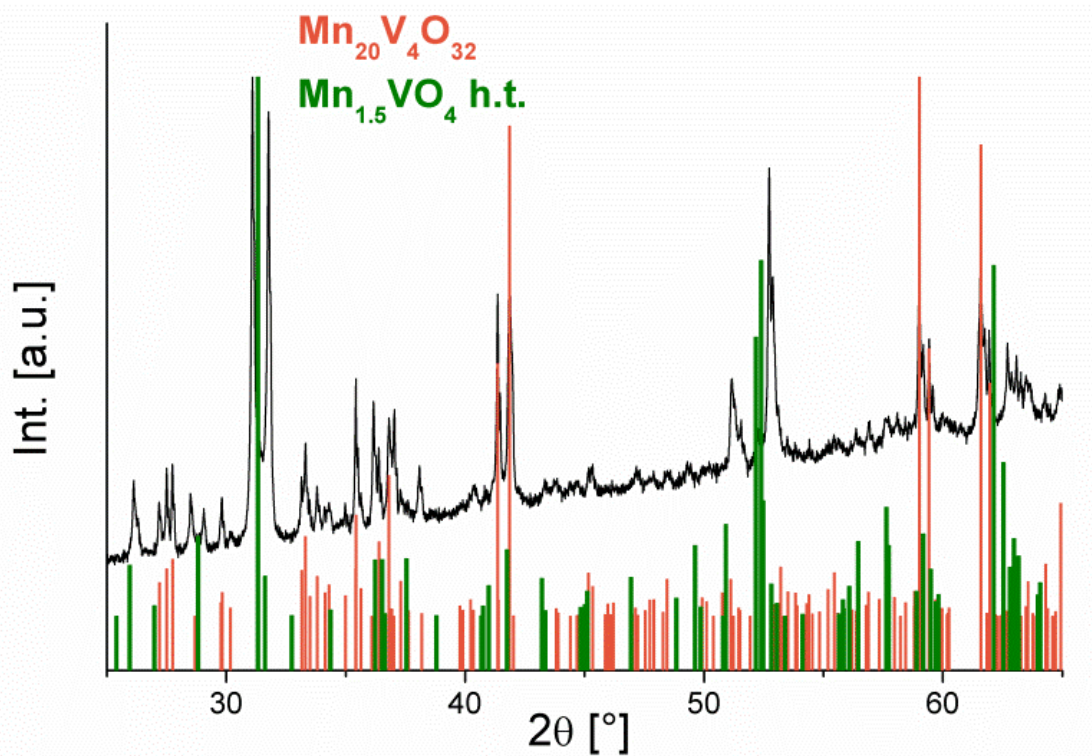


Abbildung 73. Diffraktogramm eines Ansatzes der Zusammensetzung  $\text{Mn}_{4.35}\text{V}_2\text{O}_{9.35}$ . Der intensivste Reflex von  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  h.t. bei ca.  $31^\circ$  ist im Verhältnis von ungefähr 1:1 aufgespalten.

#### 5.2.4.1 Theoretische Berechnungen zu $\text{Mn}_{20}\text{V}_4\text{O}_{32}$

Eine Berechnung der elektronischen Struktur von  $\text{Mn}_{20}\text{V}_4\text{O}_{32}$  inklusive Optimierung der Gitter- und Lageparameter ergab die in Tabelle 30 dargestellten Ergebnisse. Diese stimmen mit den in Tabelle 25 und Tabelle 26 dargestellten, mittels Rietveld-Analyse bestimmten Werten gut überein. Die Oktaeder um Mn1 und Mn2 sind beide stark verzerrt, der mittlere berechnete Abstand passt sehr gut zu dem, was aus Shannon-Radien [55] für 3-wertiges Mangan zu erwarten wäre und auch Stauchung und Streckung der Oktaeder um  $\text{Mn}^{3+}$  wird durch die Rechnung bestätigt.

Tabelle 30. Berechnete Daten zur Verbindung  $\text{Mn}_{20}\text{V}_4\text{O}_{32}$  (RG  $C2/m$ ).

Atomsorte	Mittlerer M-O-Abstand [Å]	Ladung nach Bader
Mn1@2a	2.12 (gestauchtes Oktaeder)	+1.62
Mn2@2b	2.09 (gestrecktes Oktaeder)	+1.61
Mn3@4i	2.22	+1.46
Mn4@4h	2.25	+1.41
Mn5@8j	2.22	+1.46
V1@4i	1.74	+1.84

**$a = 19.789 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.309 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.506 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100.08^\circ$ ,  $V = 676.76 \text{ \AA}^3$**

## 5 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-VANADATE

Nicht nur die berechneten Abstände passen zu dem, was für  $\text{Mn}^{3+}$  zu erwarten wäre; auch eine Bader-Analyse (ebenfalls Tabelle 30) der einzelnen Atom-Lagen weist stark auf das Vorliegen dieser Oxidationsstufen hin. Die erhaltenen Ladungen weichen zwar von einem formalen Ionenmodell deutlich ab, jedoch ergibt sich für die Mn-Atome sowie für V prinzipiell ein ähnlicher Wert, wie er auch bei der Berechnung und Bader-Analyse der Verbindungen  $\text{LiMnVO}_4$  und  $\text{MnVO}_4$  beobachtet wurde (siehe Tabelle 45, Seite 212).

Betrachtet man zudem die partielle DOS der einzelnen Mn-Atome (siehe Abbildung 74), so ergibt sich ein noch klareres Bild für die Zuordnung der Valenzzustände innerhalb der Verbindung. Während Mn3-5 unterhalb des höchstbesetzten Zustandes nur Spin-Up und oberhalb des höchstbesetzten Zustandes nur Spin-Down-Zustände besitzen, so haben Mn1 und Mn2 oberhalb des höchstbesetzten Zustandes auch Spin-Up-Zustände. Dies passt sehr gut mit einer Beschreibung von  $\text{Mn}^{2+}$  ( $d^5$ , für Mn3-5) bzw.  $\text{Mn}^{3+}$  ( $d^4$ , für Mn1-2) jeweils im high-spin-Zustand zusammen. Die unterschiedliche energetische Lage für dieses unbesetzte Spin-Up-Niveau für Mn1 und Mn2 erklärt sich durch die unterschiedliche Verzerrung (gestaucht vs. gestreckt) des Oktaeders.

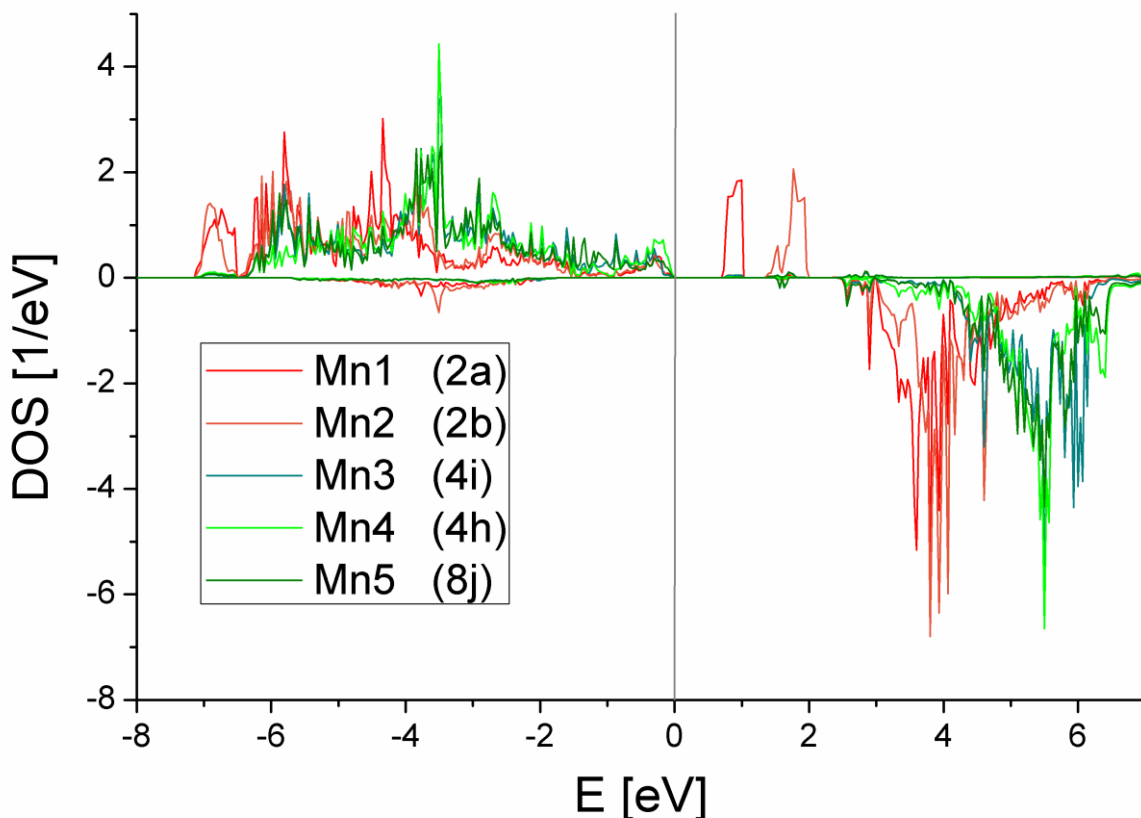


Abbildung 74. Partielle DOS jeweils eines Repräsentanten der verschiedenen Mn-Lagen in  $\text{Mn}_{20}\text{V}_4\text{O}_{32}$  (RG C2/m).

Die Gesamt-DOS ist in Abbildung 75 dargestellt. Die braune Farbe der Verbindung erklärt sich demnach durch die oberhalb des Fermi-Niveaus beobachtete, aufgespaltete Zustandsdichte der Mn1, Mn2 und V1 Ionen, was die Absorption von Licht verschiedener Wellenlänge ermöglicht, was dem Material die dunkle Farberscheinung verleiht.

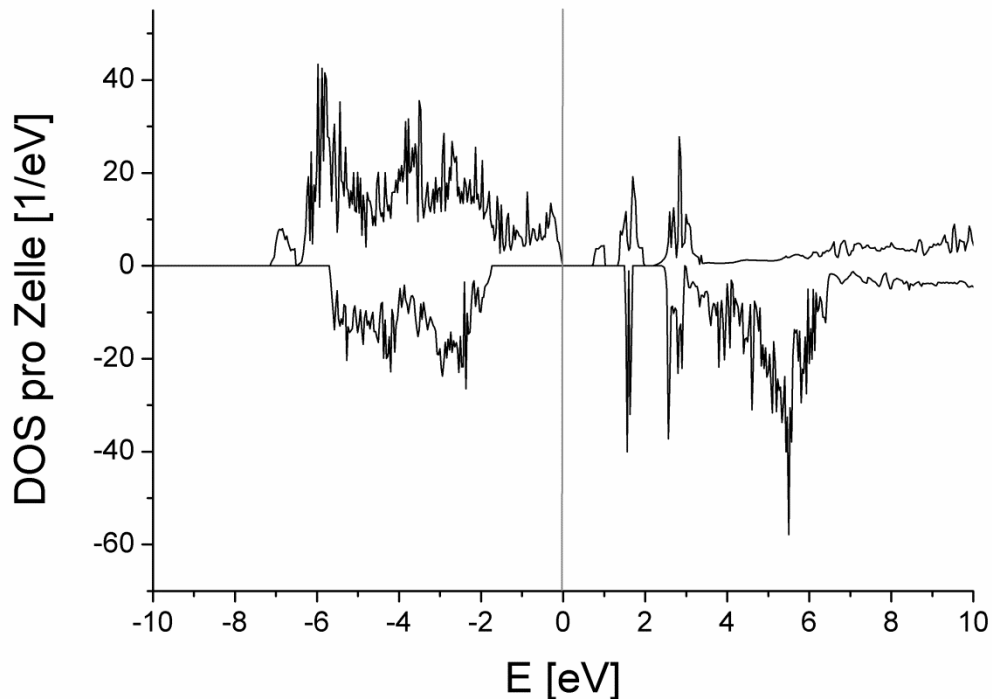


Abbildung 75. Gesamt-DOS der Verbindung  $\text{Mn}_{20}\text{V}_4\text{O}_{32}$  ( $C2/m$ ).

### 5.2.5 Über $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$ im Bereich $0 < x \leq 0.2$

Auf der manganreichen Seite des Systems  $\text{LiMnVO}_4 - \text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$ , d. h.  $0 < x \leq 0.2$  in der alternativen Schreibweise  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$ , kristallisieren die hergestellten Verbindungen in der Hochtemperaturmodifikation von  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  (Raumgruppe  $I\bar{4}2d$ ). Die Verfeinerung des Beugungsbildes des Ansatzes der Zusammensetzung  $\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{1.40}\text{VO}_4$  ist in Abbildung 76 gezeigt, ein Überblick über die aufgenommenen Diffraktogramme (zuzüglich des Diffraktogramms der Hochtemperaturmodifikation von  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$ ,  $x = 0$ ) ist in Abbildung 77 dargestellt. Da im Zuge der Substitution ein  $\text{Mn}^{2+}$  gegen 2  $\text{Li}^+$  Ionen ausgetauscht wird, bietet sich die in  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  von Mn halbbesetzte Lage 4b für eine solche Substitution an. Für die Verfeinerung wurden daher für diese Lage entsprechend der Formel  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  Constraints gesetzt. Bei voller Besetzung der Lage ergäbe sich formal eine Zusammensetzung  $\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{4/3}\text{VO}_4$  ( $\text{LiMn}_4(\text{VO}_4)_3$ ), welche jedoch einphasig nicht synthetisiert werden konnte. In der orthorhombischen Modifikation von  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  ( $Cmca$ ) scheint ein solcher analoger Substitutionsprozess nicht möglich zu sein, da hier zusätzliche

## 5 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-VANADATE

kristallographische Lagen besetzt werden müssten, was sich ungünstig auf die Madelung-Energie der Verbindung auswirken sollte.

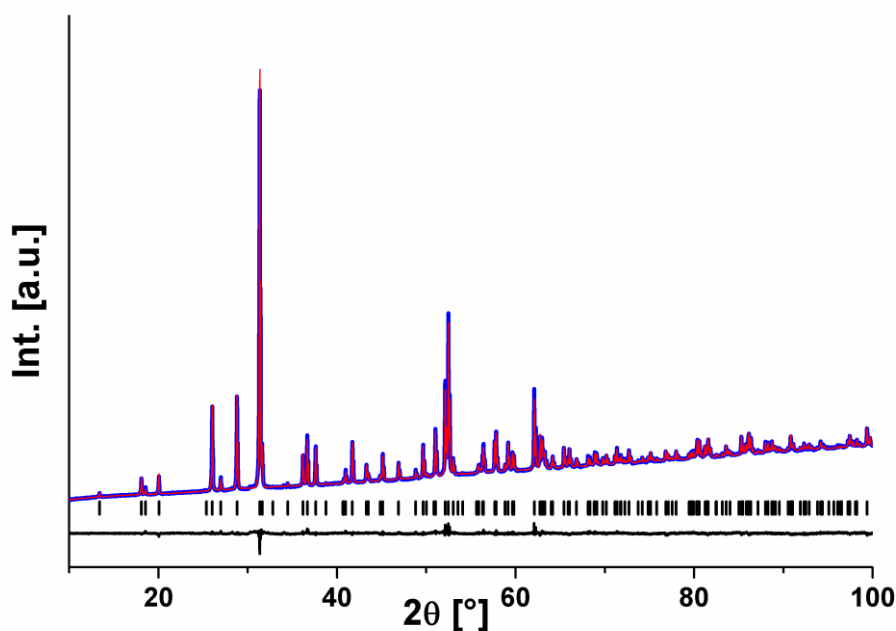


Abbildung 76. Rietveld-Analyse des Diffraktogramms des Ansatzes  $\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{1.40}\text{VO}_4$ . Messung (blau), verfeinerte Kurve (rot) und Differenzkurve (schwarz).

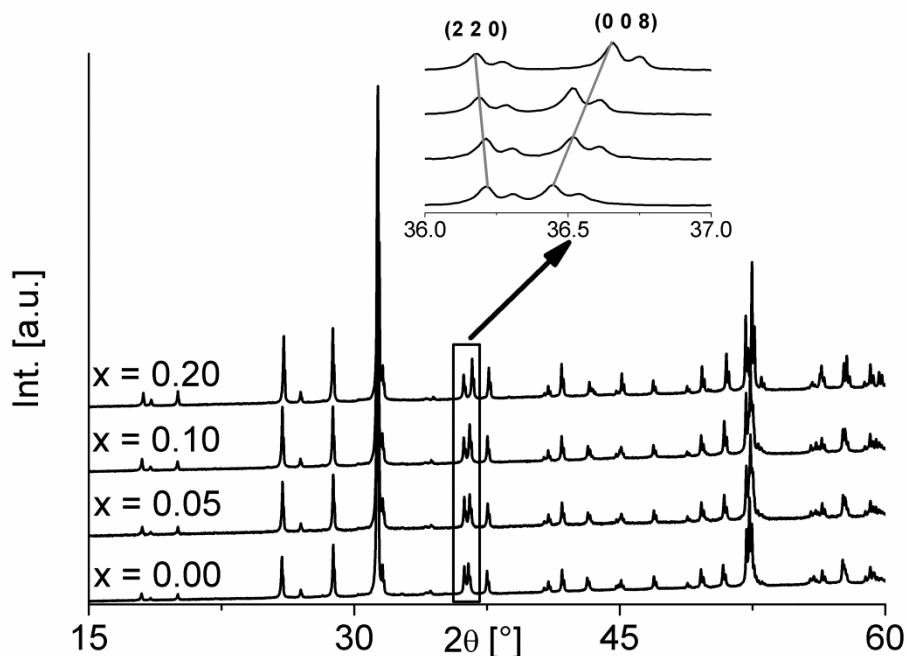


Abbildung 77. Diffraktogramme der Syntheseansätze  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  ( $0 < x \leq 0.2$ ).

Statt ausgehend von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MnO}$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  können Verbindungen  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  auch durch Heizen einer Mischung aus der Tieftemperaturphase von  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  und  $\text{Li}_3\text{VO}_4$

hergestellt werden. Die Synthese einer reinphasigen Verbindung mit der Raumgruppe  $I\bar{4}2d$  gelingt hierbei schon bei Synthesetemperaturen deutlich unterhalb des Phasenumwandlungspunktes von  $Mn_{1.5}VO_4$  (ca. 800 - 850°C in Abhängigkeit von x, was 150-100°C unterhalb der Umwandlungstemperatur liegt; siehe auch 5.2.3, Seite 122).

Obwohl es nicht möglich ist,  $Li^+$  mit Röntgenpulverdaten zu lokalisieren, so scheint die Annahme der Besetzung der Lage 4b durch diese Ionensorte aufgrund der Ähnlichkeit zu den in Kapitel 5.2.3 erwähnten Verbindungen  $Li_{1/3}Mg_{4/3}VO_4$  [182, 183] und  $Na_{1/3}Mg_{4/3}VO_4$  [182] prinzipiell logisch zu sein. Die Austauschbarkeit von  $Li^+$  gegen  $Mg^{2+}$ -Kationen ist zudem für  $Li_{1/3}Mg_{4/3}VO_4$  beobachtet worden ( $Li_yMg_{1.5-y/2}VO_4$  für y zwischen 0.2 und  $1/3$  [184]). An dieser Stelle soll erwähnt sein, dass sich generell eine hohe strukturelle Ähnlichkeit zwischen Verbindungen in den Systemen  $Li_2O-MnO-V_2O_5$  und  $Li_2O-MgO-V_2O_5$  feststellen lässt [111]. Viele der Verbindungen des einen Systems sind isostrukturell zu Verbindungen des anderen Systems, z. B.  $LiMVO_4$  und  $M_{1.5}VO_4$  (Tieftemperaturmodifikation). Betrachtet man die (in Tabelle 31 angegebenen) verfeinerten Werte für x, so zeigt sich sehr klar, dass die Besetzung der Lage 4b durch Mn mit zunehmendem x abnimmt, was für einen solchen Dotiermechanismus zu erwarten wäre.

**Tabelle 31. Verfeinerte Gitterparameter für Verbindungen der Zusammensetzung  $Li_xMn_{1.5-x/2}VO_4$  in der Struktur der Hochtemperaturmodifikation von  $Mn_{1.5}VO_4$  ( $I\bar{4}2d$ ). x wurde aus der verfeinerten Besetzungsdichte der Lage 4b berechnet.**

x in $Li_xMn_{1.5-x/2}VO_4$	a in Å	c in Å	Verfeinerte Zusammensetzung / verfeinertes x
0.00	7.0073(1)	19.6981(3)	$Mn_{1.497(4)}VO_4$
0.05	7.0088(1)	19.6641(4)	x = 0.05(2)
0.10	7.0091(1)	19.6534(2)	x = 0.11(2)
0.20	7.0135(1)	19.5893(3)	x = 0.25(2)

Wird x auf einen Wert von 0.3 erhöht, so entsteht eine zusätzliche Phase mit knapp 17 wt-% Anteil in der orthorhombischen  $LiMnVO_4$ -Modifikation ( $Cmcm$ ), welche auch bei längerem Heizen nicht verschwindet. Dies zeigt an, dass – anders als bei den analogen Mg-Verbindungen – eine stöchiometrische Verbindung  $LiMn_4(VO_4)_3$  (=  $Li_{1/3}Mn_{4/3}VO_4$ ) im Mangan-System nicht existiert. Eine detailliertere Beschreibung der Mischungslücke ist in Kapitel 5.2.7 gegeben.

Die Substitution geht einher mit einer Abnahme des Zellvolumens mit steigendem x (Abbildung 78). Dies kann dadurch erklärt werden, dass Lithium einen kleineren Ionenradius besitzt als  $Mn^{2+}$  (0.74 vs. 0.82 Å für sechsfache Koordination [55]). Die Änderung der Gitterparameter a und c geht jedoch in unterschiedliche Richtungen: für steigendes x wird die c-Achse gestaucht, wohingegen die a-Achse gedehnt wird (Abbildung 78 und Tabelle 31). Dies kann auch bereits an den Winkelverschiebungen der (2 2 0)- und (0 0 8)-Reflexe in



## 5 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-VANADATE

Abbildung 77 erkannt werden. Da die Substitution ausschließlich innerhalb des Hoard-Dodekaeders erfolgt, muss dieses zum Verstehen dieser anisotropen Gitterparameterveränderung näher betrachtet werden. Das Hoard-Dodekaeder und dessen Verknüpfung zu Nachbarpolyedern ist in Abbildung 79 dargestellt. Es bestehen Kantenverknüpfungen zu den Vanadat-Tetraedern, sodass die Mn-V-Vektoren eine deutliche Komponente in  $[0\ 0\ 1]$ -Richtung besitzen und den höchsten Beitrag an repulsiver Kationen-Wechselwirkung ausmachen. Durch die Substitution von  $\text{Mn}^{2+}$  gegen  $\text{Li}^+$  auf der 4b Lage kommt es zu einer Verminderung der repulsiven Wechselwirkungen entlang dieser Richtung, die c-Achse kann kontrahieren und durch Relaxation der Struktur durch diesen Umstand kommt es vermutlich zu einer geringfügigen Expansion der a-Achse.

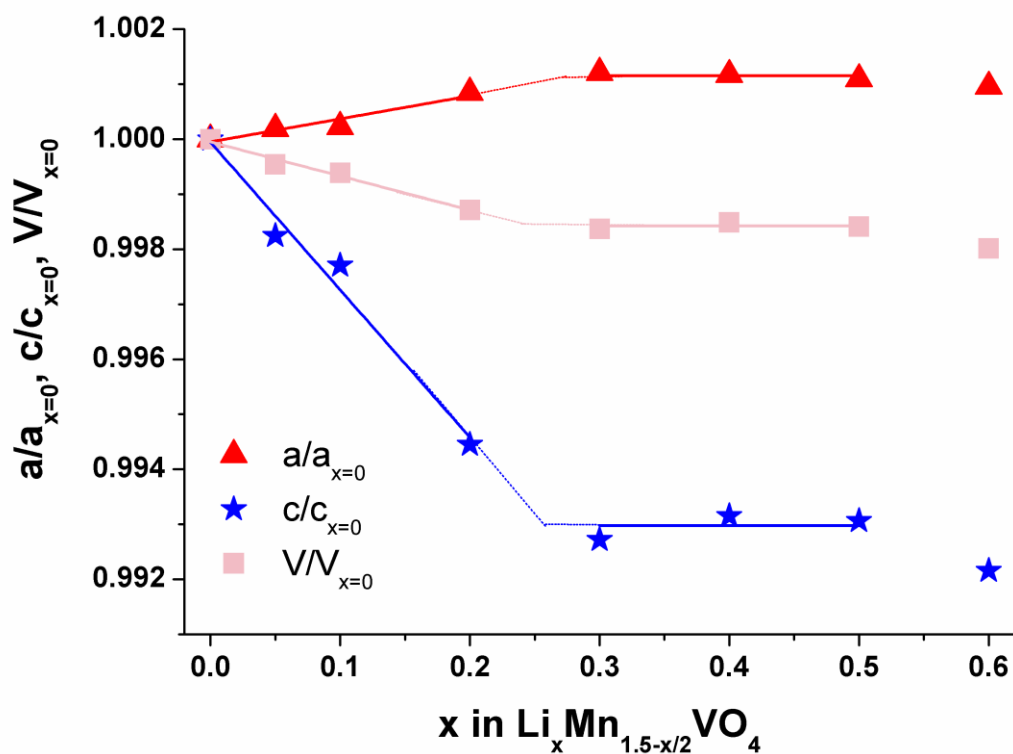
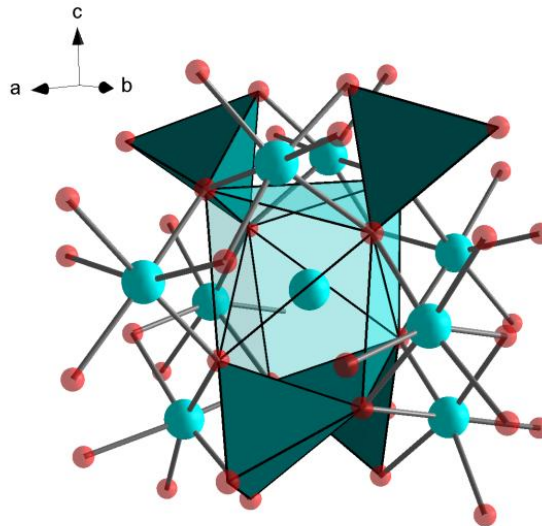


Abbildung 78. Abhängigkeit normierter Gitterparameter und Zellvolumens von der Zusammensetzung x in  $\text{Li}_x \text{Mn}_{1.5-x/2} \text{VO}_4$ .



**Abbildung 79. Koordinative Umgebung des Hoard-Dodekaeders (4b Position) in  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x}/2\text{VO}_4$  ( $0 < x \leq 0.2$ ). Vanadium sitzt im Zentrum der dunkelgrünen Tetraeder, Mn-Ionen sind hellblau gefärbt, Sauerstoffanionen rot.**

Untersucht man die Proben mit  $x = 0.1$  und  $x = 0.2$  zusätzlich mit Neutronenbeugung (Beispielsverfeinerung für  $x = 0.2$  in Abbildung 80), so lässt sich feststellen, dass auch hier um die Hoard-Position ähnliche Schwingungsellipsoide für die Sauerstoffatome vorgefunden werden wie im Falle von  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  (vergleiche auch Kapitel 5.2.3, Seite 122). Eine alternative, und wie bereits diskutiert, vermutlich richtigere Beschreibung liefert abermals die Annahme von Splitpositionen der Sauerstoffe, die für  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  so zu verstehen sind, dass ein Mn-Ion, welches auf dieser halbbesetzten Position sitzt, die Umgebung deutlich verzerrt und seine Mn-O-Abstände optimiert im Gegensatz zu einer Leerstelle, die im Wesentlichen die direkte Coulomb-Abstoßung und das Ausweichen der Sauerstoffatome zur Folge hat. Sowohl für  $x = 0.1$  als auch für  $x = 0.2$  ergibt sich eine verbesserte Verfeinerung unter Annahme von Splitpositionen und es zeigt sich ein ähnlicher Shift der Sauerstoffatome wie für  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  (Abbildung 81). Es wurde weiterhin festgestellt, dass sich die  $R_{\text{wp}}$ -Werte für isotrope thermische Parameter ungesplitteter Sauerstoffe sowie isotrope thermische Parameter gesplitteter Sauerstoffpositionen für die jeweiligen Systeme mit zunehmendem Li-Gehalt tendenziell weniger stark unterscheiden (Tabelle 32). Dies wird möglicherweise dadurch bedingt, dass mit zunehmendem Li-Gehalt die relative Verzerrung der Hoard-Dodekaeder abnimmt, und liegt darin begründet, dass die Anzahl an Leerstellen auf dieser Position durch die Substitution sinkt. Weiterhin fällt auf, dass bei Festhalten der Besetzung der Hoard-Position auf Werte für Mn- und Li-Ionen, wie sie nach der Stöchiometrie des Ansatzes zu erwarten wären, und Freigabe des thermischen Faktors für Li ein extremes Schwingungsverhalten dieser Spezies beobachtet wird. Dies könnte heißen, dass Li möglicherweise nicht die Umgebung verzerrt, sondern aufgrund geringer eigener

## 5 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-VANADATE

koordinativer Ansprüche innerhalb des Polyeders zwischen den Ecken hin und her springt, ebenfalls in Übereinstimmung mit diesen Daten. Eine alternative Deutung wäre, dass Li irgendwo in der Struktur „unterwegs“ ist und auf diesem Platz nicht lokalisiert werden kann. Diese Daten sind jedoch nicht sehr belastbar, so dass diese Ergebnisse nur als Tendenz und Denkanstoß zu betrachten sind. Die Li-Konzentration in diesen Verbindungen ist so gering, dass hier nur schwer eine harte Aussage über das Verhalten von Li zu treffen ist. Hier könnten elementspezifische Untersuchungen, wie z. B.  $^7\text{Li-NMR}$ , sicher verlässlichere Aussagen treffen.

**Tabelle 32.  $R_{wp}$ -Werte für die gekoppelte Verfeinerung von Röntgen- und Neutronenpulverdaten unter Verwendung verschiedener Modelle: iso = isotrope thermische Parameter ohne Splitpositionen für Sauerstoffatome; split: isotrope thermische Parameter und Splitpositionen für Sauerstoffatome.**

Verbindung	$R_{wp}(\text{iso})$	$R_{wp}(\text{split})$	Differenz
			$R_{wp}(\text{iso}) - R_{wp}(\text{split})$
$\text{Li}_{0.0}\text{Mn}_{1.50}\text{VO}_4$	2.158	2.103	0.055
$\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{VO}_4$	1.207	1.169	0.038
$\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{1.40}\text{VO}_4$	1.066	1.031	0.036

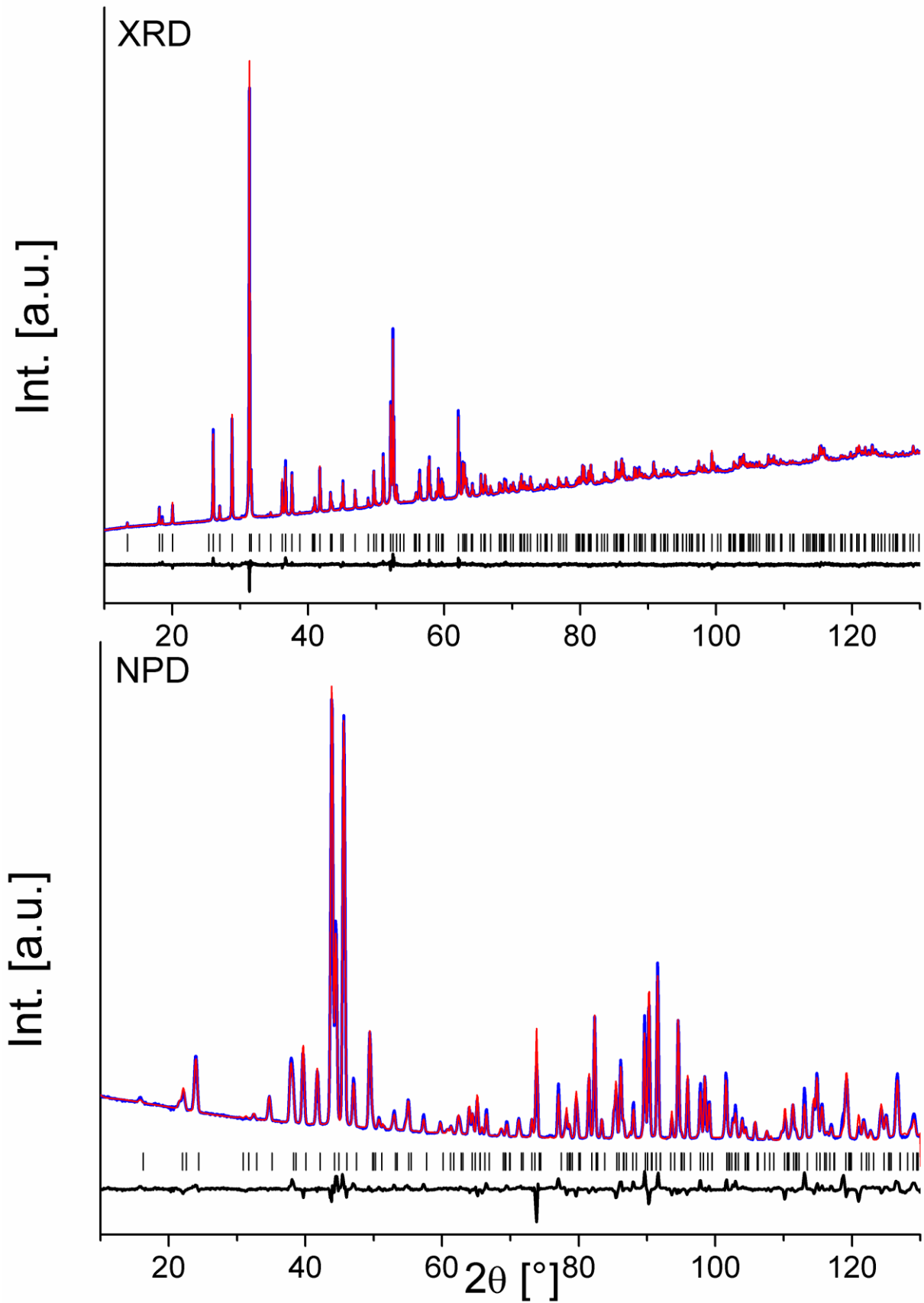


Abbildung 80. Gekoppelte Verfeinerung von Röntgen- und Neutronenpulverdaten der Verbindung  $\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{1.40}\text{VO}_4$  unter Verwendung des „Splitpositionen“-Modells. Messung (blau), verfeinerte Kurve (rot) und Differenzkurve (schwarz).

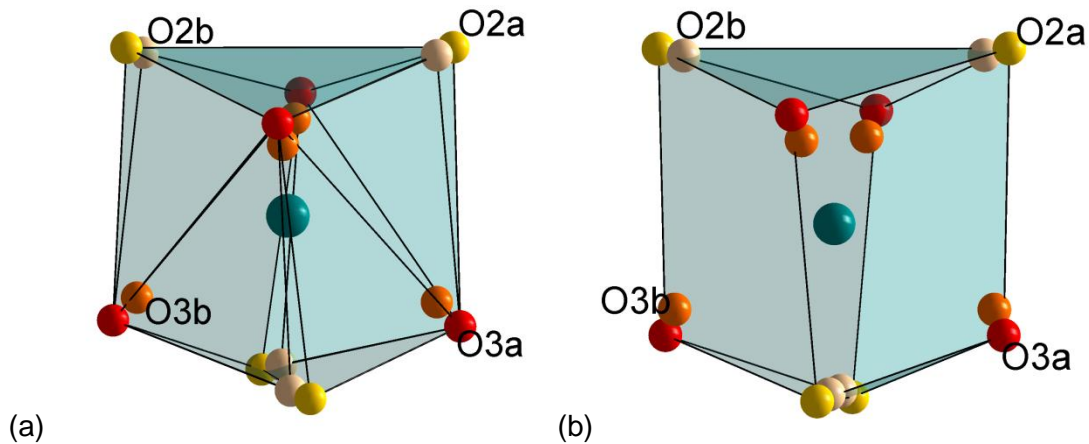


Abbildung 81. Verfeinerte Splitpositionen der Sauerstoffatome um die Hoard-Position in  $\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{VO}_4$  (a) und  $\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{1.40}\text{VO}_4$  (b).

Beim Versuch die Probe  $\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{VO}_4$  bei einer Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  für 60h zu tempern wurde eine Zersetzung des vormals einphasigen, tetragonalen Materials in orthorhombisches  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  (~17.2 wt-%) und tetragonales  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  beobachtet. Die letztere Probe kann auf eine ungefähre Zusammensetzung von  $\text{Li}_{0.12}\text{Mn}_{1.44}\text{VO}_4$  geschätzt werden. Im Gegensatz dazu wurde ein Zersetzen der Probe mit  $x = 0.2$  nicht beobachtet, was anzeigt, dass ein erhöhter Li-Gehalt stabilisierend auf die tetragonale Modifikation wirkt. Das Ergebnis dieser Versuche lässt weiterhin darauf schließen, dass es eine reduzierte Mischbarkeit im Bereich  $0 \leq x \sim 0.1$  gibt, was aus einer erhöhten Stabilität der orthorhombischen Modifikation von  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  bei niedrigeren Temperaturen resultiert. Es besteht prinzipiell weiterhin die Möglichkeit – obwohl experimentell nicht gefunden – dass die tetragonale Phase bei tiefen Temperaturen weiter instabil ist und sich in orthorhombisches  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  (*Cmca*) und orthorhombisches  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  (*Cmcm*, siehe auch Kapitel 5.2.6) zersetzen sollte. Da die Bildung von orthorhombischen  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  mit einer kompletten strukturellen Reorganisation einherginge, besteht die Möglichkeit, dass ein solcher Übergang bei tiefen Temperaturen kinetisch gehemmt ist und die Umwandlung nur bei extrem langen Heizdauern beobachtet werden könnte.

### 5.2.5.1 Theoretische Berechnungen zu $\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{4/3}\text{VO}_4$

Die Beschreibung der elektronischen Struktur von  $\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{4/3}\text{VO}_4$  sowie die Bestimmung struktureller Daten kann, wie auch die theoretische Beschreibung von  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  mithilfe des Programmes VASP [24] erfolgen. Die verfeinerten Gitterparameter sind mit  $a = 7.0077 \text{ \AA}$  und  $c = 19.6985 \text{ \AA}$  kleiner als die für  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  berechneten. Vergleicht man den Quotienten  $\Delta V/\Delta x$  ( $x$  in  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$ ) aus der Berechnung mit dem aus experimentellen Daten bestimmten Wert, so sind diese mit  $(\Delta V/\Delta x)_{\text{theor.}} = 27.4 \text{ \AA}^3$  und  $(\Delta V/\Delta x)_{\text{exp.}} = 18.2 \text{ \AA}^3$  größenordnungsmäßig ähnlich. Das Expandieren der a-Achse durch Eindotieren von Li wird

durch die Rechnung nicht korrekt wiedergegeben, jedoch kann auch hier festgestellt werden, dass die a-Achse weniger stark kontrahiert als die c-Achse ( $\Delta a/(a_{x=0} \cdot \Delta x) = -0.02\%$  vs.  $\Delta c/(c_{x=0} \cdot \Delta x) = -0.27\%$ ). Auch die berechneten M-O-Abstände (Tabelle 33) sind in guter Übereinstimmung mit den aus den Ionenradien zu erwartenden Abständen sowie den M-O-Abständen in  $Mn_{1.5}VO_4$  (siehe Tabelle 22, Seite 127).

**Tabelle 33. Quantenmechanisch berechnete M-O-Abstände einer hypothetischen Verbindung  $Li_{1/3}Mn_{4/3}VO_4$  in Raumgruppe  $I4_2d$ .**

Wyckoff-Lage / Atom-Sorte	N	Berechneter M-O-Abstand [Å]	Mittlerer M-O- Abstand [Å]
<b>8c / Mn<sup>2+</sup></b>	2	2.159	2.207
	2	2.189	
	2	2.272	
<b>8d / Mn<sup>2+</sup></b>	2	2.103	2.176
	2	2.150	
	2	2.274	
<b>4b / Li<sup>+</sup></b>	4	2.286	CN = 4: 2.286
	4	2.827	CN = 8: 2.557
<b>4a / V<sup>5+</sup></b>	4	1.736	1.736
<b>8d / V<sup>5+</sup></b>	2	1.733	1.744
	2	1.754	

Die DOS der Verbindung  $Li_{1/3}Mn_{4/3}VO_4$  (Abbildung 82) weist stark auf das Vorliegen von  $Mn^{2+}$  in high-spin  $d^5$ -Konfiguration hin, wie es auch schon für  $Mn_{1.5}VO_4$  beobachtet wurde. Die Spin-Up-Zustände der Mn-Kationen sind besetzt, die Spin-Down-Zustände dieser Atome sind unbesetzt. Auch hier entspricht der der Bandlücke zugehörige Übergang einem Charge-Transfer von  $Mn^{2+}/O^{2-}$  zu  $V^{5+}$ , welches oberhalb des Fermi-Niveaus eine hohe Zustandsdichte besitzt. Die Bandlücke entspricht in etwa dem für  $Mn_{1.5}VO_4$  gefundenen Wert von 1.8 eV.

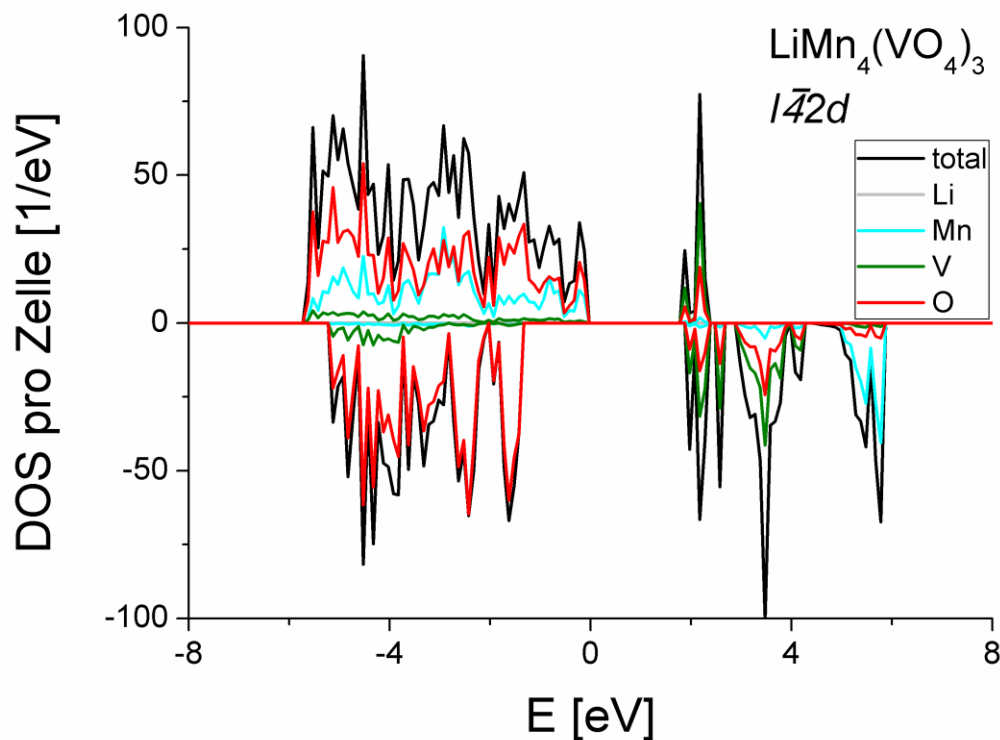


Abbildung 82. DOS und partielle DOS von  $\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{4/3}\text{VO}_4$ . Der höchste besetzte Zustand wurde auf 0 eV gesetzt.

### 5.2.6 Über $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$ im Bereich $0.7 < x \leq 1.0$

Phasen dieser Zusammensetzung kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe  $Cmcm$  und nehmen die Struktur von  $\text{LiMnVO}_4$  an [8] (eine Rietveld-Verfeinerung ist exemplarisch dargestellt für  $\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{1.15}\text{VO}_4$  in Abbildung 83). Die Beugungsbilder der Verbindungen dieser Zusammensetzung sind in Abbildung 84 gezeigt. Für  $\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{1.15}\text{VO}_4$  wird zusätzlich eine geringe Menge an tetragonalem  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  vorgefunden (~ 3 wt-%, vergleiche Abbildung 83). Die Mischungslücke liegt daher sehr nahe an der Zusammensetzung von  $\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{1.15}\text{VO}_4$  (siehe Kapitel 5.2.7).

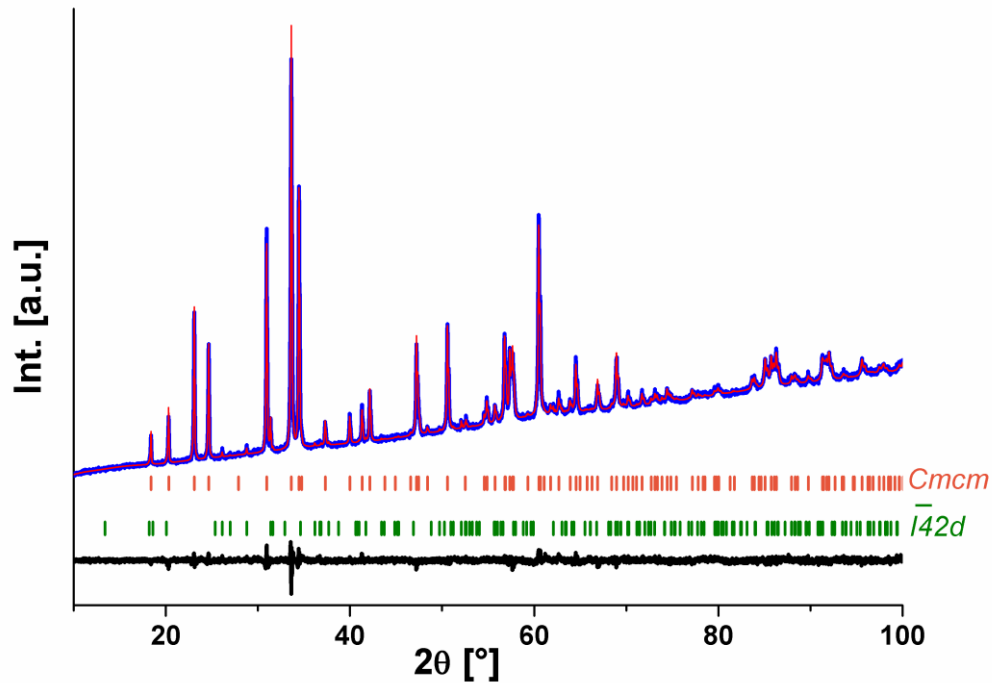


Abbildung 83. Rietveld-Verfeinerung der Probe der Zusammensetzung  $\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{1.15}\text{VO}_4$ . Messung (blau), verfeinerte Kurve (rot) und Differenzkurve (schwarz).

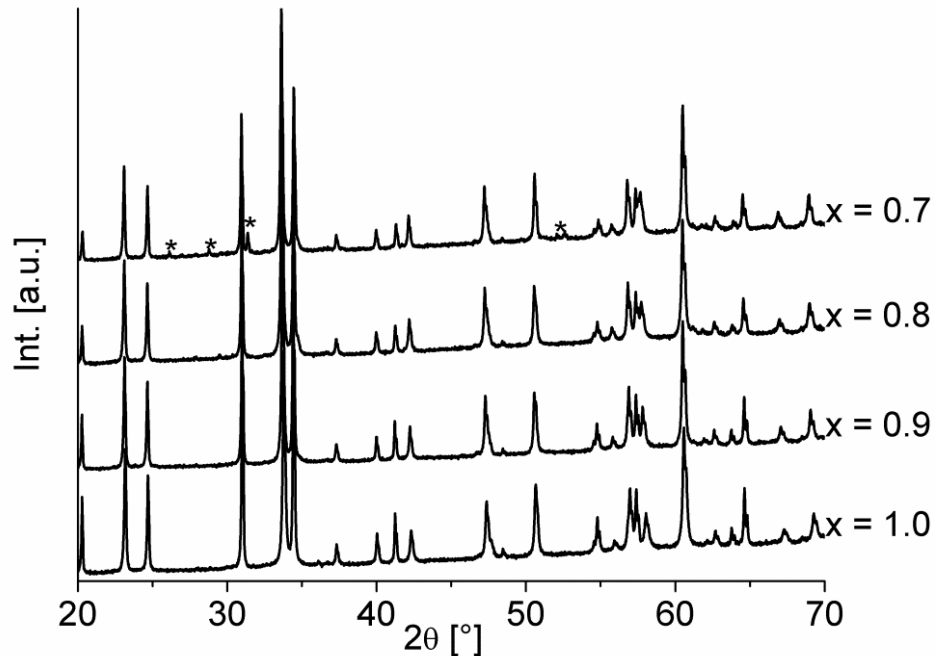


Abbildung 84. Diffraktogramme der Proben  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  im Bereich ( $0.7 \leq x \leq 1$ ). Für  $x = 0.7$  sind die Reflexe der Nebenphase von tetragonalem  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  mit \* gekennzeichnet.

Diese Substitution von Li gegen Mn ausgehend von  $\text{LiMnVO}_4$  führt zu einem Aufweiten der Einheitszelle mit abnehmendem  $x$  (Abbildung 85). Dies kann, wie auch schon in Kapitel 5.2.5



## 5 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-VANADATE

beschrieben, durch den kleineren Ionenradius von Li im Vergleich zu  $\text{Mn}^{2+}$  erklärt werden ( $0.66 \text{ \AA}$  für  $\text{Mn}^{2+}$  vs.  $0.59 \text{ \AA}$  für  $\text{Li}^+$  in tetraedrischer Koordination). Weiterhin ist die Abhängigkeit der Gitterparameter von  $x$  nicht einheitlich. Für abnehmendes  $x$  nehmen  $a$  und  $c$  ab, wohingegen  $b$  zunimmt. Die Rietveld-Verfeinerungen (siehe dazu auch Tabelle 34) zeigen einen Austausch von 2  $\text{Li}^+$  gegen  $\text{Mn}^{2+}$  auf der 4c Lage von  $\text{Li}^+$  an. Im Gegensatz zur Hoard-Koordination in der Hochtemperaturphase von  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  wird hier auf einer tetraedrisch koordinierten Lage substituiert, im Zuge dieses Austausches von  $\text{Li}^+$  gegen  $\text{Mn}^{2+}$  entstehen zusätzlich Leerstellen auf dieser Lage, wobei jedoch Leerstelle und  $\text{Li}^+$  naturgemäß kein bzw. kaum Streuvermögen für Röntgenquanten besitzen. Da die Polyeder um  $\text{Li}^+$  eine Kantenverknüpfung zu Vanadium-Tetraedern besitzen, ergibt sich für den Austausch durch  $\text{Mn}^{2+}$  eine deutlich höhere Coulomb-Repulsion als im Falle von  $\text{Li}^+$ . Dies bedingt vermutlich, dass eine Verkürzung der Länge der  $b$ -Achse nur äußerst gering ausfällt ( $\sim 0.1\text{-}0.2 \%$ ), wobei selbst die Verkürzung eigentlich der intuitiven Erwartung widerspricht.

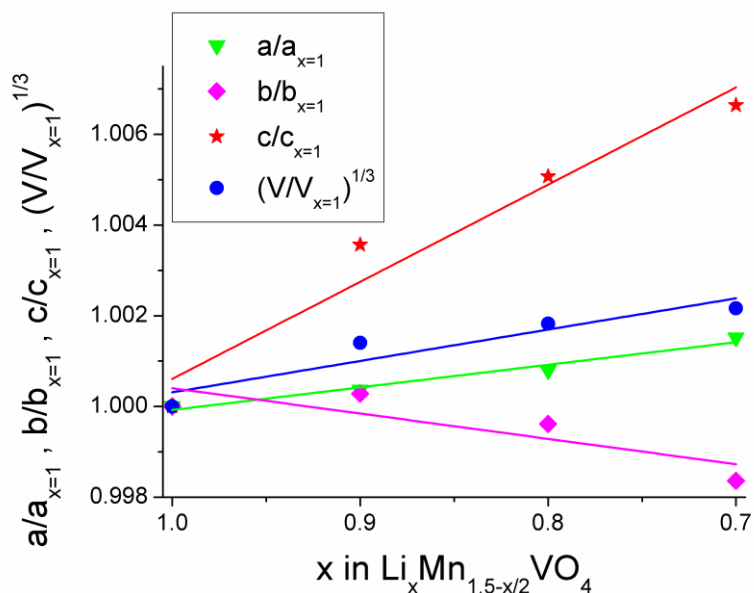


Abbildung 85. Relative Änderungen der Gitterparameter im Vergleich zu  $\text{LiMnVO}_4$  ( $x = 1$ ) in Abhängigkeit von  $x$  in  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$ .

Tabelle 34. Verfeinerte Gitterparameter und Werte für  $x$  der Synthesansätze  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  ( $0.7 \leq x \leq 1$ ).  $x$  wurde aus der Besetzung der Li-Lage mit Mn berechnet.

x in $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}$	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å <sup>3</sup> ]	Verfeinerter Wert für x
1.0	5.7632(3)	8.7474(4)	6.3502(4)	320.13(2)	ohne Constraint
0.9	5.7644(2)	8.7507(3)	6.3724(2)	321.44(2)	0.90(1)
0.8	5.7679(3)	8.7446(4)	6.3821(3)	321.90(2)	0.84(2)
0.7	5.7715(2)	8.7337(3)	6.3899(2)	322.09(2)	0.81(2)

### 5.2.7 Über $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$ im Bereich $0.3 \leq x \leq 0.7$

Die Untersuchung der Zusammensetzungen mit  $x$  zwischen 0.3 und 0.7 ergibt die Bildung ein zweiphasiger Mischungen aus einer  $\text{LiMnVO}_4$ -Typ ( $Cmcm$ ) und einer  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$ -Typ-Phase ( $I\bar{4}2d$ ). Die Rietveld-Verfeinerungen der Diffraktogramme zur Bestimmung der relativen Phasenanteile sowie der Gitterparameter im Bereich von 0.3 bis 0.6 für  $x$  wurde unter Verwendung der für  $x = 0.2$  und  $x = 0.7$  erhaltenen Strukturmodelle unter Festhalten derer Atompositionen und Besetzungsfaktoren durchgeführt. Für die tetragonale Phase sind die Gitterparameter und das erhaltene Zellvolumen annähernd konstant und weisen auf ein Einsetzen der Mischungslücke für  $x \approx 0.24$ - $0.27$  hin (siehe Abbildung 78, Seite 153). Die in Abbildung 78 dargestellten Gitterparameter wurden unter Verwendung linearer Gleichungen gefittet. Die für die orthorhombische Phase verfeinerten Gitterparameter im Bereich der Mischungslücke ergeben kein eindeutiges Bild. Nichtsdestotrotz kann die Mischungslücke unter Verwendung der verfeinerten Phasenanteile berechnet werden (Abbildung 86). Die Grenzen der Mischbarkeit liegen unter Verwendung dieser Methode bei  $\text{Li}_{0.22}\text{Mn}_{1.39}\text{VO}_4$  für die tetragonale und bei  $\text{Li}_{0.72}\text{Mn}_{1.14}\text{VO}_4$  für die orthorhombische Modifikation. Für die tetragonale Phase ist diese Methode zur Bestimmung der Mischungslücke in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis unter Verwendung der Gitterparameter und des Zellvolumens.

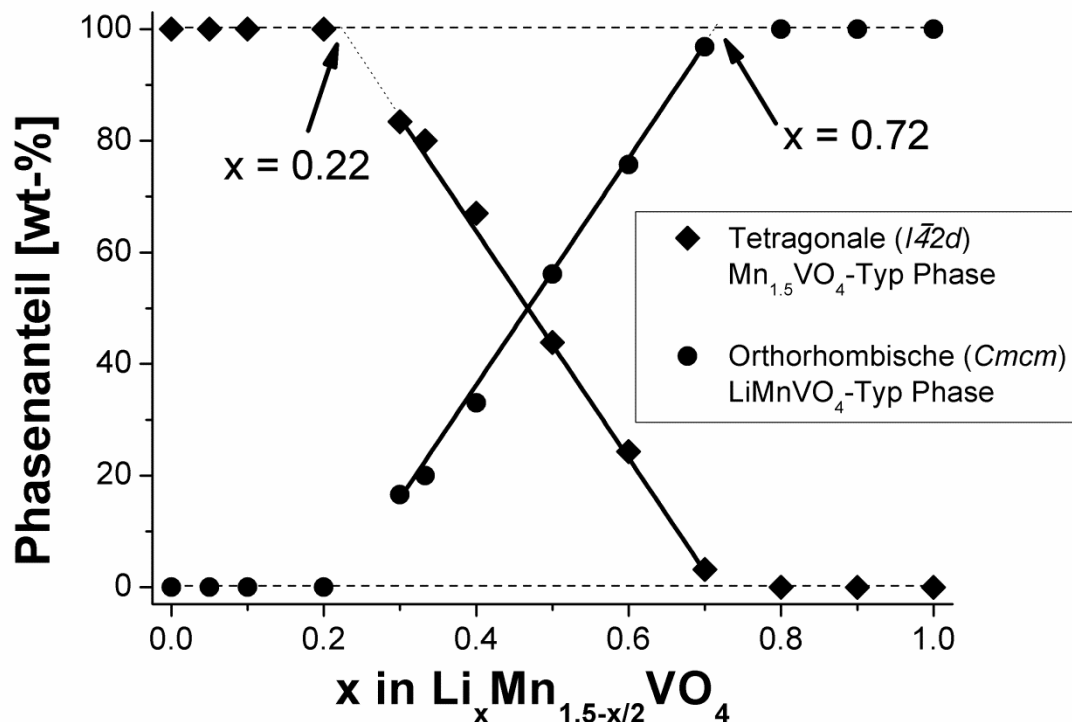


Abbildung 86. Verfeinerte Phasenanteile im System  $\text{LiMnVO}_4 - \text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$

### 5 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-VANADATE

Die Gründe für die Entstehung der Mischungslücke liegen in der Instabilität der Randphasen gegenüber einem hohen Grad an Dotierung. Im Falle von  $\text{LiMnVO}_4$  findet der Austausch von 2  $\text{Li}^+$  gegen  $\text{Mn}^{2+}$  auf einer tetraedrisch koordinierten Position statt, die zudem kantenverknüpft zu einem Vanadat-Tetraeder ist. Hierdurch entstehen starke repulsive Wechselwirkungen zwischen  $\text{Mn}^{2+}$  und dem hochgeladenen  $\text{V}^{5+}$  aufgrund des durch die Verknüpfung bedingten kurzen Mn-V-Abstandes. Bemerkenswerter Weise sollte für die tetragonale Modifikation die Bildung einer Phase  $\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{4/3}\text{VO}_4$  ohne die Besetzung zusätzlicher kristallographischer Lagen möglich sein, da ausgehend von  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  die Substitution von  $\text{Mn}^{2+}$  gegen 2  $\text{Li}^+$  auf einer Lage erfolgt, die durch  $\text{Mn}^{2+}$  halbbesetzt ist (vergleiche Abschnitt 5.2.5, Seite 150). Das Auftreten der orthorhombischen  $\text{LiMnVO}_4$ -Modifikation bei einem Wert für x, der deutlich unter  $1/3$  liegt, könnte durch eine hohe thermodynamische Stabilität der  $\text{LiMnVO}_4$ -Phase oder einem Abfallen der Madelung-Energie in der tetragonalen Phase mit zunehmendem Dotierungsgrad x erklärt werden. Wie bereits in Kapitel 5.2.5 beschrieben scheint Li einen deutlich geringeren strukturgebenden Effekt auf die Umgebung zu haben (schlechte Lokalisierung, geringere Ladung und schwächere ionische Bindung zu den Sauerstoffionen), wobei die Hoard-Position sicherlich für diesen energetischen Beitrag eine entscheidende Rolle spielen sollte. Die im Falle von  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  stattfindende lokale Deformation der Koordinationspolyeder, die für  $\text{Mn}^{2+}$ -Besetzung und Leerstelle deutlich unterschiedlich zu sein scheint, wirkt evtl. strukturstabilisierend, und bei Austausch von  $\text{Mn}^{2+}$  gegen das kleinere  $\text{Li}^+$  wird eine solche stabilisierende Deformation möglicherweise deutlich gestört.

#### 5.2.8 Synthese der Verbindungen aus Kapitel 5.2

Zur Synthese der Tieftemperaturmodifikation von  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  wurden stöchiometrische Mengen an MnO und  $\text{V}_2\text{O}_5$  für 2h in einer Kugelmühle bei einer Geschwindigkeit von ~440 rpm gemahlen (Fritsch pulverisette 7). Für die Synthese der Tieftemperaturmodifikation wurde das so erhaltene Pulver zu einer Tablette kompaktiert (Verringerung der Kontaktfläche Gas/Probe sowie Verbesserung der Kornkontakte für die Reaktion) und für 15h unter Argonatmosphäre auf  $800^\circ\text{C}$  geheizt. Die Hochtemperaturphase von  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  wurde durch Heizen der Tieftemperaturphase auf ca.  $950^\circ\text{C}$  unter Argonatmosphäre erhalten. Geringe Verunreinigungen des Schutzgases durch  $\text{O}_2$  /  $\text{H}_2\text{O}$  können durch „Vorstellen“ eines mit MnO-gefüllten Korund-Schiffchens weitgehend entfernt werden.

Die Proben der Zusammensetzung  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  wurden aus stöchiometrischen Mengen  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , MnO und  $\text{V}_2\text{O}_5$ , ebenfalls unter Verwendung der Kugelmühle, hergestellt. Die Proben wurden, in Abhängigkeit des Lithium-Gehaltes, auf  $850^\circ\text{C}$  –  $950^\circ\text{C}$  (hohe Temperaturen für Li-ärmere Proben) unter Verwendung von Platin-Reaktionsgefäßen je 2 mal für 15h geheizt, wobei zwischen den Heizdurchgängen eine erneute Homogenisierung erfolgte. Abermals

führt das „Vorstellen“ eines Schiffchens mit MnO zu einer deutlichen Erhöhung der Reinheit der Syntheseprodukte.

Alternativ kann diese Synthese auch durch Verwenden stöchiometrischer Mengen an  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  und  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  bzw. an  $\text{LiMnVO}_4$  und  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  unter analogen Bedingungen erfolgen (vergleiche hierzu auch Abbildung 104 (a), Seite 191).

„ $\text{Mn}_7\text{V}_2\text{O}_{12}$ “ wurde durch Vermörsern stöchiometrischer Mengen an MnO und  $\text{V}_2\text{O}_5$ , Kompaktieren und zweimaligem Heizen auf  $900^\circ\text{C}$  unter Argon-Atmosphäre und Verwendung von Opfer-MnO in einem vorangestellten Korund-Schiffchen und erneuter Homogenisierung zwischen den Heizvorgängen hergestellt. Die Synthese von  $\text{Mn}_{20}\text{V}_4\text{O}_{32}$  erfolgte unter ähnlichen Bedingungen ( $870^\circ\text{C}$ ) aus stöchiometrischen Mengen an MnO,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

### 5.2.9 Zusammenfassung des Systems $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$

Im Zuge der Untersuchung des Systems  $\text{LiMnVO}_4 - \text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  konnte erstmalig gezeigt, dass orthorhombisches  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  (*Cmca*) per Festkörperreaktion aus den Metalloxiden MnO und  $\text{V}_2\text{O}_5$  hergestellt werden kann. Hierbei wurde weiterhin eine vorher gänzlich unbekannte Hochtemperaturmodifikation von  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  entdeckt, welche sich oberhalb einer Temperatur von  $950^\circ\text{C}$  bildet. Diese Modifikation ist isostrukturell zu  $\text{Co}_{1.5}\text{AsO}_4$  [179] und  $\text{Mg}_{1.5}\text{AsO}_4$  [180] und kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $I\bar{4}2d$ . Der Hauptteil der  $\text{Mn}^{2+}$ -Kationen ( $8/9$ ) liegt in oktaedrischer Koordination vor, wohingegen die restlichen  $\text{Mn}^{2+}$ -Kationen in einer recht ungewöhnlichen [4+4] Koordination vorliegen, welche als Hoard-Dodekaeder bekannt ist [185]. Die dem Hoard-Dodekaeder zugehörige Lage ist nur halbbesetzt und die nur aus Röntgenpulverdaten bestimmte Struktur zeigt deutlich zu hohe Mn-O Abstände in dieser Koordination an. Die gekoppelte Rietveld-Verfeinerung von Neutronen- und Röntgenpulverdaten zeigt jedoch, dass dort, wo ein  $\text{Mn}^{2+}$  sitzt, die koordinierenden Sauerstoffe deutlich näher an das Zentralkation heranrücken als im Falle einer Leerstelle, wobei die verfeinerten Abstände solcher Splitpositionen mit Vorhersagen aus theoretischen Berechnungen sehr gut übereinstimmen. Die Phasenumwandlung zurück in die orthorhombische Tieftemperaturmodifikation ist möglich, jedoch kinetisch gehemmt (vollständig rekonstruktiv, kdP vs. hdP). Weiterhin wurde gezeigt, dass die von Brisi [171] und Clark [170] berichtete Verbindung  $\text{Mn}_4\text{V}_2\text{O}_9$  allem Anschein nach nicht existiert. Stattdessen konnte eine weitere, vorher unbekannte Phase  $\text{Mn}_{20}\text{V}_4\text{O}_{32}$  strukturell charakterisiert werden, welche sich bei Erhöhung des Mangangehaltes im System  $\text{MnO}-\text{V}_2\text{O}_5$  unter Redox-Wechselwirkung von  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{V}^{5+}$  zu  $\text{Mn}^{3+}$  und  $\text{V}^{3+}$  zusätzlich zur Hochtemperaturphase von  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  bildet. Auch dieser Strukturtyp wurde bislang in der Literatur noch nicht beschrieben und es konnte eine monokline und eine trikline Modifikation der Phase identifiziert werden.

### 5 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-VANADATE

Wird  $\text{Mn}^{2+}$  gegen  $2 \text{Li}^+$  in  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  substituiert, wird die Bildung einer Phase der Zusammensetzung  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  in der Hochtemperaturmodifikation von  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  für  $0 < x \leq 0.2$  beobachtet. Die Struktur der tetragonalen Hochtemperaturmodifikation ermöglicht dabei eine solche Substitution, da die  $\text{Mn}^{2+}$ -Lage mit [4+4]-Koordination von Beginn an nur halbbesetzt ist. Der komplette Austausch von  $\text{Mn}^{2+}$  auf dieser Lage gegen  $\text{Li}^+$  würde die Bildung einer Phase  $\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{4/3}\text{VO}_4$  bedingen, wobei die analogen Verbindungen  $\text{Li}_{1/3}\text{Mg}_{4/3}\text{VO}_4$  und  $\text{Na}_{1/3}\text{Mg}_{4/3}\text{VO}_4$  in der Literatur durchaus bekannt sind [181, 183]. Diese wird jedoch nicht beobachtet und stattdessen bildet sich zusätzlich eine weitere Phase in der  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ -Struktur von  $\text{LiMnVO}_4$  (*Cmcm*). Weiterhin bedingt die Substitution eine Verkleinerung des Zellvolumens, wobei die c-Achse ebenfalls kontrahiert, die a-Achse jedoch expandiert. Dieses Verhalten kann durch Betrachten der Ionenradien von  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Li}^+$  sowie durch Analyse der detaillierten koordinativen Umgebung der Hoard-Position verstanden werden. Weiterhin konnte ein Substitutionsmechanismus gemäß  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  für orthorhombisches  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  (*Cmca*) nicht beobachtet werden, was dadurch erklärt werden kann, dass in dieser Struktur zusätzliche kristallographische Lagen besetzt werden müssten.

Für  $0.7 < x \leq 1.0$  kristallisieren die Verbindungen in der orthorhombischen Struktur von  $\text{LiMnVO}_4$  (*Cmcm*). Ausgehend von  $\text{LiMnVO}_4$  ersetzt  $\text{Mn}^{2+}$  zwei  $\text{Li}^+$ -Ionen, wobei zusätzlich eine Leerstelle gebildet wird.

Beim Syntheseversuch für Verbindungen des Typs  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  für  $0.3 \leq x \leq 0.7$  werden zweiphasige Mischungen aus tetragonalem  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$ -Typ und orthorhombischem  $\text{LiMnVO}_4$ -Typ erhalten. Die aus Rietveld-Verfeinerungen erhaltenen Phasenanteile dieser Verbindungen zeigen, dass eine Mischungslücke zwischen den Verbindungen  $\text{Li}_{0.22}\text{Mn}_{1.39}\text{VO}_4$  und  $\text{Li}_{0.72}\text{Mn}_{1.14}\text{VO}_4$  besteht.

### 5.3 Das System $\text{LiCoVO}_4 - \text{Co}_3(\text{VO}_4)_2 (= \text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{VO}_4)$

#### 5.3.1 Über $\text{LiCoVO}_4$ und $\text{LiNiVO}_4$ – Struktur und Eigenschaften

Für eine detaillierte Diskussion der kubischen Spinell-Struktur, in welcher  $\text{LiCoVO}_4$  kristallisiert, verweise ich hier auf Kapitel 5.1.1, Seite 97.

Fey et al. [118] untersuchten die inversen Spinelle  $\text{V}^{\text{T}}(\text{LiCo})^{\text{O}}\text{O}_4$  und  $\text{V}^{\text{T}}(\text{LiNi})^{\text{O}}\text{O}_4$  auf deren Eignung als Batteriepigmente. Diese Materialien sind theoretisch interessante Kathodenmaterialien aufgrund der hohen zu erwartenden Spannung gegen Li von 4.2 / 4.8 V. Jedoch eignen sich diese Systeme als Batteriepigmente nur äußerst schlecht, bedingt durch eine niedrige Reversibilität der Interkalation/Deinterkalation. Die elektrische Leitfähigkeit der Verbindungen ist bei Raumtemperatur gering ( $10^{-8}$ - $10^{-10}$  S/cm) [193]. Auch und insbesondere die ionische Leitfähigkeit der Li-Ionen ist durch die Gemischtbesetzung der Oktaederlücken mit Li und Übergangsmetallkationen schlecht [118]. Dies ist vermutlich dadurch zu verstehen, dass es keine expliziten Kanäle oder Schichten gibt, in denen sich Li-Ionen frei bewegen können und Übergangsmetallkationen (Co/Ni,V) aufgrund deren schlechten Mobilität als „Steine im Weg“ fungieren. Allerdings wurden deutlich höhere elektrische Leitfähigkeiten um fast 4 Größenordnungen von Rissouli et al. für die beiden Materialien gemessen [9].

#### 5.3.2 Die Struktur von $\text{Co}_{1.5}\text{VO}_4$

$\text{Co}_{1.5}\text{VO}_4$  kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem (RG *Cmca*) und ist isotyp zu  $\text{tt-Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  und  $\text{Ni}_{1.5}\text{VO}_4$ . Für eine Diskussion der Struktur darf daher an dieser Stelle auf Kapitel 5.2.2, Seite 120, verwiesen werden.

#### 5.3.3 Über $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$ im Bereich $0.5 \leq x \leq 1$

$\text{LiCoVO}_4$  kann über Festkörperreaktion aus  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{CoO}$  leicht erhalten werden. Alternative Syntheserouten unter Verwendung von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  als Precursor führten zur Bildung merklicher Mengen an Nebenphase. Die Verbindung kristallisiert in der kubischen Spinellstruktur mit Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$ , die verfeinerte Struktur aus eigenen Daten ist in Tabelle 35 angegeben. Die gefundenen M-O-Abstände von 1.71(1) Å für V-O und 2.11(1) Å für (Li/Co)-O sind in guter Übereinstimmung mit den aus den Ionenradien [55] zu erwartenden Werten von 1.735 Å und 2.12 Å. Auffällig ist hier, dass der Ionenradius von  $\text{Co}^{2+}$  mit 0.735 Å annähernd gleich groß ist wie der für  $\text{Li}^+$  (0.74 Å). Dies begünstigt daher vermutlich auch die Bildung einer Phase, die die Gemischtbesetzung der Oktaederlage zulässt, wohingegen für  $\text{LiMnVO}_4$  ( $r(\text{Mn}^{2+}) = 0.82$  Å [55]) die Phase in der  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ -Struktur kristallisiert, in welcher Li und Mn auf unterschiedlichen Lagen vorliegen. Eine kleine Menge an Nebenphase mit einem Reflex bei  $\sim 39^\circ 2\theta$  kann gelegentlich auftreten; diese konnte jedoch nicht identifiziert werden (siehe Verfeinerung in Abbildung 87).

Tabelle 35. Verfeinerte Struktur von  $\text{LiCoVO}_4$ .

Site	Wyckoff-Lage	x	y	z	Atom-sorte	Besetzungs-dichte	B [ $\text{\AA}^2$ ]
V1	8b	$\frac{3}{8}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{3}{8}$	$\text{V}^{5+}$	1	0.98(5)
Li1	16c	0	0	0	$\text{Co}^{2+}$	$\frac{1}{2}$	1.43(4)
Co1	16c	0	0	0	$\text{Li}^+$	$\frac{1}{2}$	1.43(4)
O	32e	0.255(1)	0.255(1)	0.255(1)	$\text{O}^{2-}$	1	1.43(4)

**$Fd\bar{3}m$  (Setting 2),  $a = 8.2804(4)$   $\text{\AA}$**   
 **$R_{\text{wp}} = 0.58\%$   $R_{\text{Bragg}} = 0.36\%$   $\text{GOF} = 1.3$**

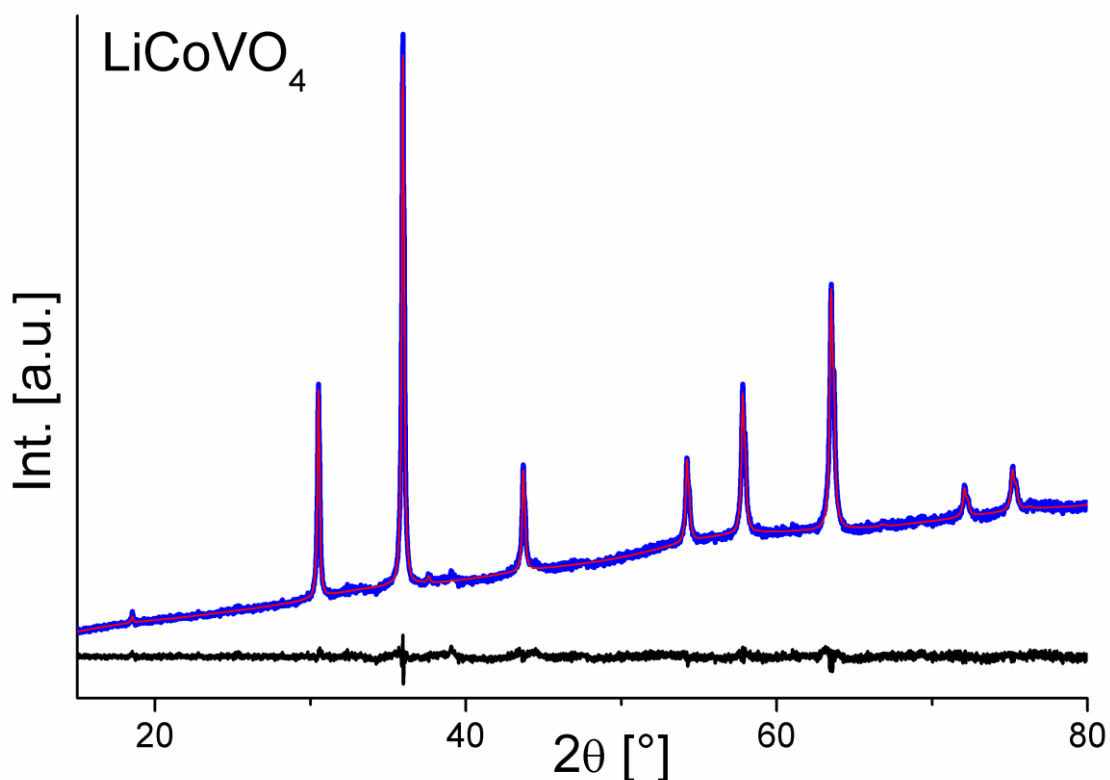


Abbildung 87. Rietveld-Analyse des Produktes der Synthese von  $\text{LiCoVO}_4$ . Messung blau, verfeinerte Kurve rot, Differenzkurve schwarz. Zur besseren Darstellbarkeit wurden gemessene und verfeinerte Kurve um eine lineare Funktion korrigiert. Ein zu einer nicht identifizierten Nebenphase gehöriger Reflex bei  $\sim 39^\circ$  ist weiterhin zu erkennen.

Der Austausch von  $2 \text{Li}^+$  gegen  $\text{Co}^{2+}$  ist dabei in einem weiten Zusammensetzungsbereich von  $0.5 \leq x \leq 1$  ohne Auftreten zusätzlicher Nebenphasen möglich. Die Synthese erfolgte durch Erhitzen von Mischungen entsprechender Zusammensetzung aus  $\text{LiCoVO}_4$  und  $\text{Co}_{1.5}\text{VO}_4$  (für nähere Details zu  $\text{Co}_{1.5}\text{VO}_4$  siehe Kapitel 5.3.4, Seite 178) auf  $850\text{--}870^\circ\text{C}$  unter Argonatmosphäre. Der vormals kubische Spinell  $\text{LiCoVO}_4$  wird durch die zunehmende Substitution von  $\text{Li}^+$  gegen  $\text{Co}^{2+}$  (abnehmendes  $x$ ) deutlich verzerrt (siehe Abbildung 88). Zwar wird für  $x = 0.9 - 0.8$  ein kubisches Produkt erhalten, jedoch kann auch schon in diesen Fällen eine Uneinheitlichkeit der Reflexbreite festgestellt werden. Besonders indikativ hierbei

ist der  $(0\ 0\ 4)_{\text{kub.}}$ -Reflex bei ca.  $44^\circ\ 2\theta$  im Vergleich zu den anderen; er besitzt stets die schmalste Reflexbreite.

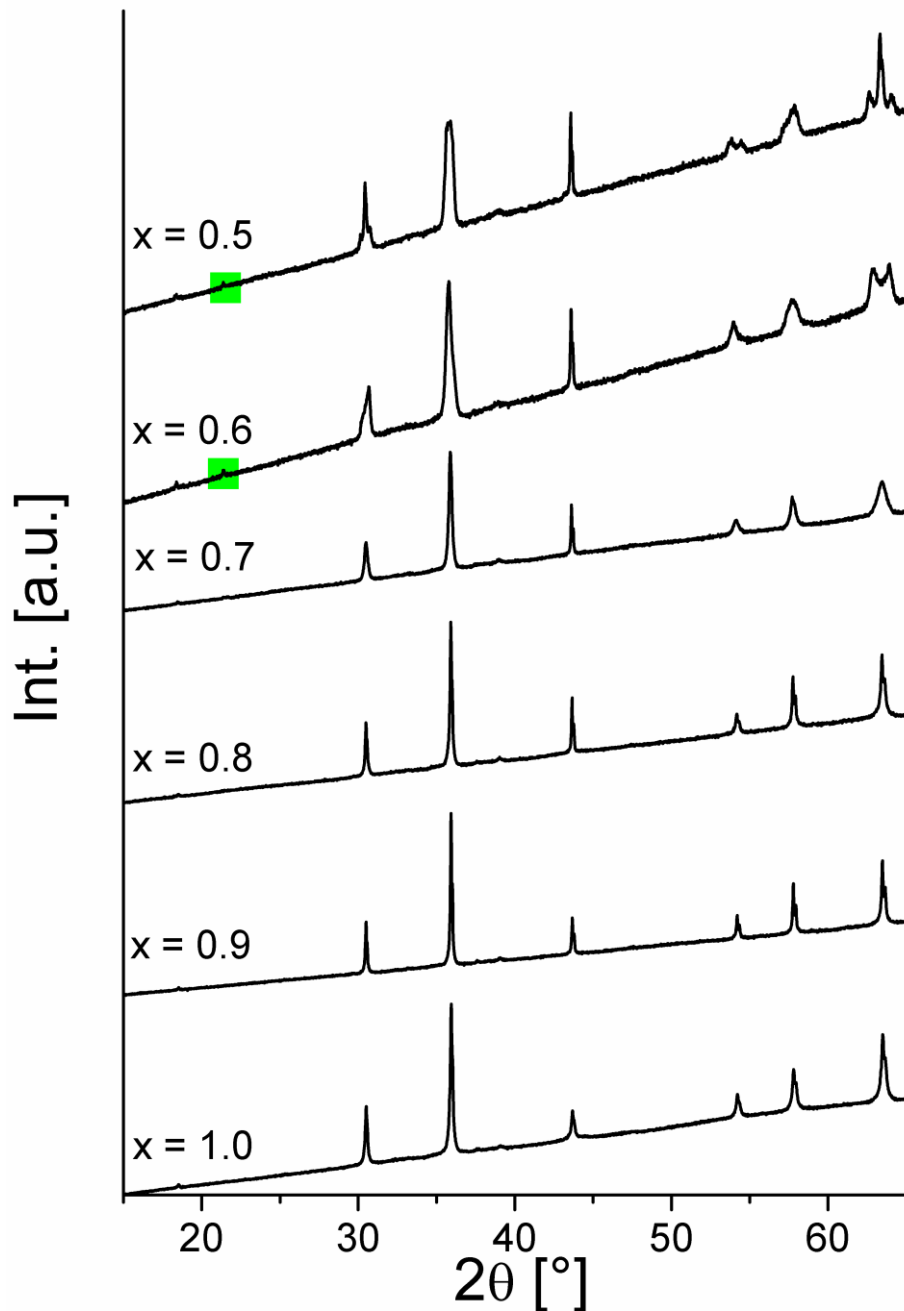


Abbildung 88. Diffraktogramme der Syntheseansätze  $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  für  $0.5 \leq x \leq 1.0$ . Der durch Wegfall der d-Gleitspiegelebene entstehende Überstrukturreflex ist grün unterlegt.

Da sich mit abnehmendem  $x$  die Besetzungsart der Oktaederlücken ändern sollte, liegt erst einmal die Vermutung nahe, dass es im Zuge dieser Dotierung zu einer Ausordnung der Kationen und Leerstellen auf den bisher besetzten Oktaederplätzen kommt. Da (bis auf eine Ausnahme) keine Überstrukturreflexe zu erkennen sind, kann die Art des Symmetrieabbaus auf bestimmte Äste des Stammbaums eingeschränkt werden.

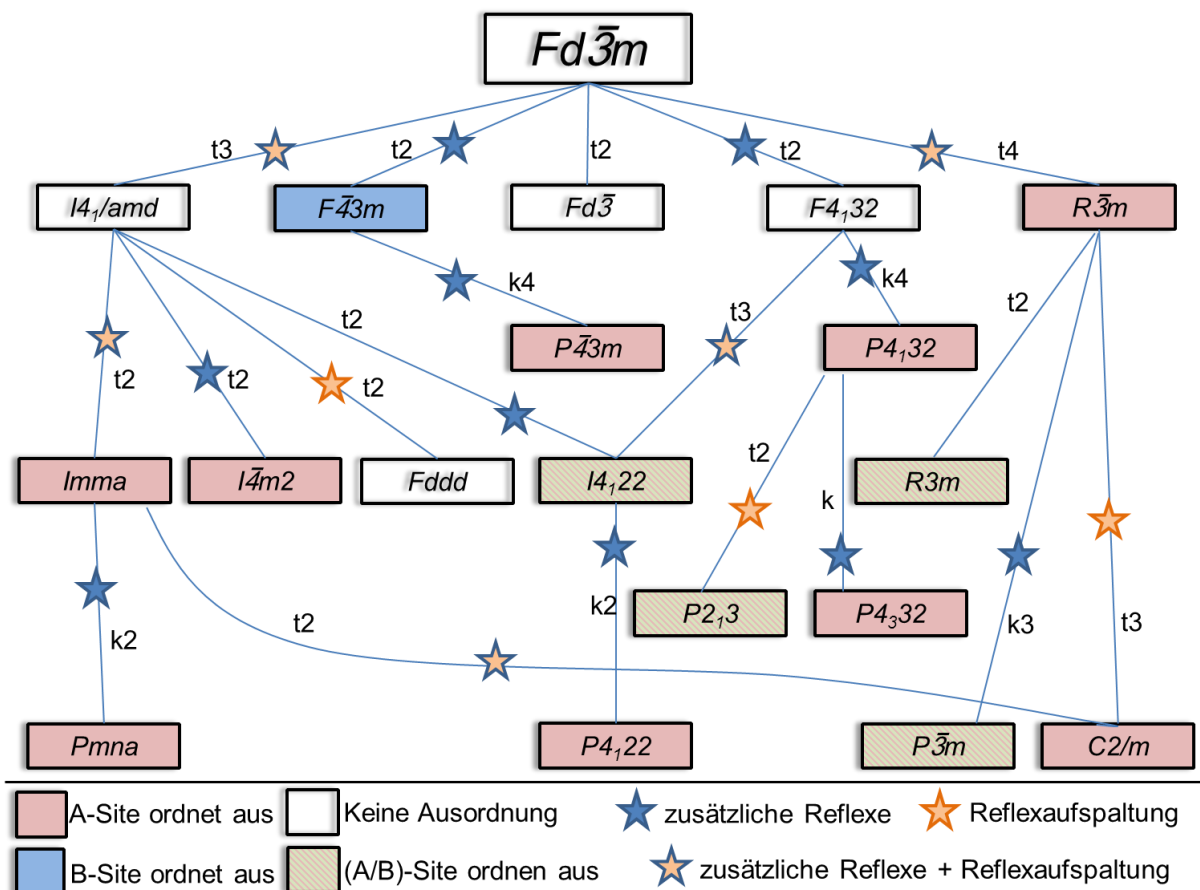


### 5 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-VANADATE

Um die Symmetrieänderung genauer zu verstehen, wird im Folgenden der Symmetriestammbaum des Spinells kurz skizziert. Eine solche Überlegung stellten bereits Ozawa et al. in „Lithium Ion Rechargeable Batteries“ vor [5]. Der in Abbildung 89 gezeigte Stammbaum hält sich dabei im Wesentlichen an deren Vorgaben, wurde jedoch um die Art des Symmetrieabbaus (klassengleich, translationengleich) sowie die Art der zu erwartenden Veränderung des Beugungsmusters ergänzt. Weiterhin fiel bei der Betrachtung des Symmetriestammbaums auf, dass zur Raumgruppe  $C2/m$  über zwei verschiedene Wege gelangt werden kann.

Betrachtet man die in Abbildung 88 gezeigten Diffraktogramme detailliert, so fällt auf, dass die mit den am stärksten aufgespaltenen Reflexen ( $x = 0.5$  und  $0.6$ ) einen zusätzlichen Reflex bei ca.  $21^\circ 2\theta$  zeigen. Dieser entsteht durch das Wegfallen der Gleitspiegelebene  $d$  ausgehend von  $Fd\bar{3}m$ . Es ist auffällig, dass sich die Beugungsbilder für  $x = 0.5 / 0.6$  in ihren Reflexmustern deutlich unterscheiden. Daher kommen für den Symmetrieabbau nicht alle Äste des Stammbaums gleichermaßen in Frage. Insbesondere die von  $Fd\bar{3}m$  direkt ausgehenden translationengleichen Schritte des Symmetrieabbaus mit Index 2 führen zunächst bestenfalls zur Entstehung von zusätzlichen Reflexen, jedoch nicht zur Aufspaltung von Reflexen. Erst der in späteren Schritten stattfindende weitergehende Abbau nach  $I4_122$  und  $P2_13$  erzeugt zusätzliche Reflexaufspaltung, diese passt jedoch nicht zum beobachteten Intensitätsmuster.

Der Symmetrieabbau nach  $R\bar{3}m$  erzeugt eine deutliche Reflexaufspaltung und ermöglicht zusätzlich die Ausordnung von Kationen auf Oktaederplätzen im Verhältnis 3:1, bei gleichzeitigem Wegfall der Gleitspiegelebene  $d$  (Reflex bei  $21^\circ 2\theta$ ). Der Reflex bei  $64^\circ 2\theta$ , welcher als wichtiger Indikatorreflex zur Bestimmung des Symmetrieabbaus dienen kann, spaltet ausgehend von der kubischen Struktur im Intensitäts-Verhältnis 1:1 auf. Mit einem solchen Symmetrieabbau kann das Diffraktogramm von  $x = 0.6$  annähernd verfeinert werden. Für einen weiteren Symmetrieabbau nach  $C2/m$  ergibt sich eine Aufspaltung dieses Reflexes im ungefähren Intensitätsmuster 2:1:1:2. Mit einer solchen Symmetrie lässt sich das Diffraktogramm von  $x = 0.6$  ein wenig besser beschreiben, was daher rührt, dass der Reflex bei  $64^\circ 2\theta$  starke Ausläufer zwischen den beiden Randreflexen besitzt, was ein „flacheres Tal“ dazwischen ergibt, als es für eine einfache 1:1 Aufspaltung zu erwarten wäre. Weiterhin kann mit dieser monoklinen Struktur auch die Anpassung des Beugungsbildes von  $x = 0.5$  erfolgen. Die Aufspaltung der Lagen der Oktaederplätze erfolgt dabei im Verhältnis 2:1:1. Weder in  $R\bar{3}m$  noch in  $C2/m$  sind bislang Spinell-Typ-Verbindungen (laut Ozawa [5] und bestätigt durch eine eigene Datenbanksuche [111, 119]) bekannt.



**Abbildung 89. Symmetrie-Stammbaum der Spinell-Struktur mit Symmetrieabbau entlang ausgewählter Äste. Angelehnt an Abbildung 2.3 in [5].**

Ein alternativer Symmetrieabbau führt über  $I4_1/amd$  nach  $Imma$ . In dieser Raumgruppe ergibt sich ein Reflexmuster mit einem Intensitätsverhältnis von annähernd 1:4:1 für den Reflex bei  $64^\circ 2\theta$ . Mit diesem Muster kann das Beugungsbild von  $x = 0.5$  ebenfalls beschrieben werden (sogar in ähnlicher Güte wie unter Verwendung der monoklinen Struktur, so dass die Verbindung  $Li_{0.5}Co_{1.25}VO_4$  als quasi-orthorhombisch anzusehen ist). Hier kommt es zu einer Aufspaltung der Oktaeder-Lagen im Verhältnis 2:2. Unter Verwendung dieses Intensitätsmusters kann jedoch die Aufspaltung bei  $x = 0.6$  nicht beschrieben werden. In der Raumgruppe  $Imma$  kristallisieren weiterhin  $LiCuVO_4$  und  $Li_zCuVO_4$  ( $z = 0.9, 0.8$ ) sowie eine Tieftemperaturmodifikation von  $Fe_3O_4$  [194]. Es ist jedoch anzumerken, dass von  $Imma$  ausgehend ebenfalls ein Übergang nach  $C2/m$  erfolgen kann (unter zusätzlicher Durchführung einer Nullpunktverschiebung). Die Reihenfolge des Symmetrieabbaus im Verlauf des Austauschs von  $Li^+$  gegen  $Co^{2+}$  ausgehend von  $LiCoVO_4$  spricht jedoch eigentlich gegen eine solche höhere Symmetrie

In Abbildung 90 und Abbildung 91 sind die Verfeinerungen der Diffraktogramme von  $Li_{0.6}Co_{1.20}VO_4$  und  $Li_{0.5}Co_{1.25}VO_4$  unter Verwendung der verzerrten Spinellstruktur mit

## 5 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-VANADATE

Raumgruppe  $C2/m$  gezeigt. Wie bereits oben diskutiert ergeben sich ähnlich gute Anpassungen unter Verwendung der rhomboedrischen ( $R\bar{3}m$ ) Verzerrungsvariante für  $x = 0.6$  bzw. der orthorhombischen ( $Imma$ ) Verzerrungsvariante für  $x = 0.5$ , daher sind die Bragg-Marker dieser Phasen jeweils mit angegeben. Die verfeinerten Strukturen können daher mit qualitativ gleichen Ergebnissen in den höher symmetrischen Raumgruppen beschrieben werden; da die Raumgruppe  $C2/m$  jedoch die beiden Äste des Stammbaums verbindet und zudem auch jeweils geringfügig bessere  $R_{wp}$ -Werte für die Verfeinerung liefert, wurde diese Struktur zur Verfeinerung der Beugungsbilder gewählt. Die Reihenfolge des Symmetrieabbaus im Verlauf des Austauschs von  $Li^+$  gegen  $Co^{2+}$  spricht, wie bereits oben diskutiert ebenso, für die monokline Raumgruppe. Da die Reflexe aufgrund einer schlechten Kristallinität bzw. hoher lokaler Verzerrungen sehr breit sind (bis auf  $(0\ 0\ 4)_{kub.}$ ) und diese Verbreiterung zudem noch reflexabhängig ist, ist eine zuverlässige Unterscheidung der einzelnen Strukturbeschreibungen sehr schwierig. Durch die hohe Fluoreszenz von Co sind weiterhin schwache Überstrukturreflexe nicht bis nur schwer detektierbar. Für eine detailliertere Bestimmung wären Aufnahmen mit schmalen Reflexbreiten zu bevorzugen, die jedoch auch durch längeres Tempern und langsames Abkühlen nicht erreicht werden konnten.

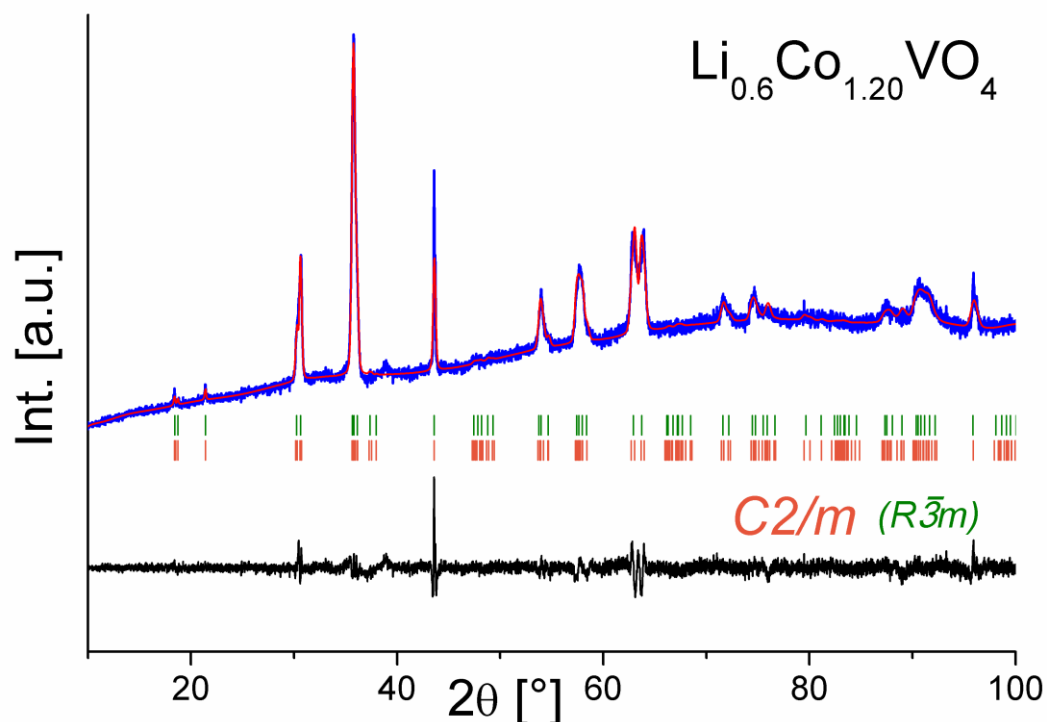


Abbildung 90. Rietveld-Analyse des Diffraktogramms von  $Li_{0.6}Co_{1.20}VO_4$  unter Verwendung einer monoklin verzerrten Variante der Spinell-Struktur (Raumgruppe  $C2/m$ ). Messung blau, verfeinerte Kurve rot, Differenzkurve schwarz. Zur besseren Darstellbarkeit wurden gemessene und verfeinerte Kurve um eine lineare Funktion korrigiert.

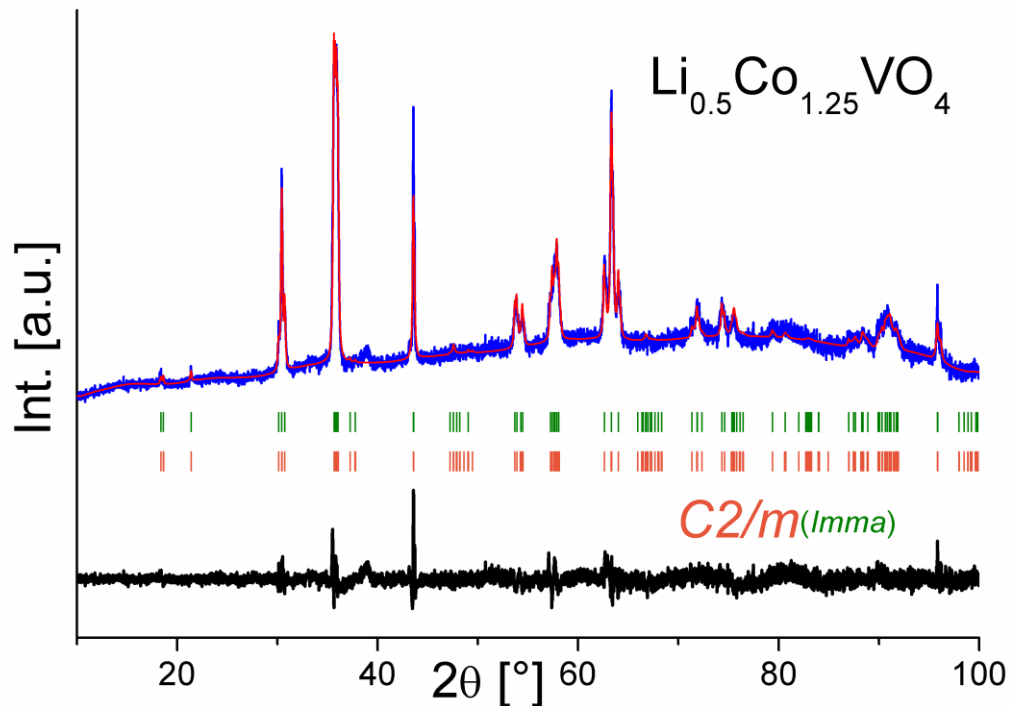


Abbildung 91. Verfeinerung des Diffraktogramms der Verbindung  $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{1.25}\text{VO}_4$  unter Verwendung einer monoklin verzerrten Spinellstruktur in Raumgruppe  $C2/m$ . Es ist zu erkennen, dass die Symmetrie quasi-orthorhombisch zu sein scheint. Messung blau, verfeinerte Kurve rot, Differenzkurve schwarz. Zur besseren Darstellbarkeit wurden gemessene und verfeinerte Kurve um eine lineare Funktion korrigiert.

Die monokline Spinellstruktur kann unter Verwendung folgender metrischen Relationen pseudokubisch aufgestellt werden (siehe auch Abbildung 92):

$$a_{\text{monoklin}} = \sin(180^\circ - \beta_{\text{monoklin}}) * a_{\text{kub}}$$

$$b_{\text{monoklin}} = \sqrt{2} * a_{\text{kub}}$$

$$c_{\text{monoklin}} = \sqrt{2} * a_{\text{kub}}$$

$$\beta_{\text{monoklin}} = \arccos\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)$$

Die orthorhombische Zelle (RG  $Imma$ ) kann als „einfache“  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$  Überzelle von der kubischen Zelle abgeleitet werden.

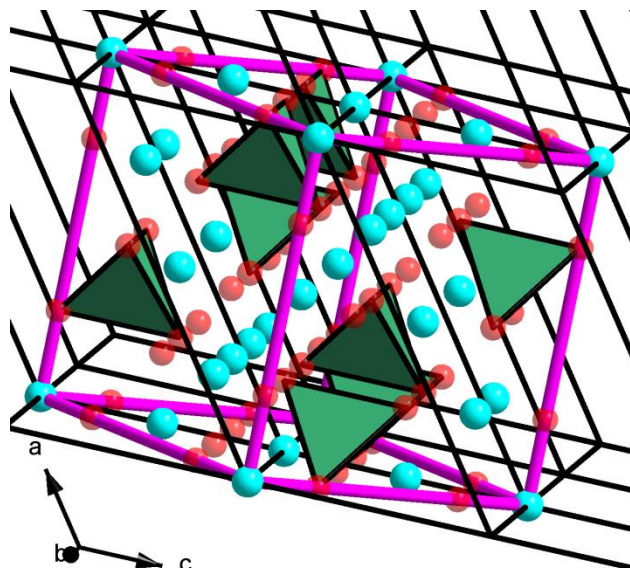
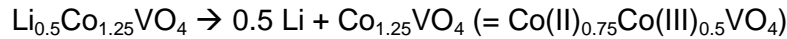


Abbildung 92. Geometrische Relation der kubischen Spinellstruktur (violett,  $Fd\bar{3}m$ ) zur monoklinen Elementarzelle (schwarz,  $C2/m$ ).

Auch die in Tabelle 36 und Tabelle 37 angegebenen Ergebnisse der Strukturverfeinerungen zu den Produkten  $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  ( $x = 0.5, 0.6$ ) zeigen, dass eine teilweise Ausordnung der Kobalt-Ionen auf den verschiedenen Oktaederplätzen erfolgt. Da eine Unterscheidung zwischen  $\text{Li}^+$  und Leerstelle praktisch nicht möglich ist und die Bilanzierung der Ladung und Verteilung der Li-Ionen auf die verschiedenen Lagen rein willkürlich erfolgen würde, wurde Li für die Verfeinerung nicht in Betracht gezogen. Auch aus M-O-Abständen können diese beiden Ionensorten nicht unterschieden werden, da ihre Ionenradien sehr ähnlich sind [55]. Ozawa et al. [5] legten dar, dass eine Oktaederplatz-Ausordnung von Übergangsmetallen in normalen Spinellen  $\text{Li}^+(\text{M}, \text{M}')\text{O}_4$  interessante Materialeigenschaften bedingen könnte. Möglicherweise kann eine solche Ausordnung aber auch für inverse Spinelle sehr interessante Eigenschaften bedingen. Die in Abbildung 93 gezeigte verfeinerte Struktur von  $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{1.25}\text{VO}_4$  verdeutlicht, dass eine solche Ausordnung (so sie denn vollständig abläuft) zum Entstehen von Kanälen in der Struktur führt, was möglicherweise eine gute ionische Leitfähigkeit der Verbindung bedingen würde. Die Position 2c besitzt eine deutlich niedrigere Besetzung mit Co als die Positionen 2a und 4e. Es lässt sich vermuten, wenn auch nicht ohne Neutronenpulverdaten experimentell belegen, dass auf dieser Position verstärkt die  $\text{Li}^+$  Ionen zu finden sind. Der Abstand zwischen 2 Ionen auf 2c beträgt ungefähr  $5.9 \text{ \AA}$ , was bedeutet, dass ein zusätzlicher leerer Oktaederplatz in einem solchen Ionenleitungsprozess durchwandert werden müsste. Daher könnte eine Ausordnung von Li und Co in Materialien mit  $x \neq 1$  Probleme mindern, die bei der Nutzung von  $\text{LiCoVO}_4$  als Kathodenmaterial bislang bestehen: Insbesondere die ungeordnete Gemischtbesetzung der Oktaederlage durch Li und M wird von Goodenough in [195] als nachteilig für die ionische Leitfähigkeit der Spinell-Materialien  $\text{LiCoVO}_4$  und  $\text{LiNiVO}_4$  beschrieben. Im gleichen Zuge muss an dieser Stelle

jedoch angemerkt werden, dass mit abnehmendem  $x$  (zunehmendem Co-Gehalt) die theoretische Kapazität des Materials sinkt, was erst einmal einen gewissen Nachteil gegenüber der stöchiometrischen Verbindung  $\text{LiCoVO}_4$  bedeuten würde. Die theoretisch mögliche Deinterkalationsreaktion für z. B.  $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{1.25}\text{VO}_4$  würde dann



lauten. Da das „Aristo-Material“  $\text{LiCoVO}_4$  aber ohnehin nur auf einen Bruchteil seiner theoretischen Kapazität reversibel delithiiert werden kann [196], würde sich eine Substitution in  $\text{LiCoVO}_4$  gemäß  $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  vermutlich nicht allzu nachteilig auf die Kapazität pro Vanadat-Einheit auswirken.

Eine zusätzliche Einlagerung von Li in z. B.  $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{1.25}\text{VO}_4$  gemäß  $\text{Li}_{0.5+d}\text{Co}_{1.25}\text{VO}_4$  würde das Entstehen von  $\text{V}^{4+}$  bedingen, und da sich die Vanadium-Spezies auf einer Tetraeder-Position befindet, bedingt dies oftmals eine hohe Instabilität des lithiierten Materials (wie z. B. Hayashibara et al. für die Lithiierung von  $\text{FeVO}_4$  zeigen konnten [128], siehe auch Kapitel 5.1, Seite 97). Auch die Lithiierung des Spinells  $\text{LiNiVO}_4$  zu  $\text{Li}_{1+d}\text{NiVO}_4$ , welche die Substanz zu einem möglichen Anodenmaterial machen würde, ist weitgehend irreversibel [118].

Tabelle 36. Verfeinerte Struktur von  $\text{Li}_{0.6}\text{Co}_{1.20}\text{VO}_4$  (Raumgruppe  $C2/m$ ).

Site	Wyckoff-Lage	x	y	z	Atom-sorte	Besetzungs-dichte	B [ $\text{\AA}^2$ ]
O1	4i	0.25(1)	0	0.77(2)	$\text{O}^{2-}$	1	0.65(4)
O2	4i	0.261(8)	0	0.28(1)	$\text{O}^{2-}$	1	0.65(4)
O3	8j	0.504(6)	0.25(1)	0.26(1)	$\text{O}^{2-}$	1	0.65(4)
V1	4i	0.376(4)	0	0.618(6)	$\text{V}^{+5}$	1	0.65(4)
Co1	2a	0	0	0	$\text{Co}^{2+}$	0.55(4)	0.65(4)
Co2	2c	0	0	$1/2$	$\text{Co}^{2+}$	0.32(2)	0.65(4)
Co3	4e	$1/4$	$1/4$	0	$\text{Co}^{2+}$	0.73(4)	0.65(4)

$a = 10.191(3) \text{ \AA}$     $b = 5.921(2) \text{ \AA}$     $c = 5.818(2) \text{ \AA}$     $\beta = 125.50(2)^\circ$   
 $R_{\text{wp}} = 0.76 \%$     $R_{\text{Bragg}} = 0.39 \%$     $\text{GOF} = 1.50$   
 Verfeinerte Zusammensetzung =  $\text{Li}_{0.76}\text{Co}_{1.12}\text{VO}_4$

Tabelle 37. Verfeinerte Struktur von  $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{1.25}\text{VO}_4$  (Raumgruppe  $C2/m$ ).

Site	Wyckoff-Lage	x	y	z	Atom-sorte	Besetzungs-dichte	B [ $\text{\AA}^2$ ]
O1	4i	0.256(1)	0	0.770(2)	$\text{O}^{2-}$	1	1.1(3)
O2	4i	0.284(8)	0	0.285(1)	$\text{O}^{2-}$	1	1.1(3)
O3	8j	0.507(6)	0.254(1)	0.262(1)	$\text{O}^{2-}$	1	1.1(3)
V1	4i	0.376(4)	0	0.628(6)	$\text{V}^{+5}$	1	1.1(3)
Co1	2a	0	0	0	$\text{Co}^{2+}$	0.69(6)	1.1(3)
Co2	2c	0	0	$\frac{1}{2}$	$\text{Co}^{2+}$	0.32(4)	1.1(3)
Co3	4e	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0	$\text{Co}^{2+}$	0.70(2)	1.1(3)

$a = 10.140(1) \text{ \AA}$     $b = 5.9301(8) \text{ \AA}$     $c = 5.813(1) \text{ \AA}$     $\beta = 125.06(1)^\circ$   
 $R_{\text{wp}} = 0.72 \%$     $R_{\text{Bragg}} = 0.44 \%$     $\text{GOF} = 1.46$   
 Verfeinerte Zusammensetzung =  $\text{Li}_{0.60}\text{Co}_{1.20}\text{VO}_4$

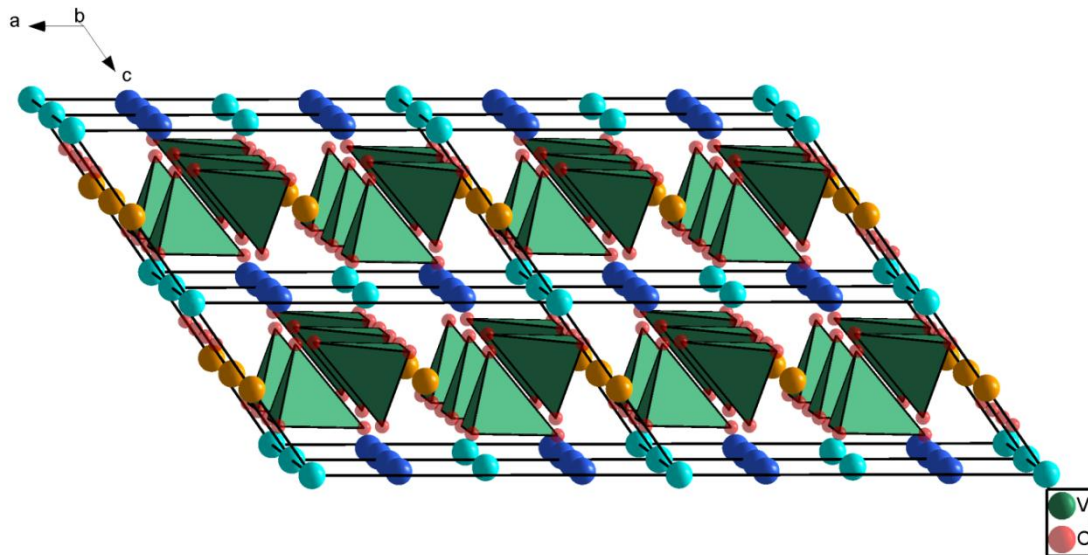


Abbildung 93. Verfeinerte Struktur von  $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{1.25}\text{VO}_4$ . Die oktaedrisch koordinierten Lagen für Li/Co sind unterschiedlich gefärbt: 2a hellblau (~ 70% besetzt durch Co), 4e dunkelblau (~ 70% besetzt durch Co) sowie 2c orange (~ 30% besetzt durch Co).

Betrachtet man die verfeinerten Metall-Sauerstoff-Abstände (welche aufgrund der starken Reflexverbreiterung und –überlagerung relativ hohe Standardabweichungen besitzen und daher auch nicht überinterpretiert werden sollten) in Tabelle 38, so fällt auf, dass sich für die Oktaeder-Verzerrung kein eindeutiges Bild ergibt. Lediglich für Co1 wird sowohl für  $x = 0.6$  als auch für  $x = 0.5$  ein gestrecktes Oktaeder beobachtet, dessen Besetzung durch Co in dieser Reihenfolge auch deutlich nach oben geht. Die weniger stark besetzte Oktaederposition Co2 zeigt verkürzte M-O-Abstände an (für  $x = 0.5$  wurde jedoch ein gestrecktes und für  $x = 0.6$  ein nahezu regelmäßiges, geringfügig gestauchtes, Oktaeder beobachtet). Die Position Co2 wird dabei mit sinkendem  $x$  in  $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  durch Co immer weniger stark besetzt. Der mittlere Abstand um Co3 bleibt nahezu unverändert durch den



Dotierungsprozess; auch diese Position besitzt eine deutliche erhöhte Besetzung gegenüber Co<sub>2</sub>. Ausgehend von einer high-spin-Konfiguration für Co<sup>2+</sup>, welches ein d<sup>7</sup>-System ist, sollte sich für diesen Fall höchstens eine schwache Jahn-Teller-Verzerrung ergeben (die Entartung liegt in den energetisch niedriger liegenden t<sub>2g</sub>-Orbitalen, so dass durch eine Verzerrung nur geringfügige Ligandenfeldstabilisierung hinzuzugewinnen ist). Dies könnte möglicherweise die Ausordnung der Co<sup>2+</sup>-Kationen auf den Oktaeder-Lagen ebenfalls begünstigen.

**Tabelle 38. Metall-Sauerstoff-Abstände für Li<sub>0,6</sub>Co<sub>1,20</sub>VO<sub>4</sub> sowie Li<sub>0,5</sub>Co<sub>1,25</sub>VO<sub>4</sub> (alle Werte in Å).**

	O1		O2		O3		Mittelwert	
x in Li <sub>x</sub> Co <sub>1.5-x/2</sub> VO <sub>4</sub>	0.6	0.5	0.6	0.5	0.6	0.5	0.6	0.5
<b>V1</b>	1x 1.95(4)	1x 1.81(8)	1x 1.59(4)	1x 1.65(8)	2x 1.76(4)	2x 1.79(4)	1.77	1.76
<b>Co1</b>	-	-	2x 2.17(4)	2x 2.36(8)	4x 2.11(8)	4x 2.08(8)	2.13	2.17
<b>Co2</b>	2x 2.07(8)	2x 2.13(8)	-	-	4x 2.09(8)	4x 2.04(8)	2.08	2.05
<b>Co3</b>	2x 1.99(8)	2x 2.02(8)	2x 2.16(4)	2x 2.10(8)	2x 2.11(4)	2x 2.14(4)	2.09	2.09

Für höhere Werte von x wird die Diskussion von unterschiedlichen Abständen immer schwieriger, da dort die Reflexe immer stärker überlagern (ebenso im kubischen Fall). In Tabelle 39 sind die verfeinerten Gitterparameter der Phasen Li<sub>x</sub>Co<sub>1.5-x/2</sub>VO<sub>4</sub> für x = 1.0 – 0.5 zusammengetragen. Abbildung 94 zeigt das zu x = 1 in Relation gesetzte Volumen pro Li<sub>x</sub>Co<sub>1.5-x/2</sub>VO<sub>4</sub>-Einheit (die Volumina für Co<sub>1.5</sub>VO<sub>4</sub> werden erst in Kapitel 5.3.4 betrachtet). Es ist zu erkennen, dass mit abnehmendem x das Volumen geringfügig zunimmt. Die Erklärung der Volumenzunahme kann, da die Ionenradien von Co<sup>2+</sup> und Li<sup>+</sup> mit 0.735 und 0.74 Å [55] sehr ähnlich sind, nicht über die Diskussion der Ionenradien erfolgen. Es muss jedoch in Betracht gezogen werden, dass es in dem 3-dimensionalen Netzwerk aus Co-Oktaedern durch Ersetzung von 2 Li<sup>+</sup> gegen 1 Co<sup>2+</sup> zur Vermehrung der Verknüpfung von Co-Oktaedern kommt. Da die Ladungen der Kationen in die Coulomb-Energie im Quadrat eingehen ist somit ersichtlich, dass ein einer linearen Gleichung folgender Austausch von Ionen nicht zwingend eine lineare Änderung gemäß den Ionenradien ergeben muss, wenn Ladungseffekte hinzukommen. Hierauf kann auch durch einen Vergleich mit dem System LiNiVO<sub>4</sub> – Ni<sub>1,5</sub>VO<sub>4</sub> geschlossen werden (siehe 5.4.2, Seite 182). Zusätzlich kommt es durch die strukturelle Verzerrung zu einer stärkeren Abweichung von der kubisch dichtesten Packung.



## 5 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-VANADATE

Weiterhin fällt auf, dass sich die Gitterparameter der einzelnen monoklinen Phasen teilweise uneinheitlich verändern, was damit zu erklären ist, dass sich die Art der Verzerrung für  $x = 0.7$  bis  $0.5$  deutlich ändert (pseudo-rhomboedrisch  $\rightarrow$  pseudo orthorhombisch). Die b- und c-Achse verzerren sich in unterschiedliche Richtungen vom pseudokubischen Mittelwert  $a_{\text{ps.kub.}}$ , welcher sich als  $\sqrt[3]{V_{FE}} \cdot 2$  ergibt. Die a-Achse, welche zur Berechnung des pseudokubischen Wertes mit dem Winkel der monoklinen Zelle in Verbindung gebracht werden muss, zeigt hingegen nur eine äußerst geringe Abweichung vom pseudokubischen Mittelwert.

**Tabelle 39. Verfeinerte Gitterparameter und Umrechnung auf ps.kub. Längen. Der pseudokubische Mittelwert  $a_{\text{ps.kub.}}$  wurde als  $\sqrt[3]{V_{FE}} \cdot 2$  berechnet.**

<b>x in</b> <b>Li<sub>x</sub>Co<sub>1.5-x/2</sub>VO<sub>4</sub></b>	<b>Raumgruppe</b>	<b>a [Å]</b>	<b>b [Å]</b>	<b>c [Å]</b>	<b>β [°]</b>	<b>a<sub>ps.kub.</sub> [Å]</b>
<b>1.0</b>	<i>Fd<math>\bar{3}m</math></i>	8.2804(4)	-	-	-	8.2804
<b>0.9</b>	<i>Fd<math>\bar{3}m</math></i>	8.2826(3)	-	-	-	8.2826
<b>0.8</b>	<i>Fd<math>\bar{3}m</math></i>	8.2874(4)	-	-	-	8.2874
<b>0.7</b>	<i>C2/m</i>	10.159(1)	5.886(1)	5.843(1)	125.29(1)	8.2939
	<i>ps.kub. Länge</i>	8.292	8.324	8.263	-	
<b>0.6</b>	<i>C2/m</i>	10.191(3)	5.921(2)	5.818(2)	125.50(2)	8.2992
	<i>ps.kub. Länge</i>	8.297	8.374	8.227	-	
<b>0.5</b>	<i>C2/m</i>	10.140(1)	5.9301(8)	5.813(1)	125.06(1)	8.3029
	<i>ps.kub. Länge</i>	8.300	8.386	8.221	-	

Die geringe Aufspaltung / geringe Verbreiterung der Reflexgruppe, welche durch Aufspaltung des  $(4\ 0\ 0)_{\text{kub.}}$  Reflexes in einen  $(4\ 0\ 0)_{\text{monoklin}}$  und einen  $(2\ -2\ -2)_{\text{monoklin}}$  Reflex entsteht, wird anscheinend, betrachtet man die pseudokubischen Längen in Tabelle 39, dadurch erklärt, dass sich die Reflexverschiebungen in a- und c-Richtung weitgehend gegenseitig kompensieren. Die zusätzliche zu geringe Reflexbreite kann jedoch durch Betrachtungen zur Metrik allein nicht erklärt werden.

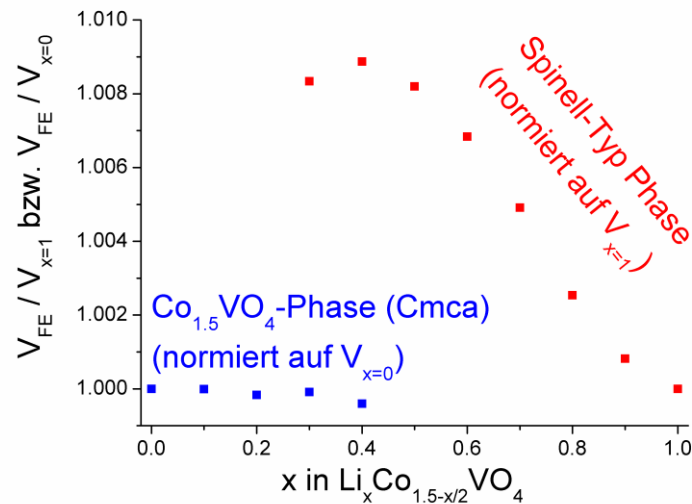


Abbildung 94. Auf  $x = 1$  (bzw. 0) normiertes Volumen pro  $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$ -Einheit  $V_{\text{FE}}$  in Abhängigkeit von  $x$ .

### 5.3.4 Über $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$ im Bereich $0 \leq x \leq 0.4$

$\text{Co}_{1.5}\text{VO}_4$  kann aus  $\text{CoO}$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  unter Argon-Atmosphäre phasenrein hergestellt werden. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Cmca* und ist isostrukturell zur Tieftemperaturmodifikation von  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  sowie zu  $\text{Ni}_{1.5}\text{VO}_4$ . Für eine detaillierte Diskussion der Struktur sei hier auf Kapitel 5.2.2, Seite 120, verwiesen. Die Rietveld-Analyse des Diffraktogramms der Verbindung ist in Abbildung 95 dargestellt.

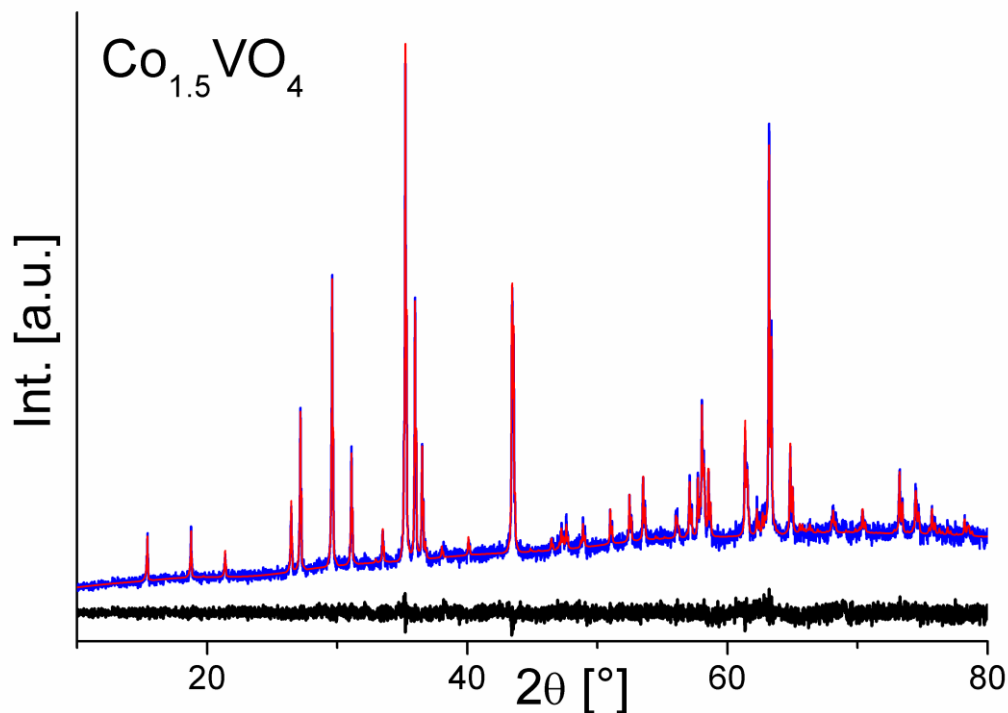


Abbildung 95. Rietveld-Analyse des Diffraktogramms der Verbindung  $\text{Co}_{1.5}\text{VO}_4$ . Gemessene Kurve blau, verfeinerte Kurve rot, Differenzkurve schwarz. Zur besseren Darstellbarkeit wurden gemessene und verfeinerte Kurve um eine lineare Funktion korrigiert.

## 5 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-VANADATE

Untersucht man das System  $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  im Zusammensetzungsbereich für  $x$  von 0.1 bis 0.4, so finden sich dort zweiphasige Gemische aus  $\text{Co}_{1.5}\text{VO}_4$  und einer Phase, die  $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{1.25}\text{VO}_4$  sehr ähnelt (Abbildung 96). Zur Verfeinerung dieser Gemische wurden die Strukturmodelle von  $\text{Co}_{1.5}\text{VO}_4$  ( $Cmca$ ) und  $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{1.25}\text{VO}_4$  ( $C2/m$ ) verwendet, die Gitterparameter wurden für  $\text{Co}_{1.5}\text{VO}_4$  für alle  $x$  sowie für  $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{1.25}\text{VO}_4$  für  $x = 0.3$  und  $0.4$  verfeinert. Betrachtet man sich die verfeinerten Zellvolumina (siehe Abbildung 94, Seite 178), so ist zu erkennen, dass das Volumen der „ $\text{Co}_{1.5}\text{VO}_4$ -Phase“ nur um  $1/10$ -tel Promille des Volumens von  $\text{Co}_{1.5}\text{VO}_4$  streut, was ca. der Standardabweichung der Verfeinerung entspricht. Demnach kann für die Verbindung keine nennenswerte Dotierbarkeit mit Li erkannt werden. Dies wurde auch schon für die isostrukturelle Tieftemperaturmodifikation von  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  beobachtet und wurde in diesem Fall damit erklärt, dass zusätzliche kristallographische Lagen für einen solchen Austausch von  $1 \text{ M}^{2+}$  gegen  $2 \text{ Li}^+$  besetzt werden müssten, was sich vermutlich auf die Madelung-Energie ungünstig auswirkt. Dieses Ergebnis der Nicht-Dotierbarkeit von  $\text{Co}_{1.5}\text{VO}_4$  mit Li wird auch durch Auftragung der verfeinerten Phasenanteile (Abbildung 97) bestätigt. Auch für die Spinell-Typ-Phase ist das verfeinerte Volumen annähernd konstant; die verfeinerten Phasenanteile lassen eine Dotierbarkeitsgrenze für  $\text{LiCoVO}_4$  nahe  $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{1.25}\text{VO}_4$  vermuten ( $x \sim 0.51$ ).

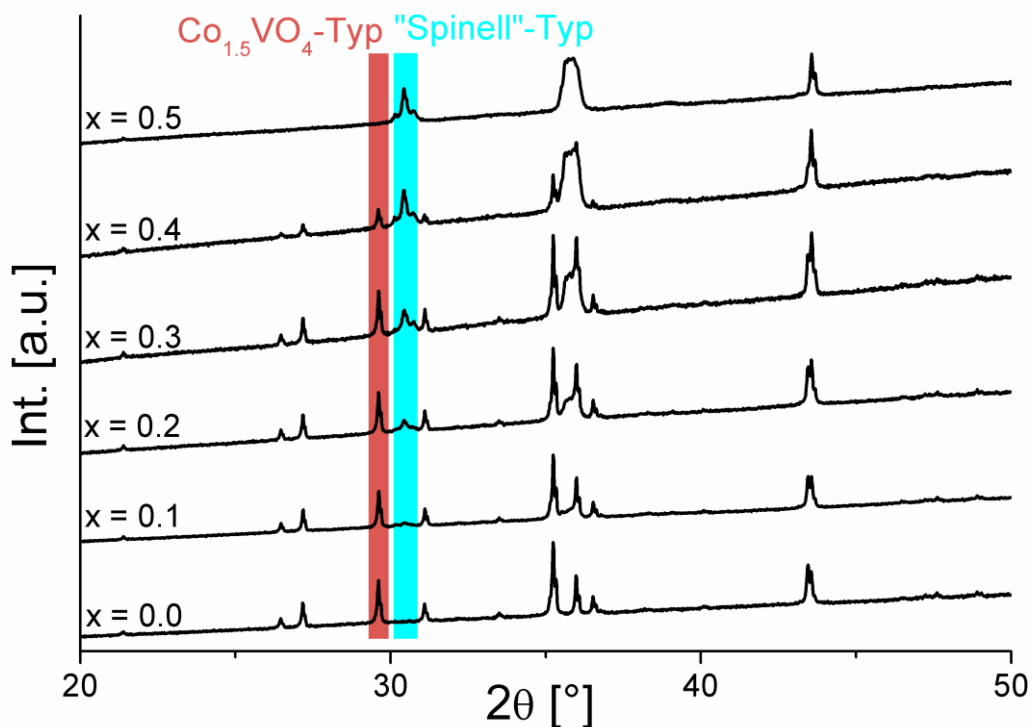


Abbildung 96. Diffraktogramme der Zusammensetzung  $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  im Bereich ( $0 \leq x \leq 0.5$ ). Indikatorreflexe der  $\text{Co}_{1.5}\text{VO}_4$ -Typ- sowie der Spinell-Typ-Phase sind farbig unterlegt.

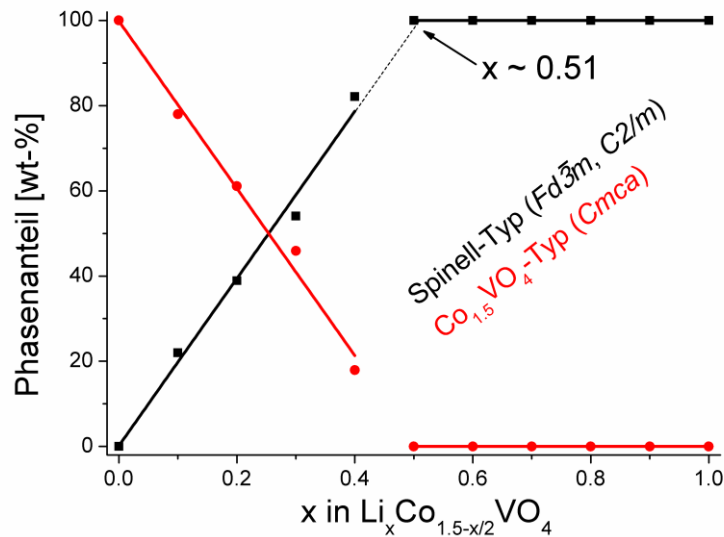


Abbildung 97. Verfeinerte Phasenanteile der orthorhombischen  $\text{Co}_{1.5}\text{VO}_4$ -Typ-Phase sowie der  $\text{LiCoVO}_4$  ähnlichen Spinell-Typ-Phase im System  $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$ .

### 5.3.5 Synthese der Verbindungen des Systems $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$

$\text{Co}_{1.5}\text{VO}_4$  und  $\text{LiCoVO}_4$  wurden unter Verwendung stöchiometrischer Mengen an  $\text{CoO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  hergestellt. Die Edukte wurden mit ca. 440 rpm kugelmahlen (Fritsch pulverisette 7), und 2x für 20h unter Ar-Atmosphäre auf  $850^\circ\text{C}$  geheizt, wobei erneute Homogenisierung zwischen den Heizperioden erfolgte. Im Gegensatz zu den Mn-analogen Verbindungen sind die Co-Verbindungen deutlich unempfindlicher gegenüber Oxidation, so dass auch auf die Verwendung von Opfer  $\text{MnO}$  gegebenenfalls verzichtet werden kann. Bei Durchführen der Reaktion unter Luft konnten jedoch geringe Mengen Verunreinigungen an  $\text{Co}_3\text{O}_4$  festgestellt werden.

Die Synthese der Verbindungen  $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  erfolgte aus stöchiometrischen Mischungen aus  $\text{Co}_{1.5}\text{VO}_4$  und  $\text{LiCoVO}_4$ . Diese wurden handvermahlen und zu einer Tablette kompaktiert und zweimal bei  $850^\circ\text{C}$  unter Ar-Atmosphäre für 15h und 40h geheizt, wobei zwischen den Heizdurchgängen ein erneutes Vermahlen und Kompaktieren erfolgte.

$\text{CoO}$  wurde durch Heizen von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  auf  $1250^\circ\text{C}$  für 12h unter Vakuum erhalten.

### 5.3.6 Zusammenfassung des Systems $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$

In  $\text{LiCoVO}_4$ , welches als inverser Spinell  $V^{\text{T}}(\text{LiCo})^{\text{O}}\text{O}_4$  kristallisiert, können die oktaedrisch koordinierten Li-Kationen gegen entsprechende Ladungsäquivalente an  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen bis hin zu einer Zusammensetzung  $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{1.25}\text{VO}_4$  substituiert werden. Im Zuge dieser Substitution kommt es zu einer Verzerrung der Struktur, welche sich für  $x = 0.6$  und  $0.5$  in der Raumgruppe  $C2/m$  beschreiben lässt, jedoch vom Reflexmuster auch in den höher symmetrischen Raumgruppen  $R\bar{3}m$  (für  $x = 0.6$ ) und  $Im\bar{m}a$  (für  $x = 0.5$ ) beschrieben werden

*5 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-VANADATE*

kann. Diese Raumgruppen befinden sich auf unterschiedlichen Ästen eines Symmetriestammbaums und können über die niedersymmetrische Raumgruppe  $C2/m$  miteinander in Relation gebracht werden, die aufgrund des Verlaufs der beobachteten Reflexaufspaltung mit der Menge an durch  $\text{Co}^{2+}$  ersetzten  $\text{Li}^+$ -Kationen die Symmetrie der Verbindungen vermutlich am richtigsten beschreibt. Die Erniedrigung der Symmetrie wird dabei durch eine Ausordnung der  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen auf verschiedenen Oktaederplätzen verursacht und das Volumen der Elementarzelle nimmt mit abnehmendem  $x$  (vermutlich aufgrund zunehmender Coulomb-Repulsion der  $\text{Co}^{2+}$ -Kationen) zu. Eine solche Ausordnung könnte, besonders dann wenn sie vollständig ablief, zu einer Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit durch Entstehen von Kanalstrukturen führen; außerdem ist ein solcher rhomboedrischer bzw. monokliner Verzerrungstyp bislang für Spinell-Typ-Verbindungen unbekannt [5].

Bei höheren Substitutionsgraden ( $x \leq 0.4$ ) taucht  $\text{Co}_{1.5}\text{VO}_4$  als zusätzliche Nebenphase im Diffraktogramm auf. Diese besitzt, im Gegensatz zu  $\text{ht-Mn}_{1.5}\text{VO}_4$ , in welchem  $\text{Mn}^{2+}$  gegen  $\text{Li}^+$  substituiert werden kann, keine erkennbare Li-Aufnahme in Richtung zu  $\text{LiCoVO}_4$ . Aus den verfeinerten Phasenanteilen kann die Mischungslücke zwischen  $\text{LiCoVO}_4$  und  $\text{Co}_{1.5}\text{VO}_4$  ( $= \text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$ ) zu  $0 < x \leq 0.51$  bestimmt werden.

## 5.4 Das System $\text{LiNiVO}_4 - \text{Ni}_3(\text{VO}_4)_2 (= \text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{VO}_4)$

### 5.4.1 $\text{LiNiVO}_4$ und $\text{Ni}_{1.5}\text{VO}_4$ – Struktur und Eigenschaften

Für eine detaillierte Diskussion der Strukturen von  $\text{LiNiVO}_4$  (Spinell-Struktur) und  $\text{Ni}_{1.5}\text{VO}_4$  (isostrukturell zu  $\text{Co}_{1.5}\text{VO}_4$  und der Tieftemperaturmodifikation von  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$ ) sei hier auf Kapitel 5.1.1, Seite 97, sowie Kapitel 5.2.2, Seite 120, verwiesen. Eigenschaften von  $\text{LiNiVO}_4$  wurden bereits in Kapitel 5.3.1, Seite 166, im Vergleich mit  $\text{LiCoVO}_4$  beschrieben.

Erste und einzige Hinweise in der Literatur auf die Existenz von Verbindungen im System  $\text{LiNiVO}_4 - \text{Ni}_{1.5}\text{VO}_4$  finden sich in einem Artikel von Chang et al. aus dem Jahre 1988 [122]. Eine nähere Charakterisierung erfolgte nicht, lediglich die Randphasen wurden bezüglich ihrer Gitterparameter beschrieben. Bemerkenswerterweise lässt sich laut Chang et al. [122]  $\text{NiO}$  in Lithiummetavanadat  $\text{LiVO}_3$  bis zu einer Zusammensetzung von  $\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{0.125}\text{VO}_3$  eindotieren.

### 5.4.2 Über $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$ im Bereich $0.6 \leq x \leq 1$

Die Synthese von  $\text{LiNiVO}_4$  gelingt leicht an Luft. Im Gegensatz zu den anderen Übergangsmetallen Mn, Fe und Co ist die dritte Ionisierungsenergie sehr hoch, so dass eine Oxidation nicht erfolgt.  $\text{LiNiVO}_4$  kristallisiert in der kubischen Spinellstruktur mit Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$ . Im Gegensatz zu  $\text{LiCoVO}_4$  besitzt das Diffraktogramm der Verbindung deutlich schärfere Reflexe (siehe Rietveld-Verfeinerung in Abbildung 98). Es besteht ein erkennbarer Fehler in den gefitteten Reflexintensitäten, welcher auch durch Freigabe der Besetzungsdichten von Vanadium auf der Tetraeder-Lage oder Verfeinerung des Li/Ni-Verhältnisses auf der Oktaederposition nicht korrigiert werden kann. Der Fehler macht die Verfeinerung bei weitem nicht wirklich schlecht, so dass die erhaltenen Ergebnisse durchaus interpretierbar bleiben. Alle anderen Produkte im Zusammensetzungsbereich  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  mit  $0.6 \leq x < 1$  kristallisieren ebenfalls einphasig als kubische Spinelle. Die Diffraktogramme der Verbindungen sind in Abbildung 99 dargestellt, die verfeinerten Gitterparameter, Zusammensetzungen sowie die Sauerstofflage und die daraus resultierenden Metall-Sauerstoffabstände sind in Tabelle 40 zusammengefasst. Für die Oktaederlage wurden Constraints so gesetzt, dass die Zusammensetzung der Formel  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  folgt und ein Wertebereich von  $x \leq 1$  zugelassen wird.

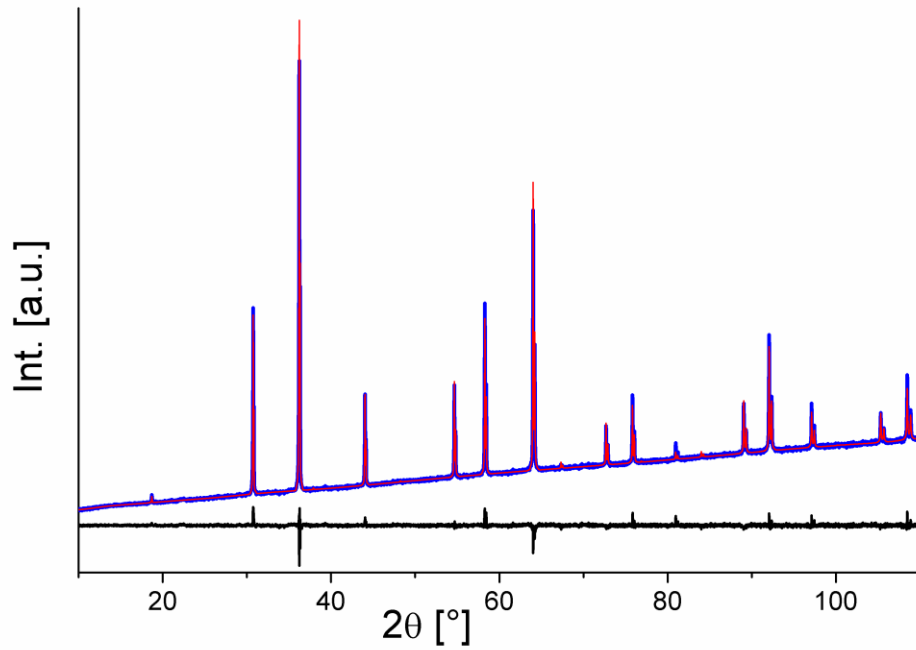


Abbildung 98. Rietveld-Analyse des Beugungsbildes von  $\text{LiNiVO}_4$  ( $Fd\bar{3}m$ ). Gemessene Kurve blau, verfeinerte Kurve rot, Differenzkurve schwarz.

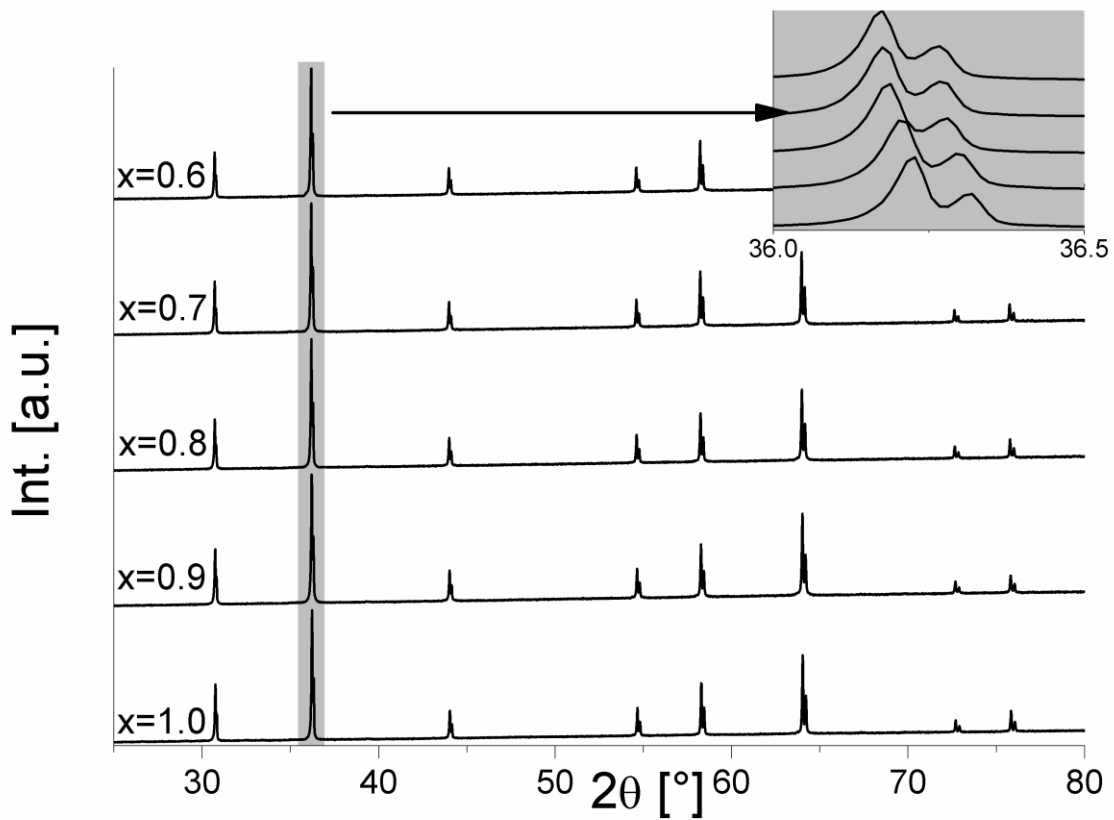


Abbildung 99. Diffraktogramme der Verbindungen  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$ .

Tabelle 40. Verfeinerter Gitterparameter, Zusammensetzung, Sauerstofflage und M-O-Abstände für Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$ .

$x$ in $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$	$a$ [Å]	Verf. Zusammensetzung	Sauer- stoff- position (x, x, x)	$d(\text{Li}/\text{Ni}-\text{O})$ [Å]	$d(\text{V}-\text{O})$ [Å]
1.0	8.22107(8)	$\text{Li}_{1.00(2)}\text{Ni}_{1.00(1)}\text{VO}_4$	0.256(1)	2.104(8)	1.70(1)
0.9	8.22196(8)	$\text{Li}_{1.00(2)}\text{Ni}_{1.00(1)}\text{VO}_4$	0.254(1)	2.085(8)	1.73(1)
0.8	8.22452(8)	$\text{Li}_{0.80(2)}\text{Ni}_{1.10(1)}\text{VO}_4$	0.258(1)	2.123(8)	1.67(1)
0.7	8.22677(8)	$\text{Li}_{0.61(2)}\text{Ni}_{1.195(10)}\text{VO}_4$	0.249(1)	2.046(8)	1.80(1)
0.6	8.22817(8)	$\text{Li}_{0.654(20)}\text{Ni}_{1.172(10)}\text{VO}_4$	0.254(1)	2.090(8)	1.73(1)

Bei der Verfeinerung hochsymmetrischer kubischer Strukturen ergibt sich schnell die Problematik der Überparametrisierung und starken Korrelation der Parameter. So korrelieren z. B. teilweise die Besetzungsdichte, der Lageparameter der Sauerstoffionen sowie der thermische Faktor miteinander. Hierdurch erklärt sich vermutlich, warum sich kein allzu klares Bild derjenigen Größen ergibt, die aus dem Intensitätsmuster des Diffraktogramms berechnet werden. Insgesamt passen die M-O-Abstände jedoch prinzipiell zu oktaedrisch koordiniertem Li/Ni und tetraedrisch koordiniertem V ( $d_{\text{V}-\text{O},\text{Shannon}} = 1.735 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{Li}-\text{O},\text{Shannon}} = 2.12 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{Ni}-\text{O},\text{Shannon}} = 2.08 \text{ \AA}$  [55]). Diese Abstände werden nur aus der Lage der Sauerstoffionen in Kombination mit dem Gitterparameter bestimmt. Die  $R_{\text{Bragg}}$ -Werte der Verfeinerung liegen um 1.5 bis 3 %.

Der Gitterparameter lässt sich mittels Röntgenbeugung sehr genau bestimmen und eine Auftragung von Gitterparameter  $a$  und Zellvolumen  $V$  (normiert auf den Wert für  $\text{LiNiVO}_4$ ) ergibt in guter Näherung eine Gerade, wie sie nach Végard zu erwarten wäre (Abbildung 100). Rein aus den Ionenradien wäre, analog zum System  $\text{LiCoVO}_4 - \text{Co}_{1.5}\text{VO}_4$ , eine Abnahme des Gitterparameters mit abnehmendem  $x$  zu erwarten, beobachtet wird jedoch eine Zellvergrößerung. Dies kann, wie auch für die analogen Verbindungen mit Co, möglicherweise dadurch erklärt werden, dass es aufgrund der höheren Ladung von  $\text{Ni}^{2+}$  im Vergleich zu  $\text{Li}^+$  zu häufigeren Ni-Ni-Wechselwirkungen im 3-dimensionalen Netzwerk der kantenverknüpften Oktaeder kommt und, da die Coulombabstoßung proportional dem Ladungsprodukt ist, eine Kompensation dieser Repulsion durch Aufweiten der Zelle erfolgt. Insgesamt nimmt das Volumen der Zelle um ca. 0.25 % zu, im Falle der Co-Verbindung liegt der relative Zuwachs für gleichen Dotierungsgrad bei 0.7 %. Daher leistet im Co-System möglicherweise die zusätzliche Verzerrung der  $kdP$  für abnehmendes  $x$  einen weiteren Beitrag zur Volumenzunahme.



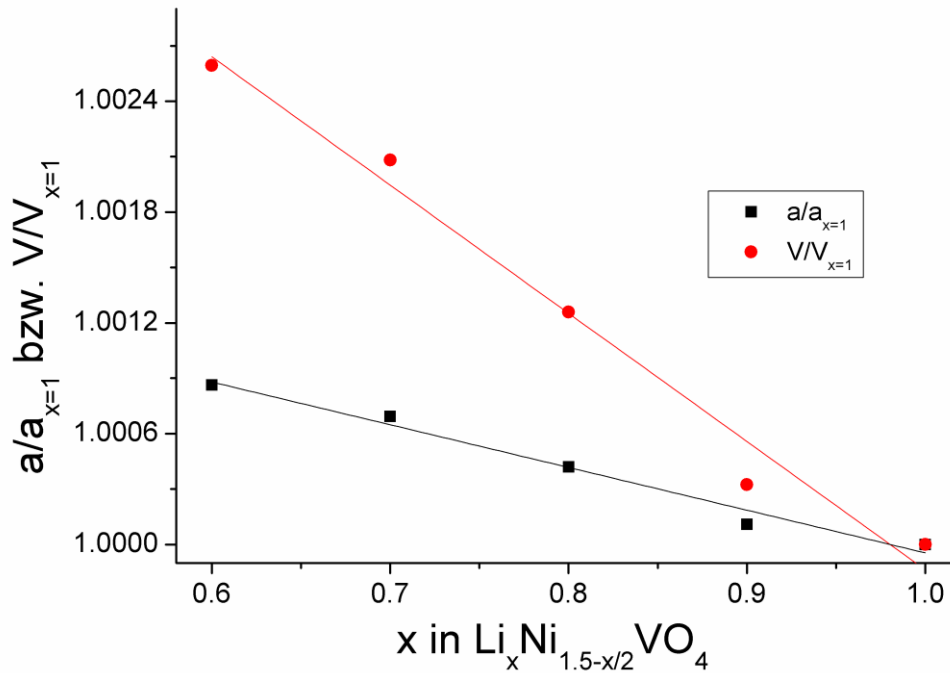


Abbildung 100. Abhängigkeit des kubischen Gitterparameters und des Zellvolumens (normiert auf die Werte für  $\text{LiNiVO}_4$ ) von der Zusammensetzung  $x$  in  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$ .

Zwar kommt es für  $\text{LiNiVO}_4$  im Zuge der Dotierung der Li-Position mit  $\text{Ni}^{2+}$ -Kationen zu keiner Ausordnung der Ionen, jedoch könnte auch möglicherweise die Bildung von Leerstellen bereits eine Verbesserung der ionischen Leitfähigkeit bedingen. Dies konnte jedoch im Zuge dieser Arbeit nicht untersucht werden.

### 5.4.3 Über $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$ im Bereich $0 \leq x \leq 0,5$

$\text{Ni}_{1.5}\text{VO}_4$  kristallisiert in einer zur Tieftemperaturphase von  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  sowie zu  $\text{Co}_{1.5}\text{VO}_4$  isotypen Struktur mit Raumgruppe *Cmca*. Das Diffraktogramm der Verbindung lässt sich ohne nennenswerte Intensitätsfehler in dieser Struktur verfeinern (Abbildung 101). Auch die verfeinerten Atomabstände passen gut zu den aus den Shannon-Radien [55] zu erwartenden M-O-Abständen für tetraedrisch koordiniertes  $\text{V}^{5+}$  und oktaedrisch koordiniertes  $\text{Ni}^{2+}$ . Die verfeinerten Gitterparameter der Phase lauten  $a = 5.9320(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.3861(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.2398(2) \text{ \AA}$ .

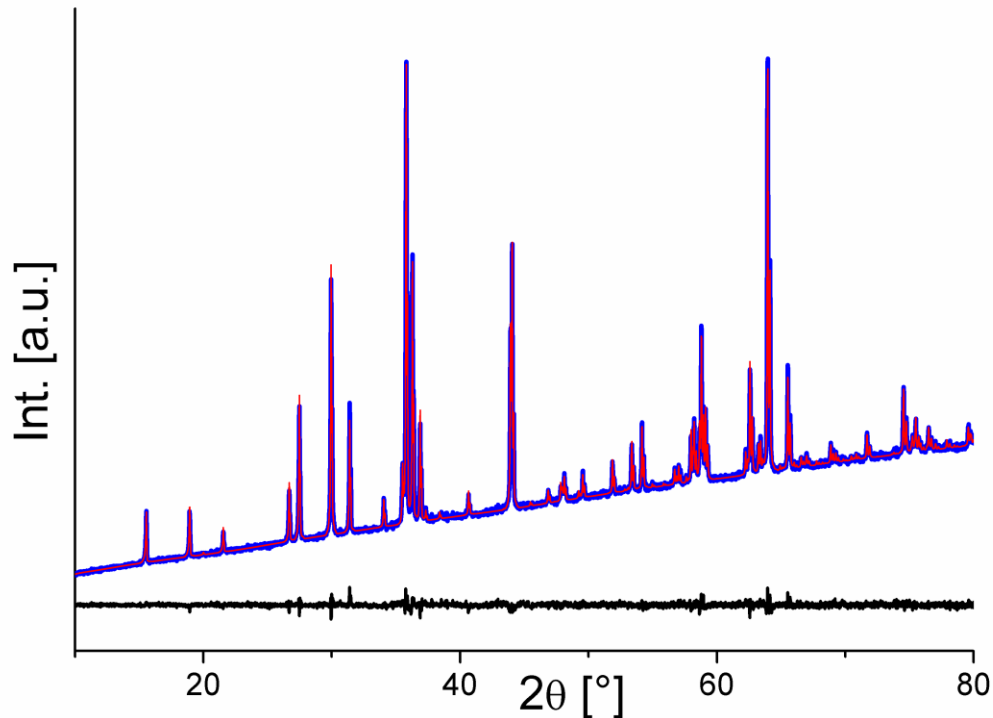


Abbildung 101. Rietveld-Analyse des Diffraktogramms der Verbindung  $\text{Ni}_{1.5}\text{VO}_4$  (Raumgruppe  $\text{Cmca}$ ).

Beim Versuch  $\text{Ni}^{2+}$  durch 2  $\text{Li}^+$  auszutauschen wird ein abweichendes Verhalten im Vergleich zum  $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$ -System beobachtet (Abbildung 102). Für  $x = 0.1$  tritt als zusätzliche Phase eine kubische Spinellphase (18.5 wt-%) auf, die ausgehend von einer Analyse des Gitterparameters vermutlich eine Zusammensetzung nahe  $\text{Li}_{0.6}\text{Ni}_{1.20}\text{VO}_4$  besitzt. Verwendet man diese Zusammensetzung zur Berechnung der Zusammensetzung der Mischung so ergibt sich mit  $\text{Li}_{0.12}\text{Ni}_{1.44}\text{VO}_4$  eine Zusammensetzung, die sehr nahe an der aus der Einwaage zu erwartenden liegt. Betrachtet man hier jedoch die Reflexe der  $\text{Ni}_{1.5}\text{VO}_4$ -Typ-Phase genauer, so lässt sich feststellen, dass sich dort eine merkliche Änderung des Intensitätsmusters ergibt (siehe Abbildung 102, Reflexe bei  $30^\circ$  und  $31.3^\circ$   $2\theta$ ). Daher ist zu vermuten, dass auch hier teilweise eine geringe Substitution stattfindet; der genaue Dotiermechanismus und die Art der strukturellen Änderung konnten jedoch nicht bestimmt werden. Weiterhin ändert sich nicht nur die Intensität, sondern auch die Breite einiger Reflexe (z. B.  $31.3^\circ$   $2\theta$ ) nimmt zu. Die Volumenveränderung der orthorhombischen Phase ist gering aber merklich; so ergibt sich aus der Verfeinerung des Diffraktogramms für  $x = 0.2$  ein Volumen-Zunahme von 0.08 %, was ca.  $\frac{2}{3}$  der Volumenveränderung für die Randphase  $\text{LiNiVO}_4$  selbst für ein vergleichbares  $x$ -Intervall beträgt. Bei Verwendung der verfeinerten Gewichtsanteile der Ansätze  $x = 0.1$  und  $0.2$  für eine Abschätzung der Dotierbarkeitsgrenze von  $\text{Ni}_{1.5}\text{VO}_4$  ergibt sich diese zu  $x \sim 0.026$ , was im Rahmen der Bestimmungsgenauigkeit sehr nahe an 0 liegt und der Tatsache Rechnung tragen muss, dass ein Fit aus 2 Punkten keine statistisch allzu belastbare Aussage treffen kann.

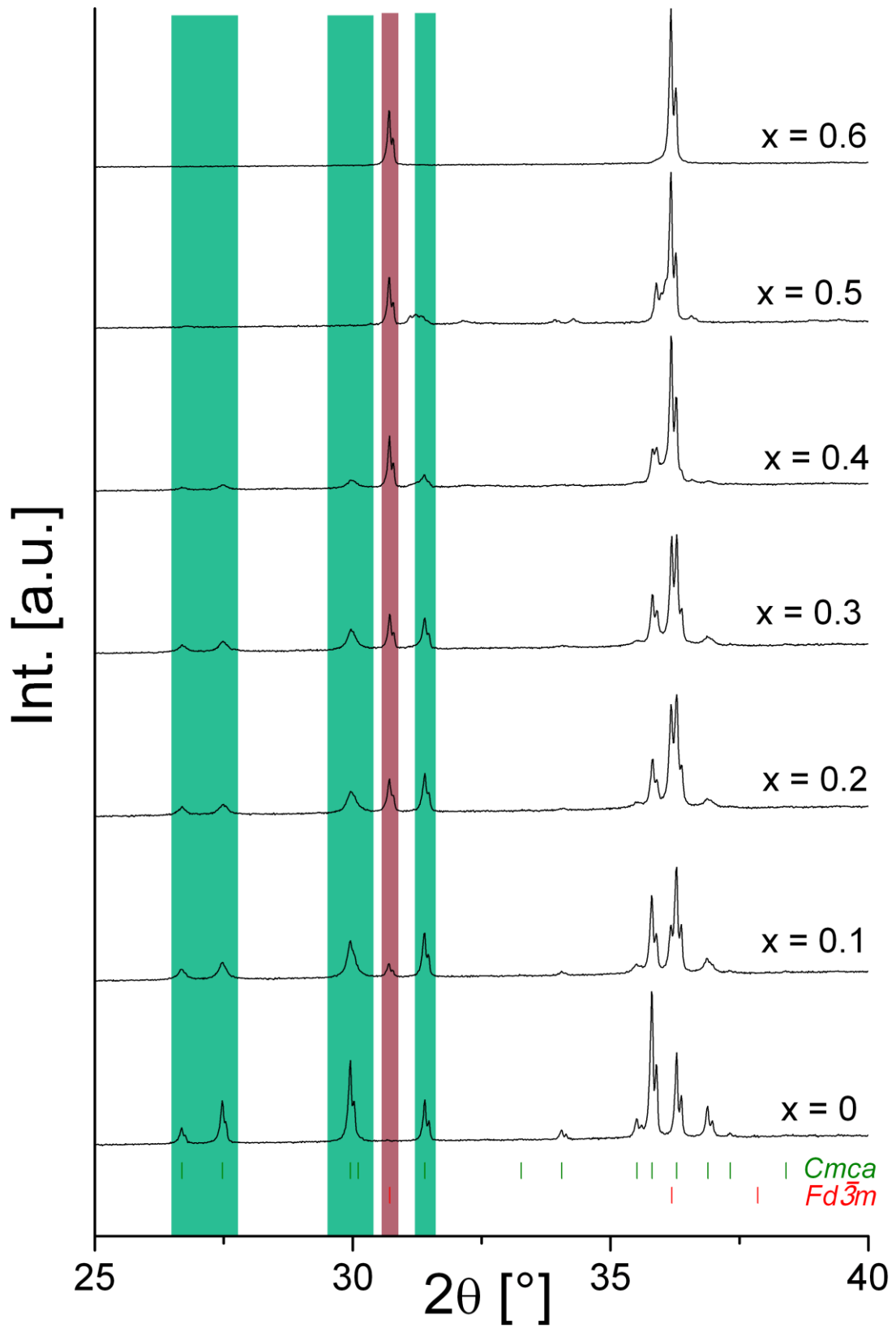


Abbildung 102. Diffraktogramme der Synthesereihen  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  mit  $0 \leq x \leq 0.6$ . Die Reflexe der  $\text{Ni}_{1.5}\text{VO}_4$ -Typ-Phase (grün) und der  $\text{Li}_{0.6}\text{Ni}_{1.20}\text{VO}_4$ -Spinell-Typ-Phase (rot) sind farbig gekennzeichnet.

Für höhere Werte von  $x$  wird das Verhalten des Systems deutlich komplizierter. So taucht ab  $x = 0.3$  eine weitere Phase auf, deren Reflexmuster dem eines niedersymmetrischen Spinells ähnelt (in gewisser Weise erinnert die Reflexaufspaltung an diejenige welche bereits bei  $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{1.25}\text{VO}_4$  beobachtet wurde). Diese Phase ist bei  $x = 0.5$  die einzige Nebenphase; sie besitzt bei  $31\text{-}31.3^\circ 2\theta$  ebenfalls (wie auch die orthorhombische  $\text{Ni}_{1.5}\text{VO}_4$ -Modifikation) einen Reflex, jedoch fehlen sonstige Indikatorreflexe dieser Modifikation. Weitere Reflexe tauchen um den Reflex bei  $64^\circ 2\theta$  auf, was die Richtigkeit der Annahme einer zusätzlichen Phase weiter erhärtet (siehe Abbildung 103).

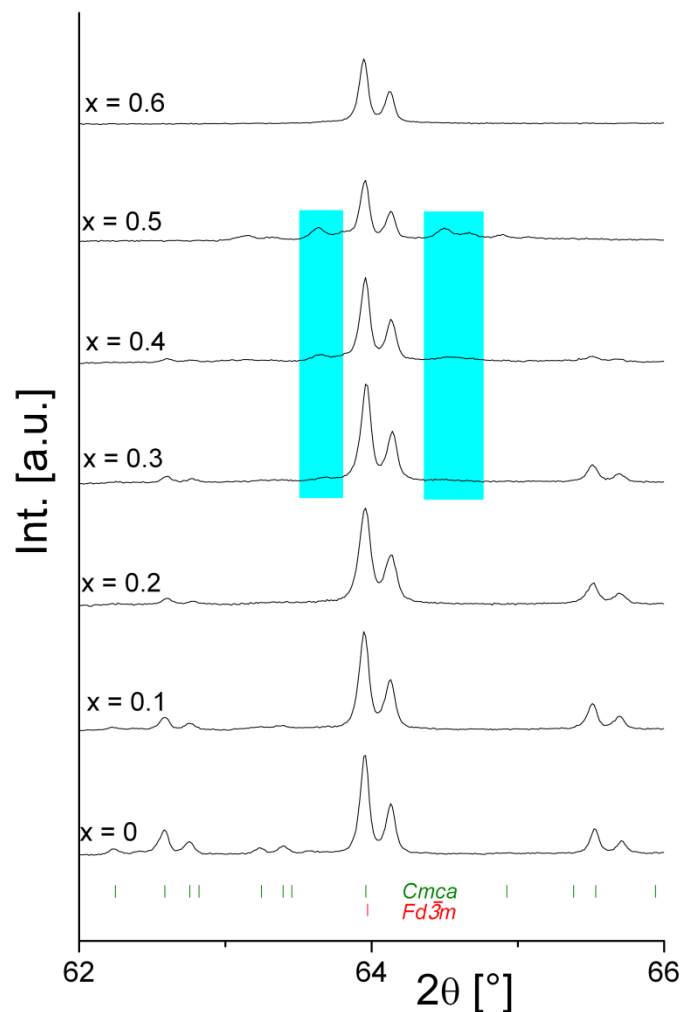


Abbildung 103. Auftreten einer zusätzlichen Phase im Zusammensetzungsbereich  $x = 0.3 - 0.5$  für Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  (hellblaue Balken).

Zur Art dieser Phase kann leider keine sichere Aussage getroffen werden, da das Beugungsbild nicht angepasst und die Verbindung nicht phasenrein dargestellt werden konnte. Die Phase tritt dabei mit einem Phasenanteil von maximal 10 - 20 % auf („optisch“ abgeschätzt). Wie bereits erwähnt könnte es sich möglicherweise um eine Ordnungsvariante

## 5 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-VANADATE

der Spinell-Modifikation handeln, welche gegenüber den anderen Phasen eine nur geringe Stabilität besitzt, so dass die Bildung erschwert wird. Gegen diese Annahme spräche, dass auch längeres Tempern bei herabgesetzten Temperaturen zu keiner Bildung eines einphasigen Materials führen konnte.

Da diese Phase nicht angepasst werden konnte, jedoch einen zunehmenden Anteil mit steigendem  $x$  besitzt, wurde auf eine detaillierte Bestimmung der Mischungslücke verzichtet. Die Stabilitätsgrenze des Austauschs von  $\text{Li}^+$  gegen  $\text{Ni}^{2+}$  kann jedoch für die Spinellphase  $\text{LiNiVO}_4$  auf eine Zusammensetzung sehr nahe an  $\text{Li}_{0,6}\text{Ni}_{1,20}\text{VO}_4$  geschätzt werden, da für diesen Ansatz ein reinphasiger kubischer Spinell erhalten wurde.

### 5.4.4 Synthese der Verbindungen des Systems $\text{Li}_x\text{Ni}_{1,5-x/2}\text{VO}_4$

Für die Darstellung der Proben wurden stöchiometrische Mengen an  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NiO}$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  verwendet. Diese wurden mit einem Achatmörser homogenisiert und bei einer Temperatur von  $850^\circ\text{C}$  für 50h unter Verwendung von Pt-Reaktionsgefäßen getempert. Da  $\text{NiO}$  eine extrem hohe Stabilität gegenüber Oxidation aufweist, kann die Synthese völlig unproblematisch an Luft erfolgen.

### 5.4.5 Zusammenfassung des Systems $\text{Li}_x\text{Ni}_{1,5-x/2}\text{VO}_4$

Auch der kubische Spinell  $\text{LiNiVO}_4$  besitzt eine hohe Toleranz im Sinne einer Dotierung auf  $\text{Ni}_{1,5}\text{VO}_4$  zu (Austausch von  $\text{Li}^+$  gegen  $\text{Ni}^{2+}$ ). So lassen sich ca. 40% der Li-Ionen durch  $\text{Ni}^{2+}$  austauschen. Im Zuge dieses Austausches kommt es zur Bildung von Leerstellen auf den Oktaederplätzen; Li- und Ni-Kationen sowie Leerstellen ordnen, im Gegensatz zu analogen Phasen des Systems  $\text{Li}_x\text{Co}_{1,5-x/2}\text{VO}_4$ , nicht aus, so dass kein Symmetrieabbau erfolgt und auch keine Kanalstruktur entsteht. Im Zuge des Austauschs von 2  $\text{Li}^+$  gegen 1  $\text{Ni}^{2+}$  kommt es zu einer leichten Vergrößerung des Volumens der Elementarzelle, was durch zunehmende Kationenrepulsion aufgrund vermehrter  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Ni}^{2+}$ -Wechselwirkungen im Teilgitter der 3-dimensional kantenverknüpften Oktaeder erklärt werden kann.

$\text{Ni}_{1,5}\text{VO}_4$  lässt sich reinphasig in einer zur Tieftemperaturphase von  $\text{Mn}_{1,5}\text{VO}_4$  sowie zu  $\text{Co}_{1,5}\text{VO}_4$  isostrukturellen orthorhombischen Modifikation herstellen (RG  $Cmca$ ). Diese Phase scheint eine, wenn auch äußerst geringe, Toleranz gegenüber einer Substitution von  $\text{Ni}^{2+}$  gegen  $\text{Li}^+$  zu besitzen (1 bis 2 %), wobei jedoch das genaue strukturelle Verhalten nach einer solchen Substitution nicht aufgeklärt werden konnte. Höhere Lithiumgehalte führen zum Auftauchen einer weiteren, Spinell-ähnlichen Modifikation, welche strukturell aufgrund ihres geringen Gewichtsanteils nicht charakterisiert werden konnte. Es könnte sich dabei um eine geordnete Spinell-ähnliche Modifikation handeln. An dieser Verbindung sind zweifelsohne weiterführende Untersuchungen nötig, um die Art und Struktur dieser Phase detailliert zu verstehen.

## 5.5 Lithiumhaltige Übergangsmetall-VANADATE – Ein Vergleich

### 5.5.1 Vergleich der „Vanadat“-Systeme untereinander

Vergleicht man die Übergangsmetall-Vanadate  $\text{LiMVO}_4$  ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ), welche prinzipiell aufgrund ihrer potentiellen Anwendung als Kathodenmaterialien von Interesse sind, so lassen sich diese in 2 Gruppen einteilen:

- a)  **$\text{LiFeVO}_4$** :  $\text{Fe}^{2+}$  ist gegenüber  $\text{V}^{5+}$  instabil, und es existieren keine bekannten  $\text{Fe}^{2+}\text{-V}^{5+}$ -Verbindungen [115, 126]. Daher kann eine Verbindung  $\text{LiFe}^{2+}\text{V}^{5+}\text{O}_4$  nicht existieren, und als prinzipiell stabile Partner kommen  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{V}^{4+}$  zur Bildung von  $\text{LiFe}^{3+}\text{V}^{4+}\text{O}_4$  in Frage. Daraus ergibt sich anscheinend ein weiteres Problem, da  $\text{V}^{4+}$  selbst zur Disproportionierung neigt und in Tetraederlücken nicht stabilisiert werden kann. Stattdessen erfolgt Disproportionierung in  $\text{V}^{5+}$  und  $\text{V}^{3+}$ , welche in unterschiedlichen Phasen gemäß



ausgelagert werden. Darin liegt begründet, dass eine einphasige Verbindung  $\text{LiFeVO}_4$  über Hochtemperatur-Festkörperreaktionen nicht darzustellen ist.

- b)  **$\text{LiMnVO}_4$ ,  $\text{LiCoVO}_4$  und  $\text{LiNiVO}_4$** : Die divalenten Kationen von Mn, Co, Ni sind gegenüber  $\text{V}^{5+}$  genügend redox-stabil. Verbindungen des Typs  $\text{LiMVO}_4$  können daher für diese Übergangsmetalle prinzipiell synthetisiert werden. Jedoch bestehen strukturell deutliche Unterschiede zwischen diesen Phasen und auch die Systeme  $\text{Li}_x\text{M}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$ , welche für das Verständnis der im nächsten Kapitel diskutierten Vanadat-Phosphat-Mischkristalle von entscheidender Bedeutung sein werden, weisen klare Unterschiede bezüglich der auftretenden Phasen und Strukturen auf. Diese Systeme sollen im restlichen Teil dieses Kapitels verglichen und zusammengefasst werden.

Vergleicht man die in Abbildung 104 dargestellten Zusammensetzungsdiagramme, so kann erkannt werden, dass auf der Verbindungslinie zwischen  $\text{LiMVO}_4$  und  $\text{M}_{1.5}\text{VO}_4$  jeweils unterschiedliche Systeme auftreten, was wie folgt erläutert werden kann: Für  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  existiert, im Gegensatz zu den analogen Ni- und Co-Verbindungen, neben der orthorhombischen Tieftemperaturmodifikation ( $Cmca$ ) eine tetragonale Hochtemperaturmodifikation ( $I\bar{4}2d$ ). Diese besitzt aufgrund der strukturellen Gegebenheit einer durch Mn nur halbbesetzten Oktaederlage die Möglichkeit zum Austausch von 1  $\text{Mn}^{2+}$  gegen 2  $\text{Li}^+$  auf dieser Position. Es wird eine maximale Dotierbarkeit von ht- $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  mit  $\text{Li}^+$  bis zu  $\text{Li}_{0.22}\text{Mn}_{1.39}\text{VO}_4$  festgestellt.

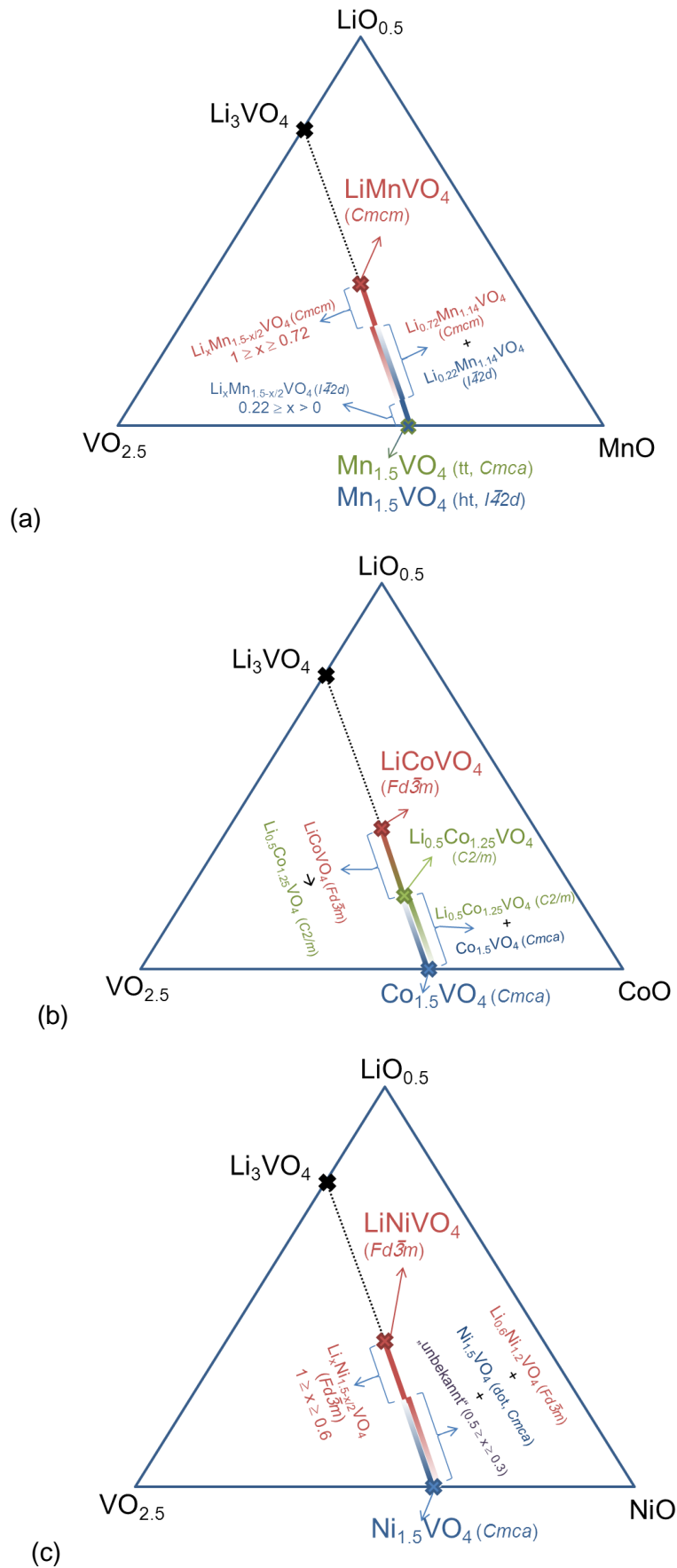


Abbildung 104. Übersicht gefundener Phasen in Abhängigkeit verschiedener Zusammensetzungen in den Systemen  $\text{LiO}_{0.5} - \text{MO} - \text{VO}_{2.5}$ . (a)  $M = \text{Mn}$ , (b)  $M = \text{Co}$ , (c)  $M = \text{Ni}$ .

Für die orthorhombische Modifikation (RG  $Cmca$ ), welche für  $M = Mn, Co, Ni$  existiert, müssten zusätzliche kristallographische Lagen besetzt werden, was vermutlich zu einer Herabsenkung der Madelung-Energie führt. Deshalb lässt diese Phase keine Dotierung in hohen Graden zu. Für  $Ni_{1.5}VO_4$  in dieser Form kann jedoch eine geringfügige Dotierung aufgrund deutlich geänderter Reflexintensitäten vermutet werden, wenngleich auch nicht sichergestellt werden kann, inwiefern diese Dotierung der Formel  $Li_xNi_{1.5-x/2}VO_4$  folgt (der geschätzte Dotierungsgrad anhand verfeinerter Gewichtsanteile ergibt sich zu  $x \approx 0 - 0.02$ ).

Im Falle der Substanzen  $LiMVO_4$  fällt auf, dass  $LiMnVO_4$  in einer anderen Struktur kristallisiert (orthorhombisch,  $Cmcm$ ) als  $LiCoVO_4$  und  $LiNiVO_4$  (kubische Spinelle, RG  $Fd\bar{3}m$ ). Dies lässt sich möglicherweise unter Betrachtung der Ionenradien (Tabelle 41) erklären. Die Radien von  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  und  $Li^+$  sind in oktaedrischer Koordination sehr ähnlich. Dies ermöglicht die statistische Verteilung auf den Oktaederplätzen, wie es im inversen kubischen Spinell erfolgt. Der Unterschied in den Radien zwischen  $Mn^{2+}$  und  $Li^+$  ist deutlich größer, was möglicherweise die Ausordnung der beiden Ionenarten in  $LiMnVO_4$  bedingt. Die geringen koordinativen Ansprüche von  $Li^+$  ermöglichen dieser Spezies zudem die Besetzung von Tetraederlücken in  $LiMnVO_4$  ( $Cmcm$ ). Es sei hier auch erwähnt, dass  $LiMnVO_4$  unter Druck (Veränderung der relativen Ionengrößen) eine Phasenumwandlung in die inverse Spinellstruktur durchführt [8].

Tabelle 41. Übersicht einiger Ionenradien.

Atom [CN]	$Mn^{2+}$ [6]	$Co^{2+}$ [6]	$Ni^{2+}$ [6]	$Li^+$ [6]	$V^{5+}$ [4]
IR [Å] [55]	0.82	0.735	0.70	0.74	0.355

Die Systeme  $Li_xM_{1.5-x/2}VO_4$  unterscheiden sich weiterhin im Grad der Substituierbarkeit der Li-Ionen gegen  $M^{2+}$ -Kationen in  $LiMVO_4$ . Für  $LiMnVO_4$  können ca. 28 % der  $Li^+$ -Kationen durch die entsprechende Anzahl an  $Mn^{2+}$ -Ionen ausgetauscht werden. Dies ist deutlich weniger als für  $LiNiVO_4$  und  $LiCoVO_4$  beobachtet wurde. Als Erklärung kann hierzu dienen, dass zum einen eine Struktur substituiert wird, die ihre Stabilität wahrscheinlich durch die Ausordnung der  $Li^+/Mn^{2+}$ -Kationen gewinnt, und dass zum anderen die eindotierten  $Mn^{2+}$ -Ionen in Tetraederlücken sitzen, was für ein  $d^5$ -System zwar bezüglich der Ligandenfeldstabilisierung keine Rolle spielt, jedoch gegenüber harten, kleinen Anionen nicht die bevorzugte Koordination von  $Mn^{2+}$  ist.

Weiterhin unterscheiden sich  $LiCoVO_4$  und  $LiNiVO_4$  deutlich bezüglich der im Laufe der Substitution stattfindenden strukturellen Änderungen. Für  $LiNiVO_4$  erfolgt keine Symmetrierniedrigung im Zuge des Austauschs von Li gegen Ni; Leerstellen,  $Ni^{2+}$  und verbleibende  $Li^+$  bilden keine erkennbare Fernordnung unter Symmetrierniedrigung aus. Im Gegensatz dazu verzerrt sich die Struktur für das Co-System bis ins monokline ( $C2/m$ ) und



## 5 Ergebnisse und Diskussion: Lithiumhaltige Übergangsmetall-VANADATE

es findet eine zumindest teilweise Ausordnung von  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$  und Leerstellen statt. Da die Ionenradien für  $\text{Li}^+$  und  $\text{Co}^{2+}$  sehr ähnlich sind [55], ist eine Ausordnung aufgrund unterschiedlicher Ionenradien nicht unbedingt zu erwarten. Jedoch besitzt  $\text{Co}^{2+}$  eine  $d^7$ -Konfiguration, welche, wenn zudem vermutlich die high-spin-Konfiguration vorliegt, eine geringe Verzerrung und damit Ausordnung begünstigt. Eine vollständige Ausordnung würde zur Bildung einer Kanalstruktur führen.

### 5.5.2 Vergleich der Systeme $\text{Li}_x\text{M}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$ mit den Systemen $\text{Li}_x\text{M}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$

Die lithiumhaltigen Übergangsmetallphosphate besitzen in vielen Punkten Gemeinsamkeiten zu den lithiumhaltigen Übergangsmetall-Vanadaten:

- Alle Verbindungen  $\text{LiMXO}_4$  lassen einen signifikanten Austausch von  $\text{Li}^+$  gegen eine entsprechende Menge an  $\text{M}^{2+}$  zu (mit Ausnahme von  $\text{LiMnPO}_4$  und „ $\text{LiFeVO}_4$ “, wobei letztere Verbindung nicht existiert und daher hinsichtlich einer solchen Dotierung nicht untersucht wurde). Diese Dotierbarkeit wird umso größer, je ähnlicher die Größe von  $\text{Li}^+$  im Vergleich zur Größe des entsprechenden  $\text{M}^{2+}$ -Kations ist.
- Oftmals lässt die Struktur von  $\text{M}_{1.5}\text{XO}_4$  keinen signifikanten Austausch von  $\text{M}^{2+}$  gegen  $\text{Li}^+$  zu (z. B. für  $\text{Co}_{1.5}\text{VO}_4$ ,  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  (beide *Cmca*) und  $\text{Co}_{1.5}\text{PO}_4$  (*P2<sub>1</sub>/c*),  $\text{Fe}_{1.5}\text{PO}_4$  (*P2<sub>1</sub>/c*)), da das eindotierte  $\text{Li}^+$  energetisch ungünstige Zwischengitterplätze in der Struktur besetzen müsste. Existiert für die entsprechende Verbindung jedoch eine Hochtemperatur- (oder metastabile) Modifikation, welche eine energetisch günstige, leere Lage (Olivin-analoge Struktur im Falle von  $\text{Ni}_{1.5}\text{PO}_4$ ,  $\text{Co}_{1.5}\text{PO}_4$  und  $\text{Fe}_{1.5}\text{PO}_4$ , RG *P112<sub>1</sub>/a*) oder eine halbbesetzte M-Lage (Hochtemperaturmodifikation von  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$ , RG *I4<sub>2</sub>d*) besitzt so wird die Bildung einer solchen Phase bei niedrigen Werten von  $x$  im Sinne von  $\text{Li}_x\text{M}_{1.5-x/2}\text{XO}_4$  begünstigt. Im Falle von  $\text{Ni}_{1.5}\text{PO}_4$ , für welches die Olivin-analoge Modifikation die bei Normalbedingungen stabile ist, begünstigt dies sogar die Bildung einer kompletten Mischkristallreihe im gesamten Zusammensetzungsbereich von  $x$ .

Aus struktureller Sicht sind jedoch auch Unterschiede zu erkennen:

- Die Phosphate  $\text{LiMPO}_4$  kristallisieren in der Olivin-Struktur, welche sich von einer hexagonal dichtesten Packung der Sauerstoffanionen ableiten lassen. Im Gegensatz dazu bilden sich andere Strukturen bei den Verbindungen  $\text{LiMVO}_4$  ( $\text{LiCoVO}_4$  und  $\text{LiNiVO}_4$  sind kubische Spinelle;  $\text{LiMnVO}_4$  kristallisiert in der  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ -Struktur). Alle diese Vanadat-Strukturen können von einer kubisch dichtesten Packung der Sauerstoffanionen abgeleitet werden.
- Auch die lithiumfreien Verbindungen  $\text{Co}_{1.5}\text{VO}_4$ ,  $\text{Ni}_{1.5}\text{VO}_4$  und  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  (Tiefemperaturmodifikation, *Cmca*) leiten sich von einer kubisch dichtesten Packung

der Sauerstoffanionen ab.  $\text{Ni}_{1.5}\text{PO}_4$  ( $P112_1/a$ ) sowie die Hochdruckmodifikation von  $\text{Fe}_{1.5}\text{PO}_4$  und die metastabile Modifikation von  $\text{Co}_{1.5}\text{PO}_4$  sind Olivin-analoga Verbindungen und damit verzerrt hexagonal dicht gepackt. Die Hochtemperaturphase von  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  ( $I\bar{4}2d$ ) weicht von diesem allgemeinen Trend ab und lässt sich von einer hexagonal dichtesten Packung der Sauerstoffionen ableiten.

- Es ist zudem auffällig, dass  $\text{LiMnPO}_4$  allem Anschein nach nicht auf  $\text{Mn}_{1.5}\text{PO}_4$  hin dotiert werden kann, wohingegen für  $\text{LiMnVO}_4$  eine entsprechende Dotierung unter Struktur-Erhalt bis hin zu  $\text{Li}_{0.72}\text{Mn}_{1.14}\text{VO}_4$  möglich zu sein scheint. Dies erklärt sich dadurch, dass die  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ -Struktur deutlich andere Koordinationsverhältnisse als der Olivin-Typ besitzt: Das auf die Li-Position eindotierte Mn befindet sich in  $\text{LiMnVO}_4$  in tetraedrischer Koordination, wobei eine Kante des Tetraeders mit der eines Vanadat-Tetraeders verknüpft ist. In  $\text{LiMnPO}_4$  besteht eine oktaedrische Koordination um  $\text{Li}^+$ , auf dessen Lage  $\text{Mn}^{2+}$  eindotiert wird. Die Substitution von  $\text{Li}^+$  gegen  $\text{Mn}^{2+}$  in  $\text{LiMnPO}_4$  bedürfte einer Polyeder-Vergrößerung um die erzeugte Leerstelle als auch um das eindotierte  $\text{Mn}^{2+}$ , und dies scheint in der Struktur nicht gleichzeitig möglich zu sein. Demgegenüber scheint die entsprechende benötigte Verzerrung in  $\text{LiMnVO}_4$  erfolgen zu können oder sie ist sehr gering und ohne strukturelle Konsequenzen.

## 6 Ergebnisse und Diskussion: Phosphat-Vanadat-Mischkristalle

### 6.1 Phosphat-Vanadat-Mischkristalle in der Literatur und mögliche induzierte Materialänderungen

Phosphat-Vanadat-Mischkristalle wurden bislang nur selten untersucht und in der Literatur beschrieben.

Aus der Gruppe von M. S. Whittingham stammt aus dem Jahre 2009 von Hong et al. [197] ein Bericht, der die Synthese von Vanadium-haltigem  $\text{LiFePO}_4$  beschreibt, wobei kohlenstoffhaltige Precursoren unter reduktiven Bedingungen (5 %  $\text{H}_2$  in Ar) auf  $700^\circ\text{C}$  erhitzt wurden. Als Nebenphase können  $\text{FeP}_2$  (für  $0.95 \leq x$ ) sowie  $\text{Li}_3(\text{Fe,V})_2(\text{PO}_4)_3$  (für  $x < 0.95$ ) vorgefunden werden. Daher erfolgte die Zuordnung zu einem Dotiermechanismus gemäß  $\text{LiFe}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  unter Vorbehalt, auch weil keine Analyse der Oxidationsstufen durchgeführt wurde; die Ergebnisse wurden erst kürzlich von der gleichen Gruppe nach Durchführung weiterer Versuche widerrufen [198].

Zeitgleich zu den im Zuge dieser Arbeit durchgeführten synthetischen Untersuchungen beschreiben Kellerman et al. [199] in einem Tagungsband (Oktober 2010) die Darstellung von Mischkristallen des Typs  $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ , wobei die darin beschriebenen Ergebnisse zu den im Laufe dieser Arbeit gefundenen formal eine gewisse Ähnlichkeiten besitzen (siehe Kapitel 6.5). Jedoch wurden von Kellerman et al. [199] Precursoren mit reduktivem Charakter ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) sowie teilweise auch  $\text{H}_2$  als Reaktionsatmosphäre verwendet. Die prinzipielle Darstellbarkeit solcher Mischkristalle in diesem System wurde bereits in der vom Autor der hier vorliegenden Arbeit angefertigten Diplomarbeit beschrieben [95].

Weitere Untersuchungen zur Austauschbarkeit des Phosphat-Anions gegen  $\text{VO}_4^{3-}$  in Materialien mit Olivin-Struktur konnten bei einer Literaturrecherche nicht gefunden werden. Hingegen existieren einige Berichte, in denen solche Substitutionen an Ca, Pb und Zn haltigen Phosphaten beschrieben werden [200-205]. Weiterhin gibt es Untersuchungen zum System  $\text{LiZnPO}_4$ - $\text{LiZnVO}_4$ , wobei bei  $\text{LiZnPO}_4$  keine strukturelle Verwandtschaft zum Olivin-Typ vorliegt (die  $\text{Zn}^{2+}$ -Kationen sind in beiden Verbindungen tetraedrisch koordiniert) [124, 206]. Laut Azroul et al. [124] sind dabei in  $\text{LiZnVO}_4$  knapp 40% der Vanadat-Ionen gegen Phosphat austauschbar, ohne dass eine Nebenphase gebildet wird.

Im Folgenden soll kurz darauf eingegangen werden, welche Veränderungen von Materialeigenschaften durch eine Vanadat-Dotierung verursacht werden könnten und dabei gegebenenfalls auf die entsprechenden Kapitel dieser Arbeit verwiesen werden, in denen Bezug auf solche Veränderungen genommen wird.

- Die Dotierung auf der M-Position mit Metallen, die selbst nicht ihre Oxidationsstufe in einem geeigneten Potentialbereich ändern können (z. B.  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ) führt automatisch zu einer Herabsenkung der Austausch-Kapazität des Materials, da hierdurch der Gehalt an redoxaktivem Metall ( $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) verringert wird. Gleichsam bewirkt der Austausch von  $Li^+$  gegen ein Metall  $M'$  ebenfalls eine Erniedrigung der Kapazität, da  $M'$  selbst im Regelfall nicht interkaliert oder deinterkaliert werden kann ( $Li_{0.9}Fe_{1.05}PO_4$  besitzt nur ca. 90% der theoretischen Kapazität von  $LiFePO_4$ ). Schafft man es hingegen die Phosphat-Position mit einem Ion gleicher Valenz zu dotieren, so sollte sich formal keine Kapazitätsreduzierung ergeben.
- Die reversible Spannung, die sich in der Interkalations-Reaktion ergibt, hängt von der Art (Stärke, Kovalenz) der M-O-Bindung ab [6]. Da für Phosphat und Vanadat die P/V-O-Bindung einen hohen Kovalenz-Anteil besitzt, wird die Kovalenz der M-O-Bindung deutlich reduziert. Laut Padhi et al. [6] ist die reversible Spannung dabei umso höher, je höher der Kovalenz-Anteil des Polyanions ist. Dementsprechend wäre für das ionischere Vanadat (bei gleicher Struktur, da diese selbst einen hohen Einfluss auf die reversible Spannung besitzt) eine Erniedrigung der reversiblen Spannung zu erwarten (siehe hierzu Kapitel 6.3, Seite 204).
- Betrachtet man die Shannon-Radien [55] für  $P^{5+}$  und  $V^{5+}$  in tetraedrischer Koordination, so fällt auf, dass  $V^{5+}$  größer ist. Dies wird auch durch Vergleich der P/V-O-Abstände in den Verbindungen  $LiM(P/V)O_4$  bestätigt ( $d(P-O) \sim 1.56 \text{ \AA}$ ,  $d(V-O) \sim 1.75 \text{ \AA}$ ). Daher sollte durch das Einbringen von Vanadat in  $LiMPO_4$  die Struktur ein wenig aufgebläht werden können. Entsteht dadurch eine Vergrößerung der  $LiO_6$ -Oktaeder, könnte dies zu einer Verringerung der Bindungsstärke des  $Li^+$  an die Sauerstoffe führen und dadurch die ionische Leitfähigkeit des Materials erhöhen. Hier ist weiterhin anzumerken, dass innerhalb des Phosphat-Tetraeders die Abstände der Sauerstoffe kleiner als die Summe der Ionenradien für die Spezies sind, was den hohen Kovalenz-Charakter der P-O-Bindung anzeigt. Die Auswirkungen des Phosphat-Vanadat-Austausches auf das Zellvolumen werden am Beispiel des Systems  $Li_3PO_4$ - $Li_3VO_4$  untersucht (Kapitel 6.2, Seite 198) und mithilfe quantenmechanischer Untersuchungen für die Olivin-Struktur berechnet (Kapitel 6.3, Seite 204). Aufgrund der gemischten elektronischen / ionischen Leitfähigkeit der Verbindungen kann eine separate Untersuchung des Einflusses der Dotierung auf diese Leitfähigkeiten in den Materialien mit Olivin-Struktur jedoch im Rahmen der experimentellen Möglichkeiten dieser Arbeit nicht erfolgen und für die durchgeführten Messungen an  $LiMn(PO_4)_x(VO_4)_{1-x}$  muss von einer starken Dominanz der elektronischen Leitfähigkeit ausgegangen werden.

*6 Ergebnisse und Diskussion: Phosphat-Vanadat-Mischkristalle*

- Betrachtet man die Phosphat- und Vanadat-Verbindungen bezüglich ihrer Farbe, so fällt auf, dass die Vanadate ( $M = \text{Mn, Co, Ni}$ ) zumeist eine gelbe bis braune Farbe besitzen, wobei die Phosphate in Abhängigkeit des Übergangsmetall eine schwache bis intensiv bunte Färbung besitzen können ( $\text{LiFePO}_4$  sehr schwach hellgrün,  $\text{LiMnPO}_4$  weiß,  $\text{LiCoPO}_4$  violett,  $\text{LiNiPO}_4$  gelb; siehe auch Abbildung 114, Seite 210). Die Farbe der Vanadate rührt laut Rossman et al. (untersucht an  $\text{Ni}^{2+}$ -Verbindungen) [188] von Charge-Transfer-Übergängen des Übergangsmetallkations  $\text{Ni}^{2+}$  auf  $\text{V}^{5+}$ , entspricht also einem anregbaren inneren Redoxprozess. Aufgrund der Fermi-Dirac-Verteilung ergeben sich bei Temperaturen jenseits von 0 K daher für Ni und V teilweise Gemischtvalenzen, was zu einer Erhöhung der elektronischen Leitfähigkeit führen sollte, und, glaubt man Literaturberichten, ist die elektronische Leitfähigkeit der Vanadate um einige Größenordnungen höher als die der Phosphate [9, 48]. Je nach Lage des 3d-Niveaus von Vanadium relativ zum Niveau von  $\text{M}^{2+}$  könnte sich daher durch Eindotieren von  $\text{V}^{5+}$  eine Erhöhung der elektronischen Leitfähigkeit in den Phosphaten ergeben, was einen wichtigen Beitrag zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit des Materials leisten könnte (schnelles Laden/Entladen setzt hohe Beweglichkeit auch der Elektronen innerhalb des Materials voraus). Diese Hypothese wurde mittels Impedanzspektroskopie für die Mn-haltigen Verbindungen (siehe Kapitel 6.5.1.2, Seite 228) untersucht und über quantenmechanische Berechnungen (siehe Kapitel 6.3, Seite 204) unterstützt. Weiterhin wird in Kapitel 7, Seite 263, ein Gedankenexperiment beschrieben, welches die in der Literatur beschriebenen deutlichen Unterschiede der Leitfähigkeiten der Verbindungen  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$ ) teilweise miterklären und in einer sehr groben Abschätzung möglicherweise sogar quantifizieren kann.
- $\text{V}^{5+}$  ist prinzipiell redoxaktiv und kann für einige Verbindungen unter Erhalt der Struktur reversibel reduziert und oxidiert werden (z. B.  $\text{Li}_{1,2}\text{V}_3\text{O}_8$  bis hin zu  $\text{Li}_4\text{V}_3\text{O}_8$  [196]). Daher besitzen Vanadat-dotierte Phosphate theoretisch eine höhere Redox-Kapazität als die entsprechenden reinen Phosphate. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass  $\text{V}^{4+}$  in tetraedrischer Koordination praktisch nicht bekannt ist und zur Disproportionierung neigen kann [196]. Daher wäre es hier auch möglich, dass eine Lithiierung über  $\text{LiM(P,V)O}_4$  hinaus zu einer irreversiblen Zersetzung des Produktes führt und aus diesem Grunde in der Praxis eher zu vermeiden wäre. Solche Lithiierungsversuche wurden im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht unternommen.

## 6.2 Das System $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_3\text{VO}_4 (= \text{Li}_3(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x})$

Soll der Einfluss des gegenseitigen Austausches von Phosphat gegen Vanadat auf die Änderung des Zellvolumens untersucht werden, so kann dies an einem Modellsystem, welches möglichst hohe Ähnlichkeit bezüglich Chemie und Koordination von Phosphor und Vanadium besitzt, geschehen. Aus dieser Sicht schien das System  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_3\text{VO}_4$  eine geeignete Wahl zu sein, da die Li-Kationen einen äußerst geringen strukturdirigierenden Einfluss und geringe koordinative Ansprüche besitzen. Die kristallographischen Eigenschaften solcher Mischkristall-Verbindungen werden daher kurz in diesem Kapitel erläutert und ergeben eine Art „Erwartungswert“, mit welchen Effekten bei gegenseitigem Austausch von Phosphat und Vanadat gerechnet werden kann.

### 6.2.1 Die Strukturen von $\text{Li}_3\text{PO}_4$ und $\text{Li}_3\text{VO}_4$

Aufgrund der gewählten Reaktionsbedingungen (siehe Kapitel 6.2.4, Seite 203) wurde  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  in der Hochtemperaturmodifikation erhalten; der Übergang zurück in die Tieftemperaturmodifikation (isotyp zu  $\text{Li}_3\text{VO}_4$ , siehe nächster Absatz) findet nicht statt [207]. ht- $\text{Li}_3\text{PO}_4$  kristallisiert in der orthorhombischen Kristallklasse mit Raumgruppe  $Pnma$ . Sowohl die  $\text{Li}^+$ - als auch die  $\text{P}^{5+}$ -Kationen sind tetraedrisch von Sauerstoff koordiniert (Abbildung 105). Die Struktur leitet sich von einer verzerrt hexagonal dichtesten Packung der Sauerstoffe entlang der c-Achse ab. Insgesamt wird die Hälfte der Tetraederlücken auf geordnete Weise durch  $\text{Li}^+$  (4c und 8d) und  $\text{P}^{5+}$  (4c) besetzt. Die Teilstruktur der Phosphat-Tetraeder besitzt dabei eine gewisse Ähnlichkeit zu der der Olivin-Struktur (vgl. Abbildung 9, Seite 34). Die Gitterparameter betragen  $a = 10.461 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.111 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.921 \text{ \AA}$  [208].

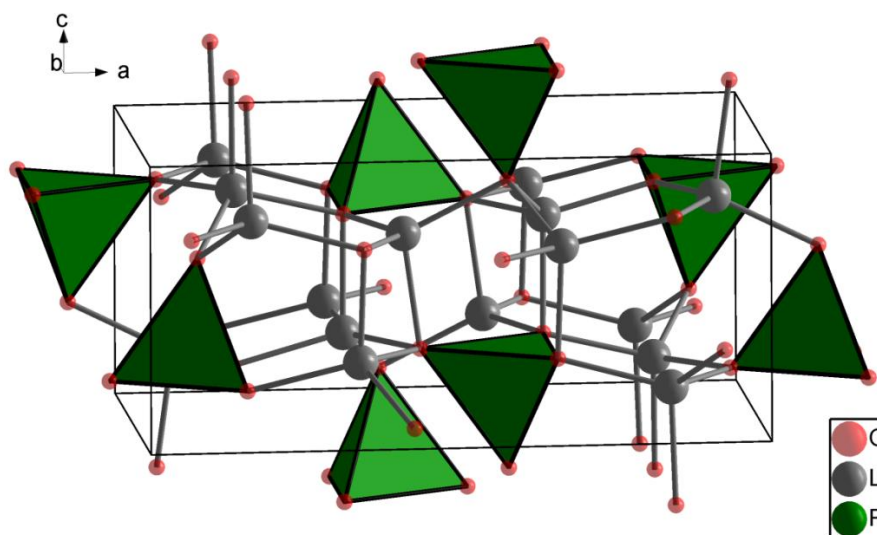


Abbildung 105. Die Struktur von  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  (Raumgruppe  $Pnma$ ) nach Wang et al. [208].

$\text{Li}_3\text{VO}_4$  kristallisiert in der polaren Raumgruppe  $Pmn2_1$  [209]. Die Struktur (Abbildung 106) kann von einer verzerrt hexagonal dichtesten Packung der Sauerstoffe mit Stapelung der

Schichten entlang *c* abgeleitet werden, was eine hohe Ähnlichkeit der Beugungsbilder der Verbindungen  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  und  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  bedingt (siehe Kapitel 6.2.2). Wie in  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  sind auch hier sowohl  $\text{V}^{5+}$ - als auch  $\text{Li}^+$ -Kationen tetraedrisch von Sauerstoff koordiniert; die Orientierung der Tetraeder ist jedoch verglichen mit der Struktur von *ht*- $\text{Li}_3\text{PO}_4$  deutlich verschieden, nämlich einheitlich polar in *c*-Richtung. Die Gitterparameter der Verbindung betragen  $a = 6.326 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.446 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.947 \text{ \AA}$  [209]. Die Tatsache, dass die Struktur von  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  der von *tt*- $\text{Li}_3\text{PO}_4$  (damit quasi eine HD-Modifikation von  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) entspricht und dass *tt*- $\text{Li}_3\text{PO}_4$  dichter ist als *ht*- $\text{Li}_3\text{PO}_4$  (Abbildung 108) sowie eine höhere effektive Koordinationszahl für Li besitzt, genügen dabei den allgemeinen Regeln der Druck-Polymorphie [210].

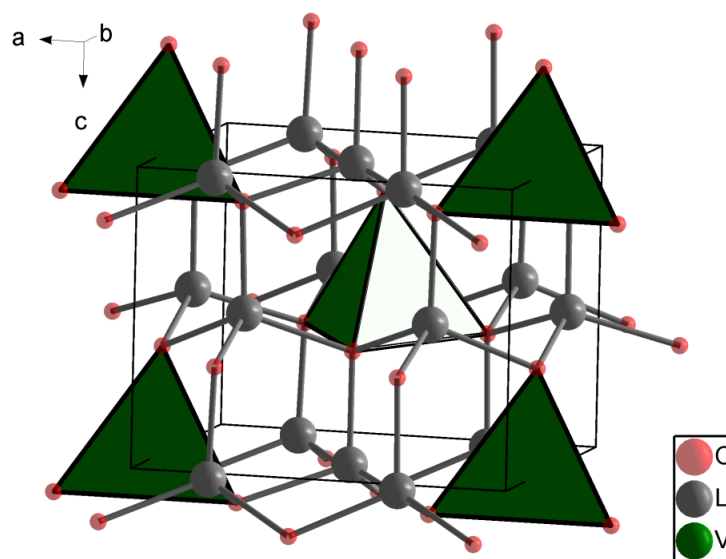


Abbildung 106. Die Struktur von  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  (RG  $Pmn2_1$ ) nach Shannon et al. [209].

## 6.2.2 Die Verbindungen des Systems $\text{Li}_3(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$

Beide Verbindungen besitzen eine hohe Löslichkeit für das jeweils andere Polyanion. Die aufgenommenen Diffraktogramme sind in Abbildung 107 dargestellt, die verfeinerten Gitterparameter für den  $\text{Li}_3(\text{PO}_4)$ -Typ sind in Tabelle 42, die für den  $\text{Li}_3(\text{VO}_4)$ -Typ in Tabelle 43 angegeben.

Tabelle 42. Verfeinerte Gitterparameter und Zusammensetzungen der Verbindungen  $\text{Li}_3(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  (RG  $Pnma$ ). \*: 2.2 wt-% Nebenphase  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$

x in $\text{Li}_3(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$	a [Å]	b [Å]	c [Å]	$x_{\text{verfeinert}}$	Anteil [wt-%]
1	10.4745(3)	6.1176(2)	4.9261(2)	0.997(6)	97.8*
0.9	10.5156(4)	6.1355(2)	4.9383(2)	0.920(7)	100
0.8	10.5539(4)	6.1556(2)	4.9517(2)	0.761(6)	100
0.7	10.5944(4)	6.1774(2)	4.9657(2)	0.670(7)	100
0.6	10.638(1)	6.2008(6)	4.9788(4)	0.540(9)	90.8
0.5	10.678(2)	6.220(2)	4.9830(8)	0.540(fix)	25.2

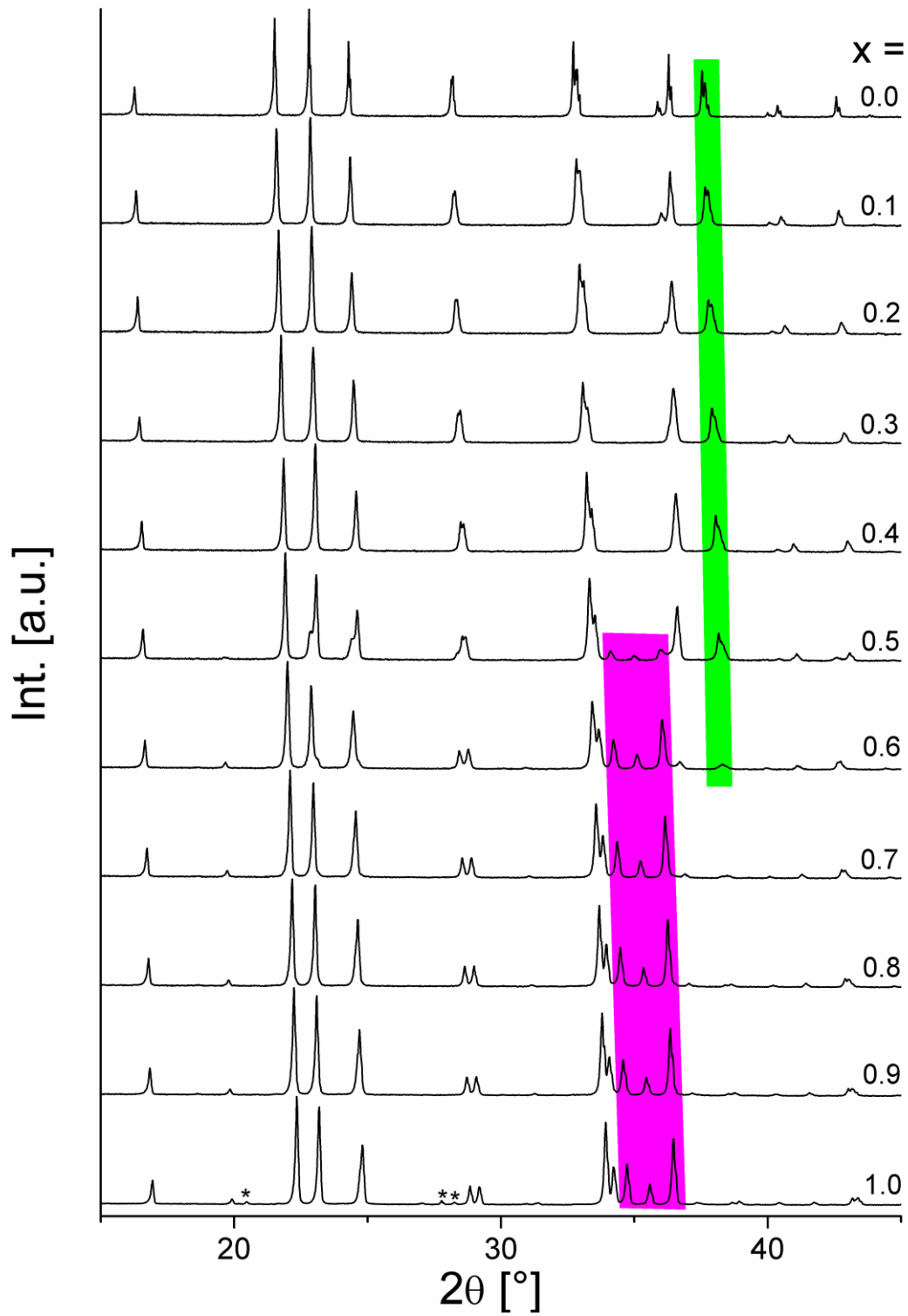


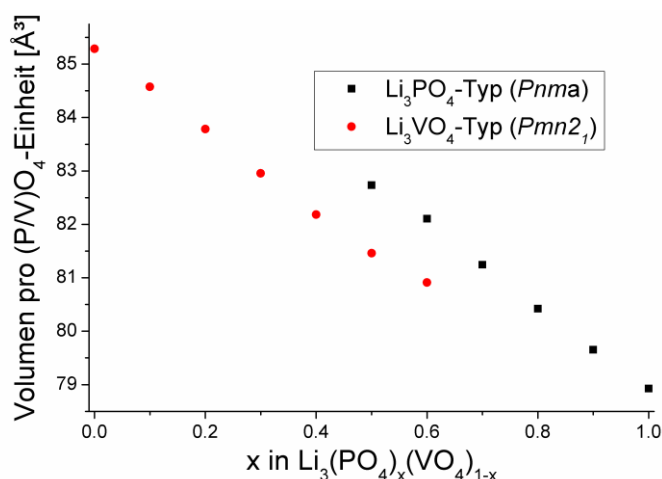
Abbildung 107. Diffraktogramme der Verbindungen  $\text{Li}_3(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ . Für  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  ist die geringe Menge an Nebenphase ( $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) mit einem \* markiert. Indikatorreflexe des  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ -Typs ( $Pnma$ ) sind pink, die des  $\text{Li}_3\text{VO}_4$ -Typs ( $Pmn2_1$ ) hellgrün markiert.



Tabelle 43. Verfeinerte Gitterparameter und Zusammensetzungen der Verbindungen  $\text{Li}_3(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  (RG  $Pmn2_1$ ). Negative x-Werte bedeuten eine niedrigere verfeinerte Elektronendichte.

x in $\text{Li}_3(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$	a [Å]	b [Å]	c [Å]	$x_{\text{verfeinert}}$	Anteil [wt-%]
0.6	6.197(2)	5.323(2)	4.905(3)	0.50(fix)	9.2
0.5	6.2170(6)	5.3411(4)	4.9064(4)	0.50(1)	74.8
0.4	6.2386(4)	5.3623(3)	4.9137(2)	0.31(1)	100
0.3	6.2603(4)	5.3831(4)	4.9231(2)	0.09(1)	100
0.2	6.2834(4)	5.4061(4)	4.9329(2)	0.14(1)	100
0.1	6.3065(4)	5.4280(2)	4.9413(2)	-0.01(1)*	100
0	6.3275(1)	5.4477(1)	4.9483(1)	-0.29(1)*	100

Für  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  wurden ca. 2.2 %  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  als Nebenphase erhalten, wobei der Verlust an Li vermutlich durch Flüchtigkeit (z. B.  $\text{LiOH}$ ) in Anwesenheit geringer Mengen an Wasser (Art der Precursoren) begünstigt wird. Die Zusammensetzung des Gemisches ( $\text{Li}_{2.984}\text{P}_{1.003}\text{O}_4$ ) ist dennoch sehr nahe an  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , der Gesamtverlust an Li liegt bei nur ca. 0.5 %. Die phosphatreichen Verbindungen kristallisieren allesamt in der Raumgruppe  $Pnma$ . Der Erfolg der Dotierung kann sowohl anhand der verfeinerten Vanadium-Gehalte auf der Phosphorlage als auch anhand der drastischen Änderung des Zellvolumens nachvollzogen werden. Die generelle Volumenzunahme im Zuge der Dotierung (Abbildung 108) stimmt sehr gut mit dem überein, was anhand der Shannon-Radien zu erwarten wäre [55]. Es können ca. 30-40 % der Phosphat-Anionen in  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  ausgetauscht werden, ohne dass zusätzlich die  $\text{Li}_3\text{VO}_4$ -Modifikation gebildet wird.

Abbildung 108. Veränderung des Zellvolumens (pro (P/V)O<sub>4</sub>-Einheit) in Abhängigkeit der Zusammensetzung  $\text{Li}_3(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ .

Ebenso wie sich für  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  eine Volumenzunahme bei Eindotieren von  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  beobachten lässt, so wird für  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  eine Volumenerniedrigung bei Eindotieren von  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  festgestellt (Abbildung 108, Tabelle 43). Auch hier ist die Dotierbarkeit der Verbindung durchaus

beachtlich und ca. 40-50% der Vanadat-Ionen sind gegen Phosphat substituierbar. Die Verfeinerung des Wertes  $x$  (siehe Tabelle 43) passt in diesem Fall deutlich schlechter als für die Verbindungen mit Phosphat-Struktur. Jedoch ist auch hier ein prinzipieller Trend durchaus zu erkennen, insbesondere unter Berücksichtigung, dass auch für  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  in der Verfeinerung formal eine geringere Elektronendichte auf dieser Position verfeinert werden kann.

Die relativen Volumenänderungen  $d(V/V_{x=0/1})/dx$  betragen -9.1 % für  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  und +10.1 % für  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  und sind damit relativ hoch (z. B. ist die entsprechende Änderung für  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  im Bereich von  $0 < x < 1$  betragsmäßig nur ca.  $1/3$  so hoch). Demnach sollte sich der Austausch von Phosphat gegen Vanadat auch in den lithiumhaltigen Übergangsmetall-Phosphaten deutlich im beobachteten Zellvolumen ausdrücken.

Ein wenig seltsam mutet die Tatsache an, dass das Volumen beider Phasen für  $x = 0.5, 0.6$  eine deutliche Änderung zeigt, obwohl in diesen Fällen zweiphasige Mischungen erhalten wurden. Möglicherweise ist dies jedoch damit zu erklären, dass bei der erhöhten Synthesetemperatur das Material einphasig vorliegt und im Zuge einer Entmischung während des Abkühlens Phasen entstehen, die noch nicht die Zusammensetzung der Randphasen besitzen. Weitere Untersuchungen zur Ermittlung solcher kinetischen Effekte (z. B. Hochtemperatur-Röntgenbeugung) wurden jedoch in diesem System nicht unternommen.

Die relative Änderung der Gitterparameter erfolgt in beiden Strukturen annähernd isotrop (Abbildung 109), so dass der P-V-Austausch in diesen Systemen annähernd der Végard'schen Regel genügt. In beiden Fällen ändert sich die c-Achse geringer als es der Gesamttrend vorgibt, wobei dieser Effekt für den  $\text{Li}_3\text{VO}_4$ -Typ deutlich stärker ausgeprägt ist. Da es sich im Falle von  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  um die polare Achse der Verbindung handelt, könnte dies möglicherweise an die dielektrischen Eigenschaften der Verbindung gekoppelt sein. Um dies zu klären müssten jedoch weitergehende Untersuchungen stattfinden.

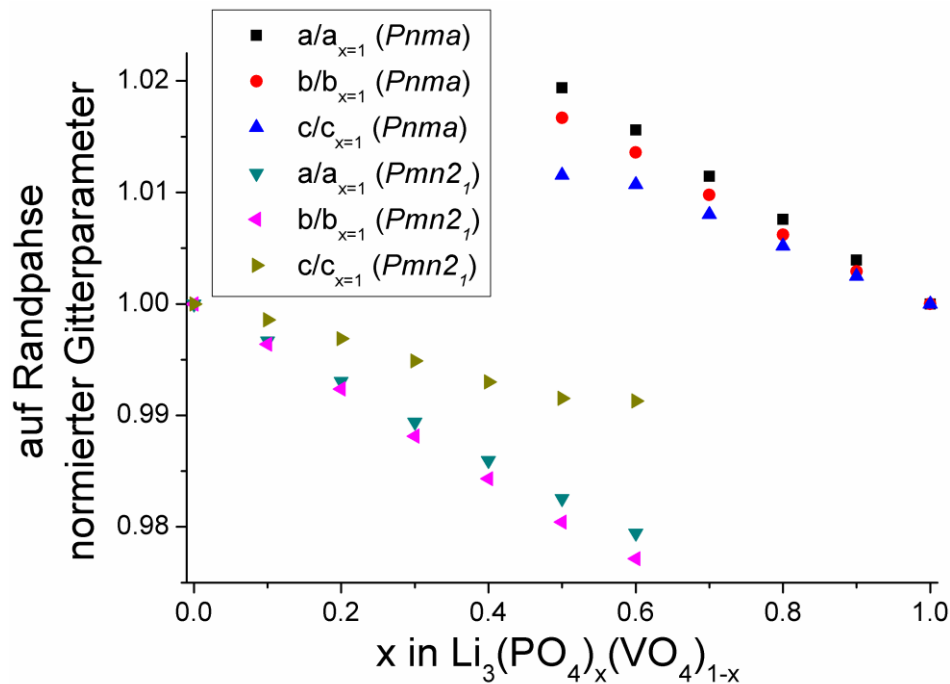


Abbildung 109. Relative Änderung der Gitterparameter (bezogen auf die Randphasen mit  $x = 0/1$ ) für die Verbindungen  $\text{Li}_3(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ .

### 6.2.3 Synthese der Verbindungen des Systems $\text{Li}_3(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$

$\text{Li}_3\text{PO}_4$  und  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  wurden aus stöchiometrischen Mengen an  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  resp.  $\text{V}_2\text{O}_5$  hergestellt. Die Edukte wurden 1h in der Kugelmühle verrieben (Fritsch pulverisette 7, Stufe 3) und zweimal für 15h bei  $800^\circ\text{C}$  an Luft in Platingefäßen geheizt, wobei das Aufheizen langsam über einen Zeitraum von 5 Stunden erfolgte. Zwischen den Heizgängen wurden die Proben erneut homogenisiert. Die Proben wurden über einen Zeitraum von ca. 3-4 Stunden auf RT abgekühlt.

Die Mischkristallverbindungen  $\text{Li}_3(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  wurden aus stöchiometrischen Mengen an  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  und  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  dargestellt. Diese wurden im Mörser verrieben und zweimal bei  $800^\circ\text{C}$  für 15h an Luft in Platingefäßen erhitzt, wobei die Proben zwischen den Heizgängen erneut homogenisiert wurden.

### 6.2.4 Zusammenfassung des Systems $\text{Li}_3(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$

Sowohl  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  (RG *Pnma*) als auch  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  (RG *Pmn2<sub>1</sub>*) können mit hohen Mengen der jeweils anderen Verbindungen dotiert werden (30-40 % bzw. 40-50 %). Da das Vanadat-Polyanion größer ist als das Phosphat-Polyanion wird für die Dotierung von  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  eine Volumenabnahme und für  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  eine Volumenzunahme beobachtet. Die Volumenzunahme ist mit ca. 10% für einen vollständigen Austausch des Polyanions in der jeweiligen Struktur sehr hoch, so dass sich entsprechende Phosphat-Vanadat-Austausche deutlich im Zellvolumen abbilden sollten.

### 6.3 Theoretische Betrachtungen zum Austausch von Phosphat gegen Vanadat in der Olivin-Struktur

In Tabelle 44 sind die mit dem Programm VASP [24] berechneten Gitterparameter der Verbindungen  $\text{LiMXO}_4$  ( $M = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$ ) sowie die sich daraus ergebenden Zellvolumina für die Olivin-Struktur angegeben. Diese stimmen für die Phosphate mit den von Zhou et al. beschriebenen Werten sehr gut überein, für die Vanadate existieren keine entsprechenden Referenzwerte in der Literatur. Wie auch schon von Zhou et al. [39] beobachtet, sind die berechneten Gitterparameter und Zellvolumina signifikant größer, als für die realen Materialien mittels Röntgenbeugung bestimmt werden kann [39]. Auch wenn die berechneten Volumina nur tendenziell deutbar sind (so ist z. B. der von  $\text{Mn} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Ni}$  abnehmende Ionenradius anhand der Volumina der Verbindungen erkennbar), so können doch relative Tendenzen meist sehr gut abgeleitet werden. So zeigen z. B. die von Zhou et al. berechneten Volumendifferenzen der Verbindungen  $\text{LiMPO}_4$  und  $\text{MPO}_4$  im Olivin-Typ teilweise gute Übereinstimmung mit experimentell bestimmten Werten und geben prinzipiell den Trend der Volumenänderung richtig wieder [39]. An den in Tabelle 44 angegebenen, berechneten Daten ist zu erkennen, dass sich für einen kompletten Austausch von Phosphat gegen Vanadat ungefähr eine Volumenzunahme der Zelle um ca.  $20 - 23 \text{ \AA}^3$  (pro Formeleinheit ca.  $5 - 6 \text{ \AA}^3$ ) ergeben sollte.

**Tabelle 44. Berechnete Zellparameter und Volumina der Verbindungen  $\text{LiMPO}_4$  und  $\text{LiMVO}_4$  ( $M = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$ ).**

$\text{LiMXO}_4$	X = P				X = V				$\Delta V_{V-P}$ [ $\text{\AA}^3$ ]
	a [ $\text{\AA}$ ]	b [ $\text{\AA}$ ]	c [ $\text{\AA}$ ]	V [ $\text{\AA}^3$ ]	a [ $\text{\AA}$ ]	b [ $\text{\AA}$ ]	c [ $\text{\AA}$ ]	V [ $\text{\AA}^3$ ]	
<b>Fe</b>	10.428	6.053	4.744	299.5	10.448	6.268	4.930	322.9	23.4
<b>Mn</b>	10.594	6.161	4.794	312.9	10.768	6.252	4.977	335.1	22.2
<b>Co</b>	10.447	5.883	4.739	291.2	10.479	6.064	4.921	312.7	21.4
<b>Ni</b>	10.123	5.910	4.728	282.8	10.332	6.004	4.886	303.1	20.3

Die Zustandsdichten für  $\text{LiMPO}_4$  werden mit der verwendeten GGA+U-Methode qualitativ richtig beschrieben (siehe Abbildung 110 bis Abbildung 113, jeweils (a)): Die Halbleiter-Eigenschaft wird richtig wiedergegeben. Die Bandlücken für  $\text{LiFePO}_4$  und  $\text{LiMnPO}_4$  liegen bei ca.  $3.8 - 4 \text{ eV}$  und stimmen sehr gut mit von Zhou et al. experimentell und theoretisch bestimmten Werten überein [39]. Da die Materialien nahezu farblos sind ( $\text{LiFePO}_4$  zeigt einen blass grünlichen Schimmer, der aber möglicherweise auch durch extrinsische Effekte hervorgerufen sein kann) passt die Beschreibung sehr gut zu den beobachteten optischen Materialeigenschaften (siehe Abbildung 114). Die HOMO-LUMO-Differenzen der Materialien  $\text{LiCoPO}_4$  und  $\text{LiNiPO}_4$  werden deutlich geringer berechnet ( $3.4 \text{ eV}$  und  $3.8 \text{ eV}$ ) und wirken ein wenig zu hoch, berücksichtigt man, dass die Materialien violett und gelb gefärbt sind (d. h. gelbes und violette Licht absorbieren) (siehe Abbildung 114). Durch Variation des

*6 Ergebnisse und Diskussion: Phosphat-Vanadat-Mischkristalle*

+U-Parameters könnten diese Werte, wie auch schon in Kapitel 2.4.5, Seite 16, gezeigt, dem experimentell beobachteten Wert angepasst werden; hierauf wurde jedoch im Zuge dieser Arbeit verzichtet.

Für  $\text{LiFePO}_4$  entspricht die HOMO-LUMO-Differenz einem „verbotenen“ d-d-Übergang. Für  $M = \text{Mn}$  entspricht dieser Unterschied (Spin-Up-Bereich) einem Übergang von Mn/O auf O; der Charge-Transfer (Spin-Down-Bereich) von O auf Mn liegt energetisch um ca. 1 – 2 eV höher (5 – 6 eV) und damit deutlich außerhalb des sichtbaren Bereiches. Für  $\text{LiNiPO}_4$  und  $\text{LiCoPO}_4$  entsprechen die energetisch niedrigsten Übergänge einem solchen Charge-Transfer zwischen O und M, was vermutlich die recht intensiven Farben der Verbindungen erklärt, auch wenn die genaue Farbe durch die Bandlücke nicht richtig wiedergegeben wird. Für  $\text{LiCoPO}_4$  besitzt der zur Bandlücke gehörige Übergang zudem einen recht hohen Anteil des Charakters eines d-d-Übergangs

Betrachtet man die partiellen Zustandsdichten der M-Atome in  $\text{LiMPO}_4$ , so passen diese mit einem qualitativen Bild von  $M^{2+}$  in den entsprechenden high-Spin-Konfigurationen sehr gut zusammen ( $\text{Fe}^{2+} = d^6$ ,  $\text{Mn}^{2+} = d^5$ ,  $\text{Co}^{2+} = d^7$ ,  $\text{Ni}^{2+} = d^8$ ). Integration und Vergleich der Spin-Up und Spin-Down-Zustandsdichten bestätigen dieses qualitative Bild. So sind z. B. für die Mn-Ionen in  $\text{LiMnPO}_4$  unterhalb 0 eV nur Spin-Up-Zustände, oberhalb 0 eV nur Spin-Down-Zustände zu finden.

Die Änderung der elektronischen Strukturen bei teilweisem Austausch von Phosphat gegen Vanadat kann qualitativ durch Vergleich der elektronischen Strukturen von  $\text{LiMPO}_4$  und  $\text{LiMVO}_4$  (siehe Abbildung 110 bis Abbildung 113, jeweils (b)) in der Olivin-Struktur verstanden werden. Hierbei ist zu beachten, dass eine Dotierung bei weitem nicht einer entsprechenden Anteilgewichtung verschiedener Zustandsdichten entsprechen muss. Jedoch kann, auch aufgrund des recht ionischen Charakters der hier besprochenen Verbindungen, ein qualitatives Bild erhalten werden, wo in etwa die energetischen Niveaus des eindotierten Vanadiums relativ zu den sonstigen Niveaus liegen sollten. Für alle Verbindungen  $\text{LiMVO}_4$  wurde festgestellt, dass unterhalb von 0 eV nur eine sehr geringfügige Zustandsdichte für V vorliegt (Vanadium ist weniger elektropositiv als P). Die Hauptzustandsdichte der Vanadium d-Zustände befindet sich in allen Fällen zwischen 2 und 3 eV. Daraus ergibt sich für alle Verbindungen, so eine Dotierung denn tatsächlich experimentell gelingt, dass die HOMO-LUMO-Differenz in diesen Fällen vermutlich einen teilweisen Charge-Transfer-Charakter des besetzten M/O-Zustandes auf das unbesetzte V/O-Niveau erhält. Da der ionische Charakter der Verbindung im Zuge der Dotierung zunimmt, scheint die Aufspaltung der M-Niveaus verglichen zu  $\text{LiMPO}_4$  tendenziell größer zu sein (insbesondere besetzte M-Niveaus scheinen energetisch abgesenkt zu sein).

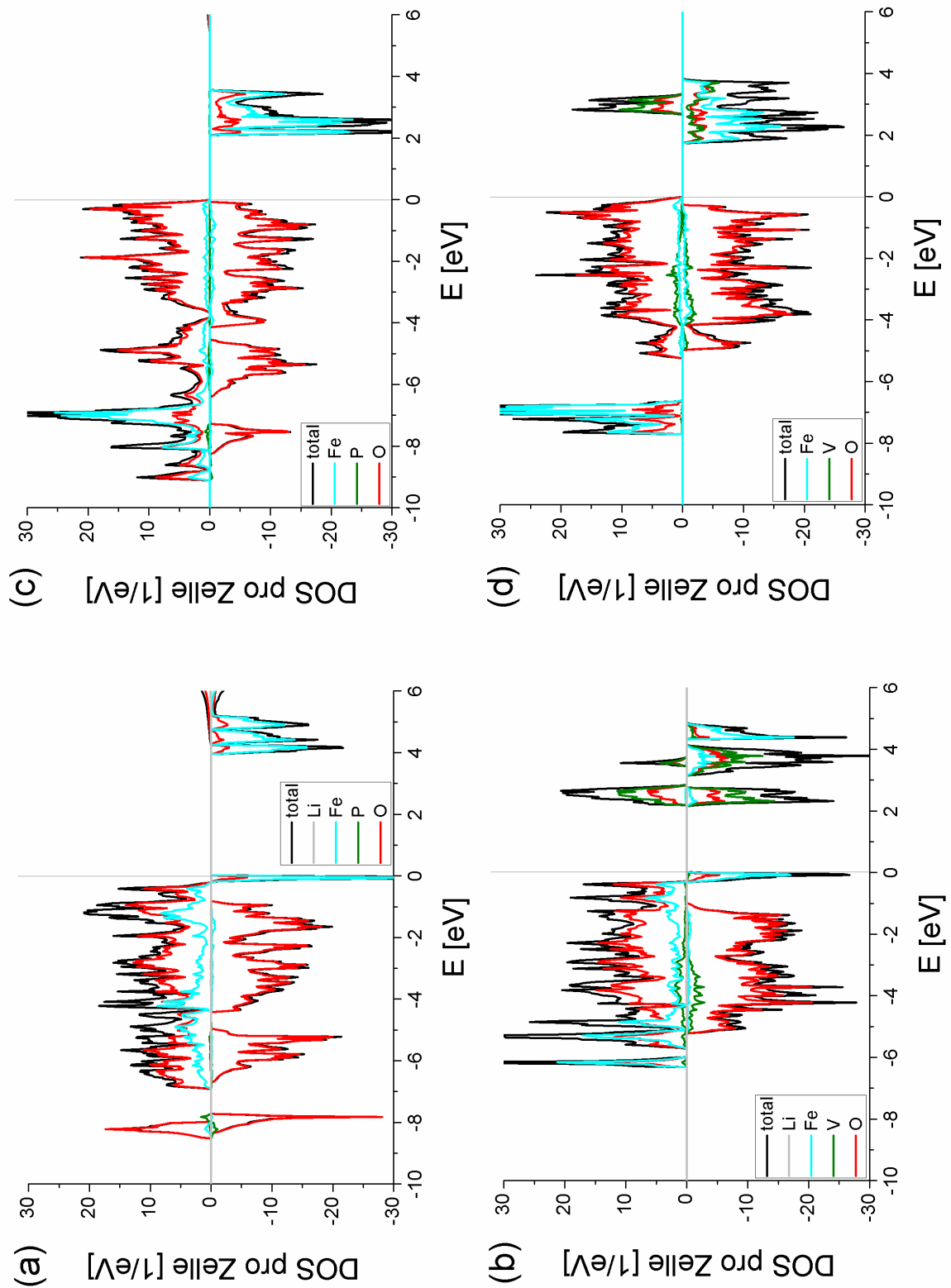


Abbildung 110. Gesamt- und partielle DOS der Verbindungen  $\text{LiFePO}_4$  (a),  $\text{LiFeVO}_4$  (b),  $\text{FePO}_4$  (c) sowie  $\text{FeVO}_4$  (d). Für die Elemente Fe und V ist zwar die Gesamtzustandsdichte gezeigt, jedoch besitzt diese fast ausschließlich d-Orbital-Charakter. Alle Verbindungen wurden in der Olivin-Struktur (RG  $Pnma$ ) gerechnet. Der höchste besetzte Zustand wurde auf 0 eV gesetzt.

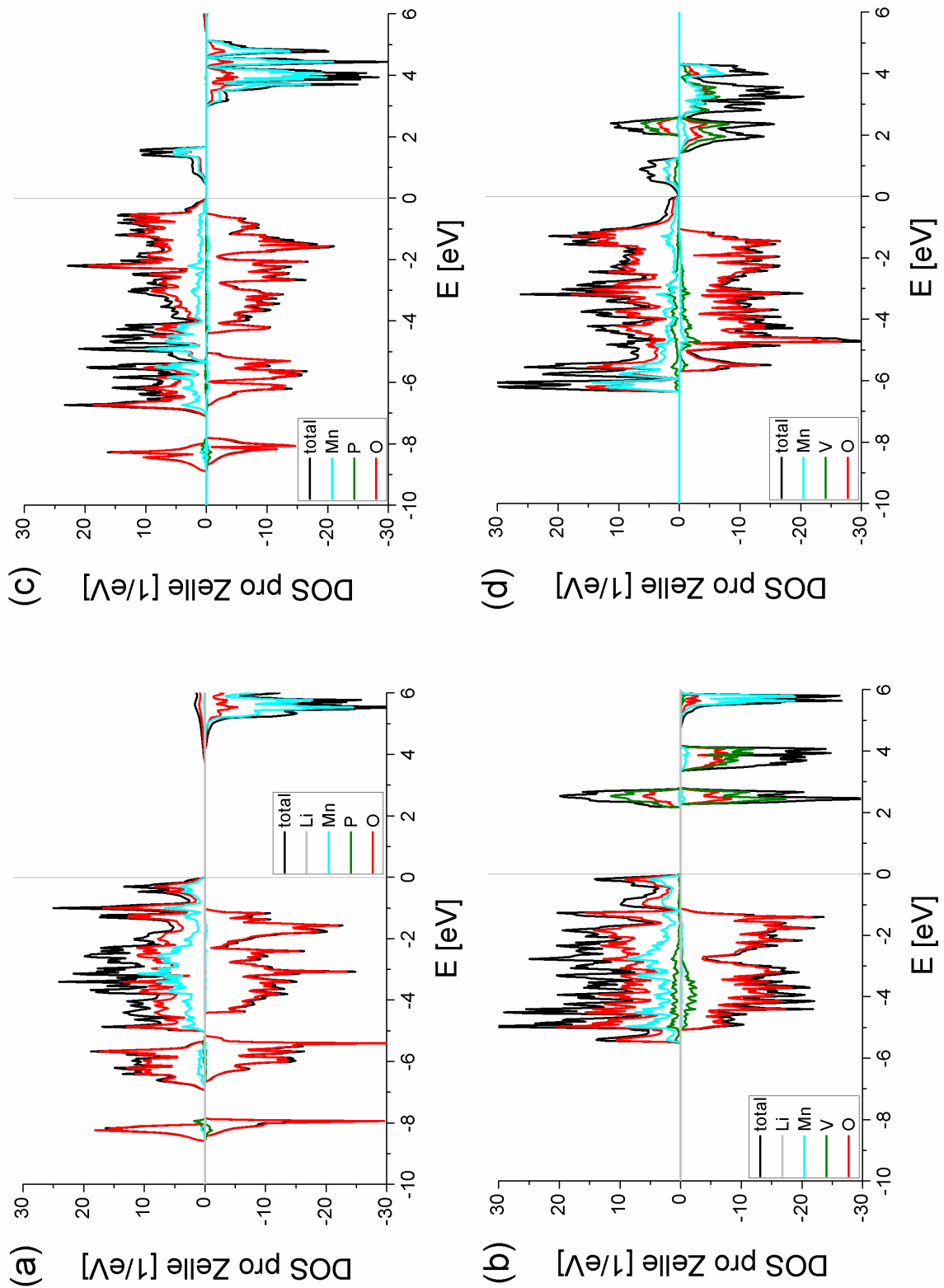


Abbildung 111. Gesamt- und partielle DOS der Verbindungen  $\text{LiMnPO}_4$  (a),  $\text{LiMnVO}_4$  (b),  $\text{MnPO}_4$  (c) sowie  $\text{MnVO}_4$  (d). Für die Elemente Mn und V ist zwar die Gesamtzustandsdichte gezeigt, jedoch besitzt diese fast ausschließlich d-Orbital-Charakter. Alle Verbindungen wurden in der Olivin-Struktur (RG  $Pnma$ ) gerechnet. Der höchste besetzte Zustand wurde auf 0 eV gesetzt.

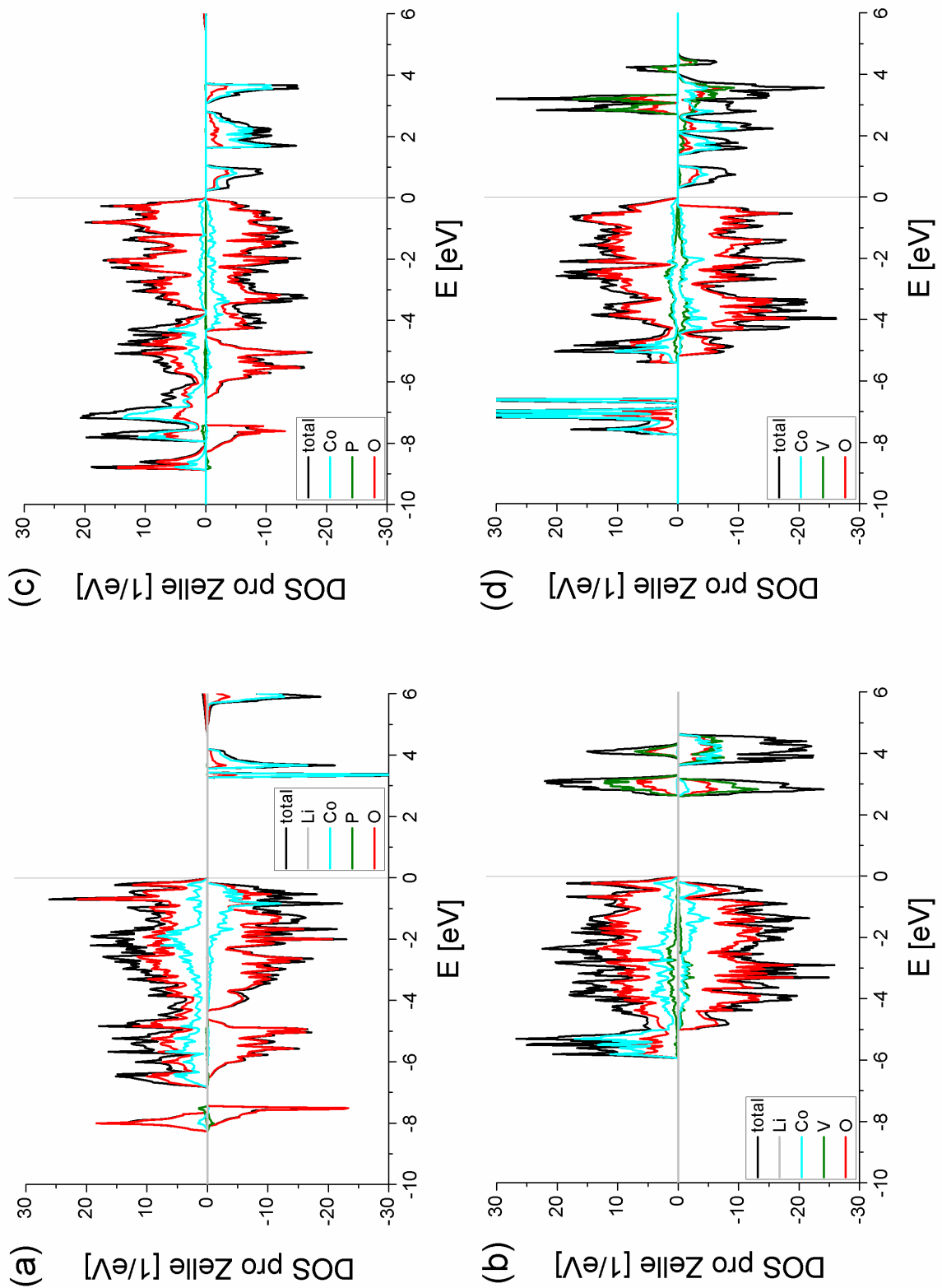


Abbildung 112. Gesamt- und partielle DOS der Verbindungen  $\text{LiCoPO}_4$  (a),  $\text{LiCoVO}_4$  (b),  $\text{CoPO}_4$  (c) sowie  $\text{CoVO}_4$  (d). Für die Elemente Co und V ist zwar die Gesamtzustandsdichte gezeigt, jedoch besitzt diese fast ausschließlich d-Orbital-Charakter. Alle Verbindungen wurden in der Olivin-Struktur (RG  $Pnma$ ) gerechnet. Der höchste besetzte Zustand wurde auf 0 eV gesetzt.



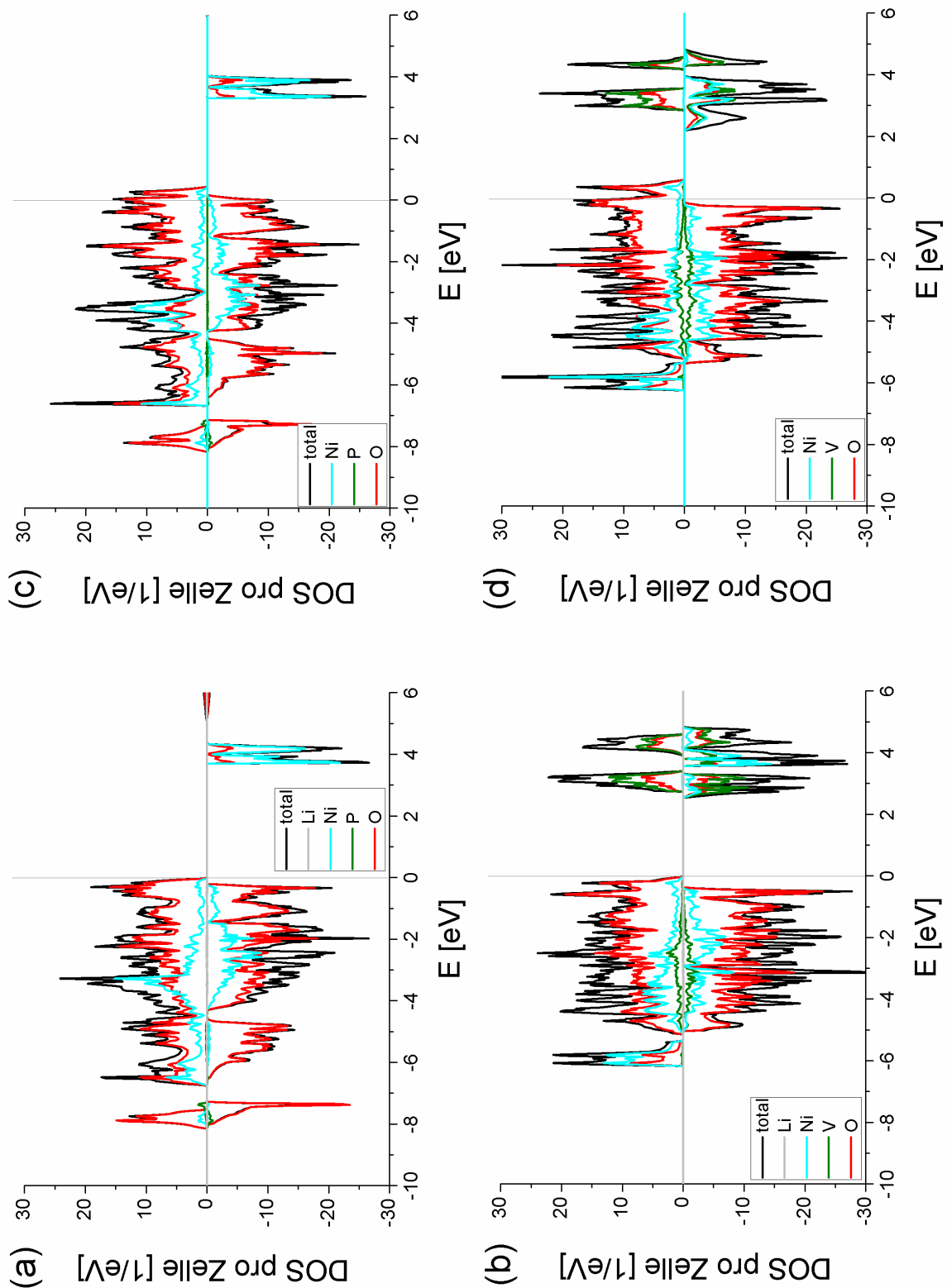


Abbildung 113. Gesamt- und partielle DOS der Verbindungen  $\text{LiNiPO}_4$  (a),  $\text{LiNiVO}_4$  (b),  $\text{NiPO}_4$  (c) sowie  $\text{NiVO}_4$  (d). Für die Elemente Ni und V ist zwar die Gesamtzustandsdichte gezeigt, jedoch besitzt diese fast ausschließlich d-Orbital-Charakter. Alle Verbindungen wurden in der Olivin-Struktur (RG  $Pnma$ ) gerechnet. Der höchste besetzte Zustand wurde auf 0 eV gesetzt.

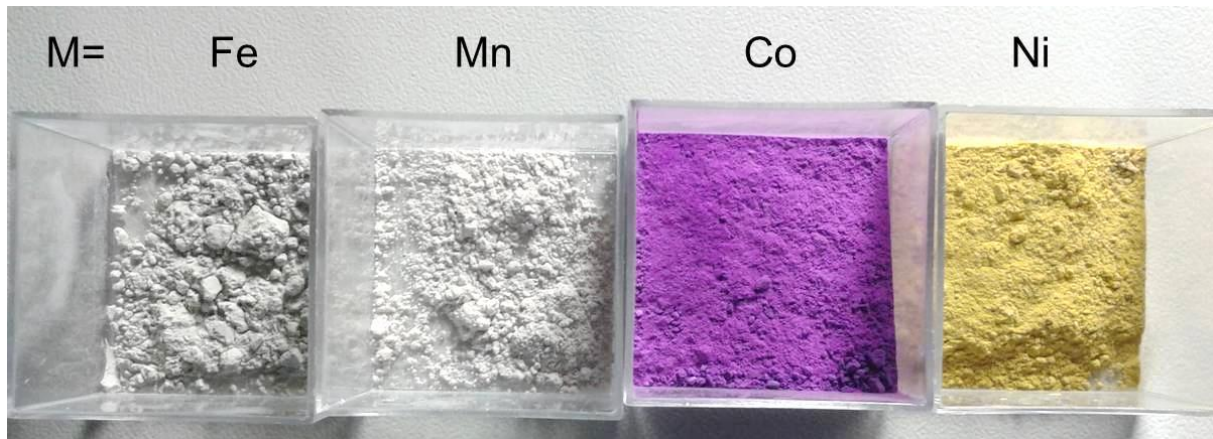


Abbildung 114. Die Farben der Verbindungen  $\text{LiMPO}_4$ .

Eine Erniedrigung des Abstandes zwischen besetztem und unbesetztem Niveau durch Eindotieren von Vanadat könnte für das Material  $\text{LiMPO}_4$  interessante Eigenschaftsänderungen zur Folge haben. So wäre dies günstig für die Änderung der elektronischen Leitfähigkeit: Da die „Bandlücke“ demnach vermutlich einem teilweisen Charge-Transfer von  $\text{M}^{2+}$  auf  $\text{V}^{5+}$  entspräche, entstehen so bei Temperaturen jenseits von 0 K formal auch  $\text{M}^{3+}$  und  $\text{V}^{4+}$  in der Struktur. Dies sollte eine gewisse Hopping-Leitfähigkeit des Materials begünstigen, bei welcher die Ladung des  $\text{M}^{3+}$ , welches als eine Art Elektronenloch  $\text{h}^+$  (Holon) zu verstehen ist, zwischen den M-Atomen weitergereicht werden kann. Entsprechend Analoges gilt natürlich auch für die V-Atome, jedoch ist hier zu bedenken, dass bei einer Vanadat-Dotierung der Abstand der Vanadium-Atome aus statistischen Gründen im Schnitt viel größer ist.

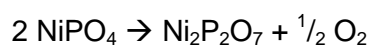
Betrachtet man die berechneten Zustandsdichten der beim Laden der Batterie entstehenden Materialien  $\text{MPO}_4$  (siehe Abbildung 110 bis Abbildung 113, jeweils (c)), so werden hier deutliche Unterschiede festgestellt. Für  $\text{FePO}_4$  ist der energetische Unterschied zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen deutlich höher ( $\sim 2$  eV). Dies liegt darin begründet, dass  $\text{Fe}^{5+}$  ein  $d^5$ -System ist und dadurch eine zusätzliche Stabilisierung erfährt. Für die Verbindungen  $\text{MnPO}_4$  und  $\text{CoPO}_4$  wird diese berechnete Lücke deutlich kleiner. Die Verteilung der Spin-Up und -Down-Niveaus auf besetzte und unbesetzte Zustände entspricht für  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$  dem, was für die entsprechenden 3-wertigen Kationen in high-Spin-Konfiguration zu erwarten wäre.

Für  $\text{NiPO}_4$  hingegen ergibt sich für die DOS ein auf den ersten Blick merkwürdig anmutendes Bild. Das Fermi-Niveau liegt inmitten von Sauerstoffzuständen und die DOS weist daher auf einen metallischen Charakter der Verbindung hin. Betrachtet man weiterhin die partiellen DOS für Ni in  $\text{LiNiPO}_4$  und  $\text{NiPO}_4$  so sehen diese für beide Verbindungen recht ähnlich aus und lassen in beiden Fällen auf 2-wertiges Nickel schließen. Diese Beobachtung deckt sich

### 6 Ergebnisse und Diskussion: Phosphat-Vanadat-Mischkristalle

mit der Berechnung von Zhou et al., welche für  $\text{LiNiPO}_4$  und  $\text{NiPO}_4$  gleichgroße magnetische Momente fanden [39] (eine detaillierte Beschreibung und Diskussion der DOS der Verbindungen erfolgte dort nicht). Für das Bild der gleichen Valenz von Ni in  $\text{LiNiPO}_4$  und  $\text{NiPO}_4$  sprechen auch die in Tabelle 45 angegebenen, mittels Bader-Analyse erhaltenen Formalladungen der einzelnen Atome. Beim Vergleich der Ladung der M-Atome in  $\text{LiMPO}_4$  mit der in  $\text{MPO}_4$  ( $M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ ) lässt sich in diesen Fällen eine deutliche Erhöhung dieser für den Übergang von  $\text{LiMPO}_4$  nach  $\text{MPO}_4$  feststellen; die Ladung ändert sich dabei um ca. 0.27 - 0.43 Einheiten. Das gleiche Bild ergibt sich für die entsprechenden Vanadate dieser 3 Metallspezies; auch in diesen Fällen nimmt die Ladung zwischen 0.24 - 0.40 Einheiten zu. Für die formale Delithierung von  $\text{LiNiPO}_4$  zu  $\text{NiPO}_4$  ist die Ladungsänderung hingegen sehr gering ( $\sim 0.05$  Einheiten) und es erfolgt vielmehr eine Änderung der Ladung der Sauerstoffatome. Es ist weiterhin zu beachten, dass sich die Ladung von P/V im Zuge der Delithierung praktisch nicht ändert. Dies bedeutet für  $\text{NiPO}_4$ , dass die Sauerstoffe eine geringere Ladung tragen und daher formal einen teilweise „peroxidischen Charakter“  $\text{O}^{2-\delta}$  besitzen. Der Unterschied zu den anderen Olivin-Materialien  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ ) wird dabei in der zunehmenden Spannung gegen Li (siehe auch Tabelle 46), welche in gewissem Maße mit der Ionisierungsenergie korreliert, deutlich. Für  $\text{Ni}^{2+}$  scheint die Ionisierungsenergie im „Setting“ der Struktur höher als für  $\text{O}^{2-}$  als zu sein, wohingegen die Ionisierungsenergien für Fe, Mn, Co geringer als die von  $\text{O}^{2-}$  sind.

Es stellt sich die Frage, ob einer solchen Berechnung Glauben geschenkt werden darf? Die Rechnung zeigt, dass sich für  $\text{NiPO}_4$  in der Olivin-Struktur eine elektronische Struktur ergibt, die real nur wenig Stabilität besitzen sollte. Aufgrund des so sichtbaren reaktiven Charakters der Sauerstoff-Ionen sollte diese Verbindung zur Zersetzung neigen und eine hohe Reaktivität gegenüber Elektrolytmaterialien besitzen. Eine Stabilisierung des Zustandes könnte daher im Abspalten von Sauerstoff bei gleichzeitiger Bildung von Verbindungen mit kondensierten Phosphattetraedern gemäß



oder struktureller Reorganisation bestehen. In der Tat wird experimentell die Zersetzung / Umwandlung des delithierten Materials  $\text{NiPO}_4$  beobachtet. So zeigen die von Wolfenstine und Allen [89] durchgeführten Untersuchungen, dass  $\text{LiNiPO}_4$  zwar bei einer Spannung von ca. 5.1 V delithiert werden kann, aber eine anschließende Lithierung nicht mehr möglich ist. Dies wird von den Autoren durch die Bildung einer amorphen Phase (strukturelle Umwandlung) des entstehenden  $\text{NiPO}_4$  erklärt. Die hier dargestellten Ergebnisse zeigen erstmals aus theoretischer Sicht, warum  $\text{LiNiPO}_4$ , welches aufgrund seiner hohen Zellspannung zwar hoch interessant ist, aus struktureller Sicht kein geeignetes Kathodenmaterial darstellen dürfte: die elektronische Struktur eines hypothetischen  $\text{NiPO}_4$  in

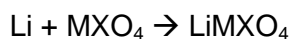
der Olivin-Struktur ist durch die formale Oxidation des Sauerstoffes und dessen Anbindung an das „Phosphor-Kation“ so ungünstig, dass eine strukturelle Umwandlung oder die Zersetzung des Materials bzw. des umgebenden Elektrolyten erfolgen muss.

**Tabelle 45. Mittels Bader-Analyse berechnete Formalladungen der einzelnen Atome in den Verbindungen LiMXO<sub>4</sub> und MXO<sub>4</sub>. O<sub>avg.</sub> Bezeichnet die mittlere Ladung der Sauerstoff-Ionen (Anzahl-gewichtet). Die Summe aller Bader-Ladungen in einer Verbindung ergibt 0.**

	LiFePO <sub>4</sub>	LiFeVO <sub>4</sub>	FePO <sub>4</sub>	FeVO <sub>4</sub>	LiMnPO <sub>4</sub>	LiMnVO <sub>4</sub>	MnPO <sub>4</sub>	MnVO <sub>4</sub>
<b>Li</b>	+0.88	+0.88			+0.88	+0.88		
<b>M</b>	+1.43	+1.42	+1.86	+1.82	+1.51	+1.50	+1.78	+1.73
<b>X</b>	+3.50	+1.83	+3.52	+1.87	+3.53	+1.80	+3.54	+1.86
<b>O1</b>	-1.45	-1.03	-1.34	-0.85	-1.46	-1.01	-1.29	-0.83
<b>O2</b>	-1.48	-1.05	-1.35	-0.91	-1.50	-1.04	-1.30	-0.89
<b>O3</b>	-1.44	-1.02	-1.35	-0.97	-1.48	-1.06	-1.36	-0.94
<b>O<sub>avg.</sub></b>	-1.45	-1.03	-1.35	-0.92	-1.48	-1.05	-1.33	-0.90
	LiCoPO <sub>4</sub>	LiCoVO <sub>4</sub>	CoPO <sub>4</sub>	CoVO <sub>4</sub>	LiNiPO <sub>4</sub>	LiNiVO <sub>4</sub>	NiPO <sub>4</sub>	NiVO <sub>4</sub>
<b>Li</b>	+0.88	+0.87			+0.87	+0.87		
<b>M</b>	+1.35	+1.36	+1.64	+1.60	+1.31	+1.27	+1.36	+1.32
<b>X</b>	+3.50	+1.81	+3.50	+1.85	+3.52	+1.84	+3.52	+1.86
<b>O1</b>	-1.44	-0.99	-1.29	-0.78	-1.43	-1.00	-1.20	-0.73
<b>O2</b>	-1.48	-1.01	-1.32	-0.85	-1.46	-1.00	-1.21	-0.79
<b>O3</b>	-1.40	-1.01	-1.27	-0.91	-1.41	-0.99	-1.23	-0.83
<b>O<sub>avg.</sub></b>	-1.43	-1.01	-1.28	-0.86	-1.43	-1.00	-1.22	-0.79

In Tabelle 45 ist weiterhin zu erkennen, dass die V-Kationen nach Bader eine deutlich geringere Ladung tragen als die P-Kationen. Dies ist durch die höhere Elektropositivität von Phosphor zu erklären. Es ist weiterhin auffällig, dass beide Ionensorten in den Verbindungen LiMXO<sub>4</sub> und MXO<sub>4</sub> stets annähernd die gleiche Ladung tragen, was zeigt, dass diese am Redoxprozess der Batterie praktisch nicht beteiligt sind. Der hohe Kovalenz-Charakter der Phosphor-Sauerstoff-Bindung ist anhand der Bader-Analyse nicht zu erkennen.

Mittels theoretischer Berechnungen ist es weiterhin möglich, die Zell-Spannungen der Verbindungen ohne Stromfluss gegenüber Li vorherzusagen, wobei man sich auf Li auch bei experimentellen Bestimmungen der Zellspannungen zumeist als Referenz üblicherweise bezieht (ähnlich wie bei der Standard-Wasserstoff-Elektrode für galvanische Elemente). Der Entladeprozess der Reaktion wird dann durch die Reaktion



## 6 Ergebnisse und Diskussion: Phosphat-Vanadat-Mischkristalle

angegeben. Hierbei wird vernachlässigt, dass die bestimmten Energien bei einer Temperatur von 0 K bestimmt wurden (bei 0 K gilt  $\Delta G = \Delta H$ ). Vereinfacht lässt sich die Spannung  $V$  dann gemäß

$$V = [\Delta G(\text{Li}) + \Delta G(\text{MXO}_4) - \Delta G(\text{LiMXO}_4)] / (z \cdot F)$$

berechnen. Die für  $V$  bestimmten Werte der Verbindungen  $\text{LiMXO}_4$  sind in Tabelle 46 angegeben. Die berechneten Spannungen der Phosphate stimmen mit den von Zhou et al. [39] bestimmten Werten gut überein, obwohl in der hier vorliegenden Arbeit keine detaillierte Anpassung des Wertes für  $U$  erfolgte. Zhou et al. konnten jedoch zeigen, dass die prinzipielle Verwendung der +U-Methode eine deutlich genauere Beschreibung um ca. 0.6 – 1 V im Vergleich zu „bloßer“ GGA erlaubt. Laut Padhi et al. [6] sollte sich beim Übergang von einer Verbindung mit stärker kovalent gebundenem X-Kation zu einer Verbindung mit eher ionisch gebundenem Anion die Spannung geringfügig erniedrigen; dies wird dadurch verursacht, dass die kovalente Bindung zum M-Kation durch kovalente Bindung zum X-Kation vermindert wird. Für einen Austausch von Phosphat gegen Vanadat in  $\text{LiFePO}_4$  und  $\text{LiMnPO}_4$  wird dies scheinbar richtig berechnet, auch wenn die Änderung selbst mit ca. 0.16 bzw. 0.05 V recht gering ausfällt. Für  $\text{LiCoPO}_4$  ergibt sich eine geringfügige Erhöhung der Spannung und für  $\text{LiNiPO}_4$  ist die Änderung nur schwer zu deuten, da auch für ein delithiertes  $\text{NiVO}_4$  scheinbar keine merkliche Oxidation des  $\text{Ni}^{2+}$  stattgefunden hat. Dass die Vanadat-Dotierung anscheinend nur einen geringen Einfluss auf die Zellspannung besitzt liegt vermutlich daran, dass die prinzipielle strukturelle Anordnung und die Art des M-Kations den Haupteffekt auf die exakte Größe der Redoxenergie des  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ -Redox-Paares besitzen sollte; der Bindungscharakter von Phosphat- und Vanadat scheint ausgehend von den hier gezeigten Ergebnissen einen recht geringen Einfluss zu besitzen.

**Tabelle 46. Mittels GGA+U berechnete Spannungen der Verbindungen  $\text{LiMXO}_4$  gegen Li.**

Spannung $V$ der Verbindungen für $\text{LiMXO}_4$ gegen Li [V]	X = P	X = P nach Zhou et al. (berechnet) [39]	X = V
M = Fe	3.65	3.47	3.49
M = Mn	4.07	4.04	4.02
M = Co	4.59	4.73	4.71
M = Ni	5.09	5.07	4.90

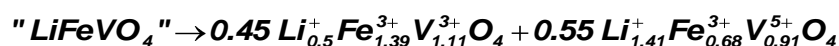
An dieser Stelle sei auch ein Kommentar zu Berechnungen von  $\text{LiFeVO}_4$  angebracht. Betrachtet man die DOS (partielle DOS) dieser Verbindung in der Olivin-Struktur sowie die Bader-Ladungen im Vergleich zu  $\text{LiFePO}_4$  so scheint es sich auch in diesem Fall recht zweifelsfrei um zweiwertiges Eisen und pentavalentes Vanadium zu handeln. Hierbei wirkt die strukturelle Anordnung allem Anschein nach dirigierend für die entsprechenden

Oxidationsstufen: da vierwertiges Vanadium in tetraedrischer Koordination nicht gut stabilisiert werden kann (solche Verbindungen sind real nicht bekannt) und die Struktur im Verlauf der Rechnung nur geringe Relaxationsmöglichkeiten besitzt, erzwingt die vorgegebene Koordination, dass keine Redoxreaktion zwischen diesen beiden Spezies stattfindet. Aufgrund der gegebenen Möglichkeiten war eine Berechnung unter Verwendung einer großen Superzelle und der Molecular Dynamics-Methode leider nicht möglich. Dennoch ist hier zu erkennen, dass es sich für solche Rechnungen anbietet die gefundenen Ergebnisse experimentell zu validieren. So konnten Liivat et al. [54] in ihren theoretischen Untersuchungen der Verbindungen  $\text{Li}_x\text{FeXO}_4$  ( $X = \text{Si}; \rightarrow x = 2, 1$ ;  $X = \text{V} \rightarrow x = 2, 1, 0$ ) im Strukturtyp von  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  (RG  $Pmn2_1$ ) prinzipiell ähnliche Ergebnisse bezüglich der Oxidationsstufe für Fe in  $\text{LiFeVO}_4$  erhalten: die tetraedrische Koordination von Vanadium lässt praktisch keine anderen Oxidationsstufen zu. Interessanterweise konnte die Gruppe für  $\text{Li}_2\text{FeVO}_4$  sogar tetraedrisch koordiniertes  $\text{V}^{4+}$  erhalten, was experimentell nur sehr schwierig zu stabilisieren sein dürfte. Hier sei nochmals darauf hingewiesen, dass auch die Lithiierungsversuche an  $\text{FeVO}_4$  von Hayashibara et al. [128] im Wesentlichen das in dieser Arbeit „gezeichnete Bild“ der hypothetischen Verbindung  $\text{LiFeVO}_4$  bestätigen: Deren Untersuchungen zeigen, dass sich die Verbindung bei Lithiierung zersetzt und mittels zusätzlicher Mößbauer-Untersuchungen wurde nachgewiesen, dass vor Reduktion von  $\text{Fe}^{3+}$  erst die Reduzierung der Oxidationsstufe des Vanadiums erfolgt,

#### 6.4 Das System $\text{LiFe}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ – Einige Bemerkungen

Wie bereits in der Einleitung von Kapitel 6 erwähnt, beschreiben Hong et al. [197] die Synthese von Verbindungen des Typs  $\text{LiFe}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ . In diesem Kapitel soll die Problematik bei der Herstellung solcher Verbindungen dargelegt, eigene Syntheseveruche unter Berücksichtigung dieser Problematiken beschrieben sowie ein Vergleich mit den Ergebnissen von Hong et al. [197], welche von der Gruppe erst kürzlich selbst widerrufen wurden [198], gemacht werden.

Im Kapitel 5.1 wurden ausführlich Ergebnisse der Darstellungsversuche der Verbindung  $\text{LiFeVO}_4$  beschrieben. Hierbei zeigte sich, dass  $\text{Fe}^{2+}$  gegenüber  $\text{V}^{5+}$  nicht stabil ist, sondern  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{V}^{4+}$  die gegenüber einander stabilen Spezies sind. Da  $\text{V}^{4+}$  jedoch zur Disproportionierung neigt, kann eine Verbindung der formalen Zusammensetzung  $\text{LiFeVO}_4$  bei den in dieser Arbeit untersuchten Bedingungen nur als zweiphasige Mischung aus Spinellen gemäß



erhalten werden. Weiterhin wurde erarbeitet, dass zur Fixierung des Sauerstoffgehaltes auf Edukte mit reduktiven Eigenschaften (wie z. B.  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ,  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Acetate, etc.) sowie reduktive Reaktionsbedingungen verzichtet werden muss, da  $\text{V}^{5+}$  unter diesen Bedingungen leicht reduziert werden kann (z. B. [211]). Insbesondere wasserstoffhaltige Reaktionsatmosphären können nach gemachter Erfahrung nicht zum Erhalt von pentavalentem Vanadium führen. In reiner Wasserstoffatmosphäre kann  $\text{V}_2\text{O}_5$  bis hin zu  $\text{V}_2\text{O}_3$  reduziert werden und geringere Wasserstoffpartialdrücke führen immerhin zur Bildung von gemischtvalenten Vanadiumoxiden. Auch reines  $\text{V}_2\text{O}_5$  neigt, wenn nicht in Form von Vanadat in einer Verbindung fixiert, in Inertgasatmosphären bei hohen Temperaturen zur Abgabe von Sauerstoff [212].

Diese Eigenschaften von Vanadiumoxiden erschweren daher die Darstellung von  $\text{LiFe}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ -Mischkristallen. Die Verwendung von kohlenstoffhaltigen Edukten (Eisen(II)-Oxalat) und / oder reduktiven Reaktionsbedingungen ist höchst problematisch und es bedarf vermutlich stark optimierte Reaktionsbedingungen (wenn überhaupt), um solche Synthesewege erfolgreich zur Darstellung dieser Verbindungen unter Erhalt der Sauerstoffstöchiometrie zu beschreiten. Auch muss berücksichtigt werden, dass die Verwendung von Reaktionsrouten, die zur Bildung von  $\text{FeP}_2$ -Nebenphasen [66] führen, vermutlich ebenso bedenklich sind, da diese Verbindung mit großer Wahrscheinlichkeit ebenfalls mit  $\text{V}^{5+}$  eine Redoxreaktion eingeht und zu einem Abweichen der Sauerstoffbilanz führt. An dieser Stelle muss weiterhin bedacht werden, dass bislang keine Verbindung bekannt ist, die sowohl  $\text{Fe}^{2+}$  als auch  $\text{V}^{5+}$  enthält, was die Zuversicht, mit der

Darstellungsversuche von  $\text{LiFe}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  im Olivin-Typ unternommen werden sollten, deutlich mindert. Aufgrund der Komplexität und Mehrphasigkeit von „ $\text{LiFeVO}_4$ “ erschien die Untersuchung der Vanadium-reichen Seite des Systems weiterhin wenig sinnvoll.

Unter Berücksichtigung all dieser Punkte wurde die Darstellung aus stöchiometrischen Mischungen an  $\text{LiFePO}_4$  und des Gemisches der Zusammensetzung  $\text{LiFeVO}_4$  (siehe Kapitel 5.1, Seite 97) versucht, wobei erstere aus  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  und  $\text{Fe}_{1.5}\text{PO}_4$  zur Vermeidung der Bildung von Nebenphasen hergestellt wurde. Es wurden dabei nur die Zusammensetzungen mit  $x = 0.95 / 0.90$  untersucht, welche jedoch ausreichend aussagekräftige Ergebnisse zur prinzipiellen Dotierbarkeit nach dem Mechanismus  $\text{LiFe}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  liefern.

Es konnten keine einphasigen Produkte mit Olivin-Struktur erhalten werden. In Tabelle 47 sind die Phasenanteile der gefundenen Phasen aufgelistet, wobei für den Korund-Typ (vermutlich  $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_3$ , Begründung siehe unten) Strukturdaten von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und für den Olivin-Typ Strukturdaten von  $\text{LiFePO}_4$  verwendet wurden. Die Korund-Typ Phase und  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  treten systematisch auf und deren Gehalt nimmt mit sinkendem  $x$  zu. Für den Olivin-Typ wurden strukturelle Parameter angepasst. Aus den verfeinerten Gitterparametern der  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ -Phase lässt sich schließen, dass diese keine merklichen Vanadat-Anteile beinhaltet. Für  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  lässt sich die Zusammensetzung aus den Gitterparametern nicht abschätzen, da die Verbindungen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [213] und  $\text{FeVO}_3$  [214] annähernd gleiche Gitterparameter und Zellvolumina besitzen ( $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{V}^{3+}$  haben annähernd gleichen Ionenradius [55]), und im System  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{V}_2\text{O}_3$  besteht laut Cros [214] keine lineare Abhängigkeit der Parameter. Die vorliegenden Phasen lassen vermuten, dass  $\text{V}^{5+}$  mit  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{V}^{3+}$   $\text{Fe}^{3+}$  reagiert hat. Die aufgenommenen Beugungsbilder sind in Abbildung 115, die Rietveld-Analyse des Ansatzes der Zusammensetzung  $\text{LiFe}(\text{PO}_4)_{0.9}(\text{VO}_4)_{0.1}$  in Abbildung 116 dargestellt.

Tabelle 47. Verfeinerte Phasenanteile auftretender Phasen im System  $\text{LiFe}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ .

$x$ in $\text{LiFe}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$	Anteil Olivin- Typ [wt-%]	Zellvolumen Olivin-Typ [ $\text{\AA}^3$ ]	Anteil Korund- Typ [wt-%]	Anteil $\text{Li}_3\text{PO}_4$ [wt-%]
<b>1.00</b>	100	291.19	0	0
<b>0.95</b>	92.6	291.13	4.3	3.1
<b>0.90</b>	86.2	290.79	10.1	3.7



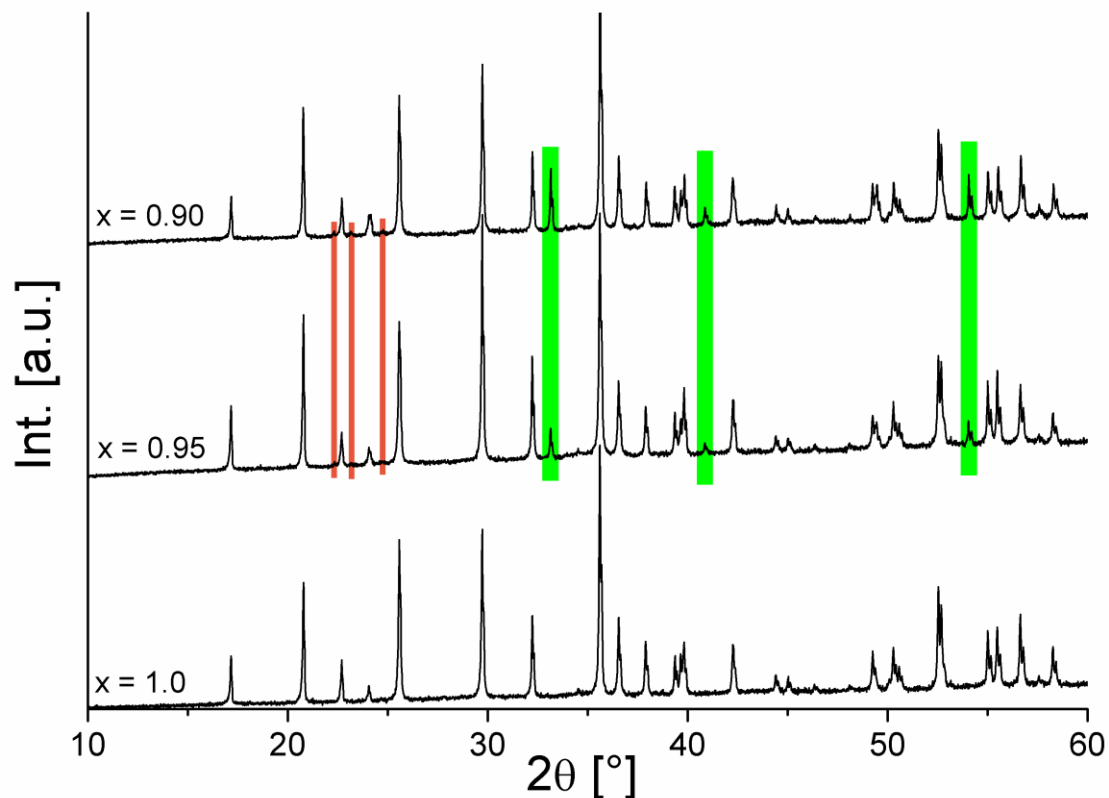


Abbildung 115. Aufgenommene Diffraktogramme der Verbindungen  $\text{LiFe}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ . Indikator-Reflexe der Korund-Typ-Phase und  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  sind mit grün bzw. orange hinterlegt.

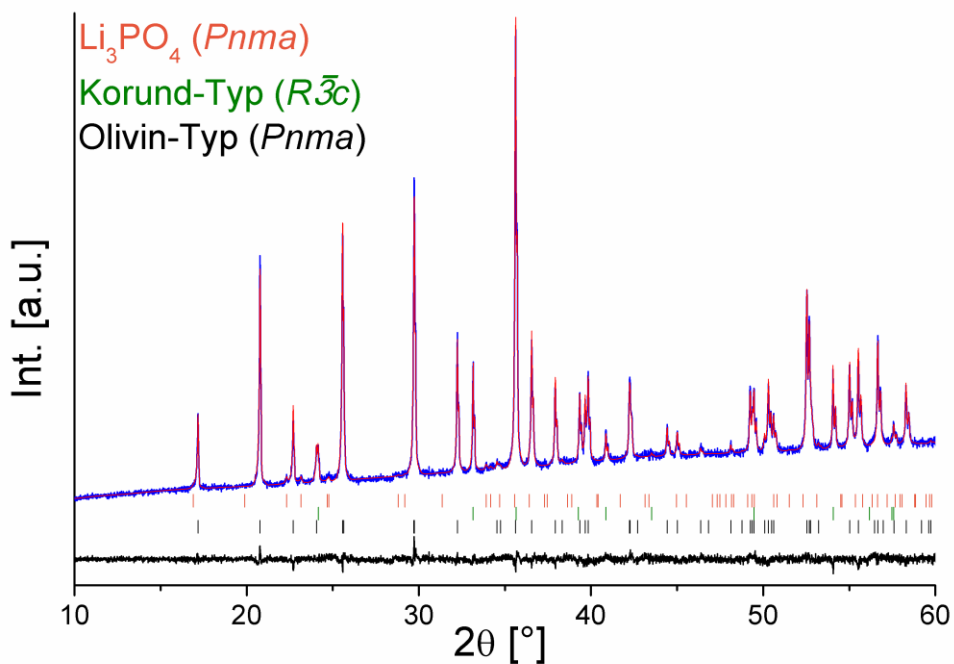


Abbildung 116. Rietveld-Analyse des Produktgemisches der Zusammensetzung  $\text{LiFe}(\text{PO}_4)_{0.90}(\text{VO}_4)_{0.95}$ . Messung blau, verfeinerte Kurve rot, Differenzkurve schwarz. Zur besseren Darstellung wurden Messung und verfeinerte Kurve um eine lineare Funktion korrigiert.

Die Bestimmung der genauen Phasenzusammensetzungen ist anhand der hier vorliegenden Daten nicht möglich. Wird davon ausgegangen, dass  $V^{3+}$  in der Korund-Phase vorliegt, so können für die Probe mit  $x = 0.9$  die Phasenzusammensetzungen für Korund- bzw. Olivin-Typ-Phase zu  $FeVO_3$  und  $Li_{0.98}Fe_{1.025}P_{0.98}O_4$  gewählt werden, um näherungsweise auf die Ausgangs-Zusammensetzung  $LiFe(PO_4)_{0.9}(VO_4)_{0.1}$  zu kommen. Dies erfolgt dann jedoch halbwegs willkürlich, und auch durch andere Ionenverteilungen kann die Zusammensetzung entsprechend angenähert werden. Alternativ kann Vanadium in der Olivin-Typ-Phase angenommen werden, was in einer kürzlich erschienen Veröffentlichung als möglich dargestellt wird [198] (siehe insbesondere auch Ende dieses Kapitels). Die oben angegebenen Phasenzusammensetzungen sind insofern kritisch, dass hier die Existenz von  $Fe^{3+}$  in der Olivin-Phase angenommen wird. Das Beugungsbild der Olivin-Phase lässt sich weiterhin sehr gut mit der Struktur von  $LiFePO_4$  beschreiben, so dass in der Tat nur geringe Abweichungen in der Stöchiometrie für die Olivin-Phase zu erwarten sind: der Effekt der Volumenabnahme ist nicht allzu groß ( $\sim 0.4 \text{ \AA}^3$ ); für die alternative Dotierung von  $LiFePO_4$  zu  $Li_{0.9}Fe_{1.05}PO_4$  wird bereits eine Volumenzunahme von ca.  $1 \text{ \AA}^3$  beobachtet und für das System  $LiMn(PO_4)_x(VO_4)_{1-x}$  (siehe Kapitel 6.5, Seite 222) ist für  $x = 0.1$  bereits eine Volumenzunahme um ca.  $3 \text{ \AA}^3$  erkennbar.

Da das Zellvolumen abnimmt - entgegen der Erwartung für einen Phosphat-gegen-Vanadat-Austausch - und systematische Nebenphasen auftreten ist eine Dotierung entsprechend  $LiFe(PO_4)_x(VO_4)_{1-x}$  sehr unwahrscheinlich. Die auftretenden Nebenphasen zeigen, dass die Chemie eines solchen Systems recht kompliziert ist. Weiterhin wurde das Auftreten der Korund-Typ-Phase bereits in der Diplomarbeit im Zuge von Synthesversuchen von Mischkristallen aus  $LiFePO_4$  und  $LiMnVO_4$  beobachtet [95]; auch in diesem Fall wurden keine einphasigen Verbindungen erhalten.

Es soll an dieser Stelle ein kurzer Kommentar erfolgen, warum Hong et al. [197] keine Verbindungen des Typs  $LiFe(PO_4)_x(VO_4)_{1-x}$ , sondern Olivin-Phasen anderer Stöchiometrie und Kationenverteilung hergestellt haben (was die Gruppe in einer kürzlich erschienen Veröffentlichung selbst erkannte [198], s.u.):

- Die Zusammensetzung der Ansätze wurde nicht entsprechend der Formel  $LiFe(PO_4)_x(VO_4)_{1-x}$  gewählt. Stattdessen wurde von Ansätzen der Zusammensetzung  $LiFe_yV_{1-y}PO_4$  ausgegangen. Für  $y = 0.05$  tauchte zwar nur  $Fe_2P$  als Nebenphase bei den Präparationen auf, jedoch kann sich daraus keine Zusammensetzung  $LiFe(PO_4)_{0.95}(VO_4)_{0.05}$  ergeben. Die Begründung für die Annahme einer Dotierung auf der Phosphor-Lage erfolgte durch Vergleich von R-Werten der Verfeinerung bei Annahme von Vanadium auf der Phosphor- bzw. auf der Eisenlage. Zwar besitzen P und V einen genügend großen Streukontrast um Elektronendichtedifferenzen

## 6 Ergebnisse und Diskussion: Phosphat-Vanadat-Mischkristalle

festzustellen, jedoch kann mit dieser Methode nicht unterschieden werden, ob möglicherweise auch Fe auf diesem Platz sitzt. Mögliche andere Dotierungsmechanismen wurden nicht in Betracht gezogen, so dass mit einer solchen Annahme auch andere Fehler der Strukturbeschreibung kompensiert werden können. Die Reaktionsbedingungen (siehe nächster Punkt) sprechen weiterhin nicht für das Vorliegen amorpher Phasen, die ein Abweichen der Stöchiometrie der erhaltenen Phase von der Zusammensetzung der Einwaage erklären können.

- Die Synthese der Verbindungen erfolgte u. a. aus  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (spaltet CO ab) und  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (kann sich zu niedervalenten Vanadiumoxiden zersetzen [211]), was bezüglich der Einhaltung des Sauerstoffgehaltes sehr problematisch ist. Weiterhin erfolgte die Synthese bei  $700^\circ\text{C}$  unter einer  $\text{Ar}:\text{H}_2$ -Atmosphäre (95:5). Insbesondere letztere Reaktionsbedingungen sind in der Lage  $\text{V}_2\text{O}_5$  bis hin zu  $\text{V}_2\text{O}_3$  zu reduzieren. Die Einbringung von  $\text{V}^{3+}$  auf einem Tetraeder-Platz, welches aus der hier gemachten Erfahrung die wahrscheinlichste anzutreffende Ionensorte für Vanadium unter solchen Bedingungen ist, ist chemisch nicht plausibel, da die Ligandenfeldstabilisierungseffekte und Größe dieser  $d^2$ -Ionensorte stark für oktaedrische Koordination sprechen. Die Synthesebedingungen können nicht erklären, wieso ein Abweichen der Stöchiometrie von der Einwaage beobachtet wurde.
- Für die Dotierung wird eine geringfügige Abnahme des Zellvolumens um ca.  $0.6\text{-}0.9 \text{ \AA}^3$  (je nach  $y$ ) beobachtet. Dies widerspricht klar dem, was für einen Phosphat-Vanadat-Austausch zu erwarten wäre. Diese Volumenabnahme wird jedoch als Zeichen für den Erfolg einer entsprechenden Dotierung gedeutet, weil aus früheren unveröffentlichten Arbeiten bei Syntheseversuchen der Verbindung  $\text{Li}_3\text{FeV}_2(\text{PO}_4)_3$  von Padhi und Goodenough die Bildung einer Olivin-Phase mit niedrigerem Zellvolumen im Vergleich zu  $\text{LiFePO}_4$  beobachtet wurde. Die Begründung eines Effektes, der nicht detailliert verstanden wurde, mit einem Effekt, der ebenfalls nicht detailliert verstanden wurde, ist sicher ein schlechter Ausgangspunkt für die Beleuchtung der hier ablaufenden Reaktion.
- Für  $y = 0.15$  erfolgt eine Zuordnung der Olivin-Phase zu einer Verbindung  $\text{LiFe}(\text{PO}_4)_{0.85}(\text{VO}_4)_{0.15}$ , obwohl hier 8% der Verbindung  $\text{Li}_3\text{FeV}(\text{PO}_4)_3$  und 1.6%  $\text{Fe}_2\text{P}$  erhalten wurden. Berechnet man die Gesamtzusammensetzung des Ansatzes unter Annahme der Angabe als Gewichts- ( $\text{LiFe}_{0.974}\text{P}_{0.882}\text{V}_{0.167}\text{O}_4$ ) oder Molprozent ( $\text{LiFe}_{0.888}\text{P}_{0.896}\text{V}_{0.189}\text{O}_4$ ), so zeigt sich, dass die Zusammensetzungsannahmen sicherlich fraglich sind.

Bereits im Originalartikel hegten Hong et al. gewisse Zweifel an ihren Untersuchungen [197]; es heißt zwar im Hauptteil [197] „*Thus, although the vanadium was intended to substitute on*

the Fe sites in the olivine structure, the full Rietveld analysis clearly shows that the vanadium is located on the phosphorus site rather than on the iron site, giving materials of composition  $\text{LiFeP}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ ”, so wird in den Conclusions diese Behauptung abgeschwächt und es heißt nur noch: “Vanadium ions can be incorporated into the iron-containing olivine structure of  $\text{LiFePO}_4$ , as evidenced by the change in lattice parameters. The oxidation state, amount, and exact location in the lattice is not known and will need to be determined when single crystals are available.” Diese Aussage lässt sich anhand der gemachten Beobachtungen schon eher bestätigen: Es soll hier nicht angezweifelt werden, dass die Phase auf irgendeine Art und Weise modifiziert werden kann; jedoch ist das Festlegen auf einen Dotiermechanismus  $\text{LiFe}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  aufgrund der Vorgehensweise und der Begründung der Deutung der Daten äußerst fragwürdig.

Im Oktober 2011 (gegen Ende des Zusammenschreibens dieser Arbeit) erschien schließlich der entsprechende Widerruf aus der Whittingham-Gruppe von Omenya et al. [198] unter dem Titel „Can Vanadium be substituted into  $\text{LiFePO}_4$ ?“. Die Ergebnisse des Artikels zeigen, dass  $\text{V}^{3+}$  auf der Fe-Lage stabilisiert werden kann, unter gleichzeitiger Entstehung von Leerstellen auf dieser Position nach dem Schema  $\text{LiFe}_{1-1.5y}\text{V}_y\text{O}_{0.5y}\text{PO}_4$ . Der Artikel bezieht sich weiterhin auf die Veröffentlichung von Hong et al. [197] und widerruft die darin veröffentlichten Ergebnisse: “The cell parameters in our previous report [197] on V doping at P site are consistent with those obtained here and by others substituting the Fe site. Combining this with the fact that we could not reproduce substitution at P site in this work and with questionable stability of  $\text{Fe}^{2+}$  in the presence of  $\text{V}^{5+}$  [115], we conclude that vanadium was in fact substituted at the Fe site in that work [197].” In der Arbeit wird weiter erkannt, dass stark reduktive Bedingungen und kohlenstoffhaltige Precursoren schlechte Voraussetzung für die Stabilisierung der Oxidationsstufe  $\text{V}^{5+}$  sind [198]: “When carbon is not used in the synthesis, a pure olivine phase is not achieved, indicating the key role of carbon in the reduction of the  $\text{V}^{5+}$  in the precursor and, probably, as a stabilizer of the reduced vanadium ion.”

Die Annahme von Leerstellen auf der Fe-Lage lässt sich im übrigen für die hier vorgestellten Ansätze durch Rietveld-Analyse nicht erhärten; im Gegensatz dazu wurde die Korund-Typ-Nebenphase in den Arbeiten der Whittingham-Gruppe nicht beobachtet. Daher ist in den Untersuchungen dieser Arbeit ggf. die Modifikation des Olivin-Typs nach einem anderen Dotiermechanismus als  $\text{LiFe}_{1-1.5y}\text{V}_y\text{O}_{0.5y}\text{PO}_4$  denkbar. Eine vertiefte Spekulation ohne Vorliegen einphasiger Verbindungen ist jedoch müßig und soll daher auch ausbleiben.

#### 6.4.1 Synthese der Verbindungen $\text{LiFe}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$

Für die Synthese der Verbindungen  $\text{LiFe}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  wurden stöchiometrische Mengen an  $\text{LiFePO}_4$  (Darstellung siehe Kapitel 4.4.5, Seite 74) und  $\text{LiFeVO}_4$  (Darstellung siehe Kapitel 5.1.5, Seite 117) in einem Mörser verrieben, zu einer Tablette gepresst und unter Argon-

*6 Ergebnisse und Diskussion: Phosphat-Vanadat-Mischkristalle*

Strom für 15h bei 850°C in einem Reaktionsgefäß aus Pt geheizt, wobei zur Entfernung von Sauerstoff-Spuren  $\text{Fe}_{1.5}\text{PO}_4$  als Opfersubstanz verwendet wurde.

**6.4.2 Zusammenfassung des Systems  $\text{LiFe}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$** 

Es konnte gezeigt werden, dass bei Verwenden stöchiometrischer Ansätze der Zusammensetzung  $\text{LiFe}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  auch für hohe Werte von  $x$  keine einphasigen Produkte in der Olivin-Struktur erhalten werden können. Es findet zwar eine Veränderung der Olivin-Phase statt (abnehmendes Zellvolumen) jedoch konnte der detaillierte Dotiermechanismus aufgrund der auftretenden Nebenphasen  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  sowie möglicherweise  $(\text{Fe},\text{V})_2\text{O}_3$  (Korund-Typ) nicht bestimmt werden. Weiterhin wurde kommentiert und erläutert, warum die von Hong et al. beschriebenen Verbindungen  $\text{LiFe}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  vermutlich einem anderen Dotiermechanismus folgen [197], was Whittingham mittlerweile selbst erkannte und den vormals postulierten Dotiermechanismus widerrief [198].

## 6.5 Das System $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$

Die erfolgreiche Mischkristallbildung zwischen  $\text{LiMnPO}_4$  und  $\text{LiMnVO}_4$  auf der Phosphat-reichen Seite des Systems wurde bereits in der Diplomarbeit des Autors dieser Arbeit beschrieben [95]. Im Zuge der hier vorliegenden Arbeit konnte eine exaktere Bestimmung der Gitterparameter, die Untersuchung der Änderung der Leitfähigkeit infolge der Dotierung, die Charakterisierung der Oxidationsstufen der Übergangsmetalle im dotierten Material mittels EXAFS sowie ein besseres Verständnis der Vanadat-reichen Seite durch die in Kapitel 5.2, Seite 119, beschriebene Untersuchung des Systems  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  erfolgen.

### 6.5.1 Das System $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ im Bereich $0.8 \leq x \leq 1$

$\text{LiMnPO}_4$  kann mit relativ hohen Mengen an  $\text{LiMnVO}_4$  dotiert werden, wobei die Synthese bei  $850^\circ\text{C}$  aus  $\text{LiMnPO}_4$  und  $\text{LiMnVO}_4$  unter Ar-Atmosphäre erfolgte. Für die Proben  $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  im Zusammensetzungsbereich  $0.8 \leq x \leq 1$  werden die erhaltenen Verbindungen einphasig in der Olivin-Struktur vorgefunden. In Tabelle 48 sind die verfeinerten Gitterparameter und Zellvolumina der Verbindungen aufgeführt. Die gemessenen Diffraktogramme sind in Abbildung 117 dargestellt und die Rietveld-Analyse für  $x = 0.9$  ist exemplarisch in Abbildung 118 gezeigt.

Tabelle 48. Verfeinerte Zellparameter und x-Werte der Verbindungen  $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ .

$x_{\text{Einwaage}}$	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å <sup>3</sup> ]
<b>1.00</b>	10.4498(2)	6.1048(1)	4.7450(1)	302.70(1)
<b>0.95</b>	10.4612(2)	6.1089(2)	4.7550(1)	303.87(1)
<b>0.90</b>	10.4712(4)	6.1126(2)	4.7626(5)	304.84(2)
<b>0.85</b>	10.4819(4)	6.1164(2)	4.7719(2)	305.93(2)
<b>0.80</b>	10.4926(4)	6.1209(2)	4.7814(2)	307.08(2)

Alle Gitterparameter werden im Zuge der Dotierung größer; der Befund der Volumenzunahme passt sehr gut zu dem, was aus den Ionenradien [55], aus Kenntnis des Systems  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_3\text{VO}_4$  sowie theoretischen Rechnungen (siehe Kapitel 6.3, Seite 204) zu erwarten wäre. Die relative Änderung der Gitterparameter und des Zellvolumens im Vergleich zu  $\text{LiMnPO}_4$  in Abhängigkeit des Dotierungsgrades ist in Abbildung 119 gezeigt. Hierbei ist zu erkennen, dass die Gitterparameter in sehr guter Näherung der Végard'schen Regel gehorchen, wobei sich die relative Änderung dieser Parameter für die unterschiedlichen Achsen etwas unterscheidet. Für einen hypothetischen Austausch aller Phosphoratome gegen Vanadium ergibt sich aus den Röntgendaten eine Volumenänderung von  $21.9 \text{ Å}^3$  und dieser Wert ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem aus quantenmechanischen Rechnungen ermittelten Wert von  $22.2 \text{ Å}^3$ .

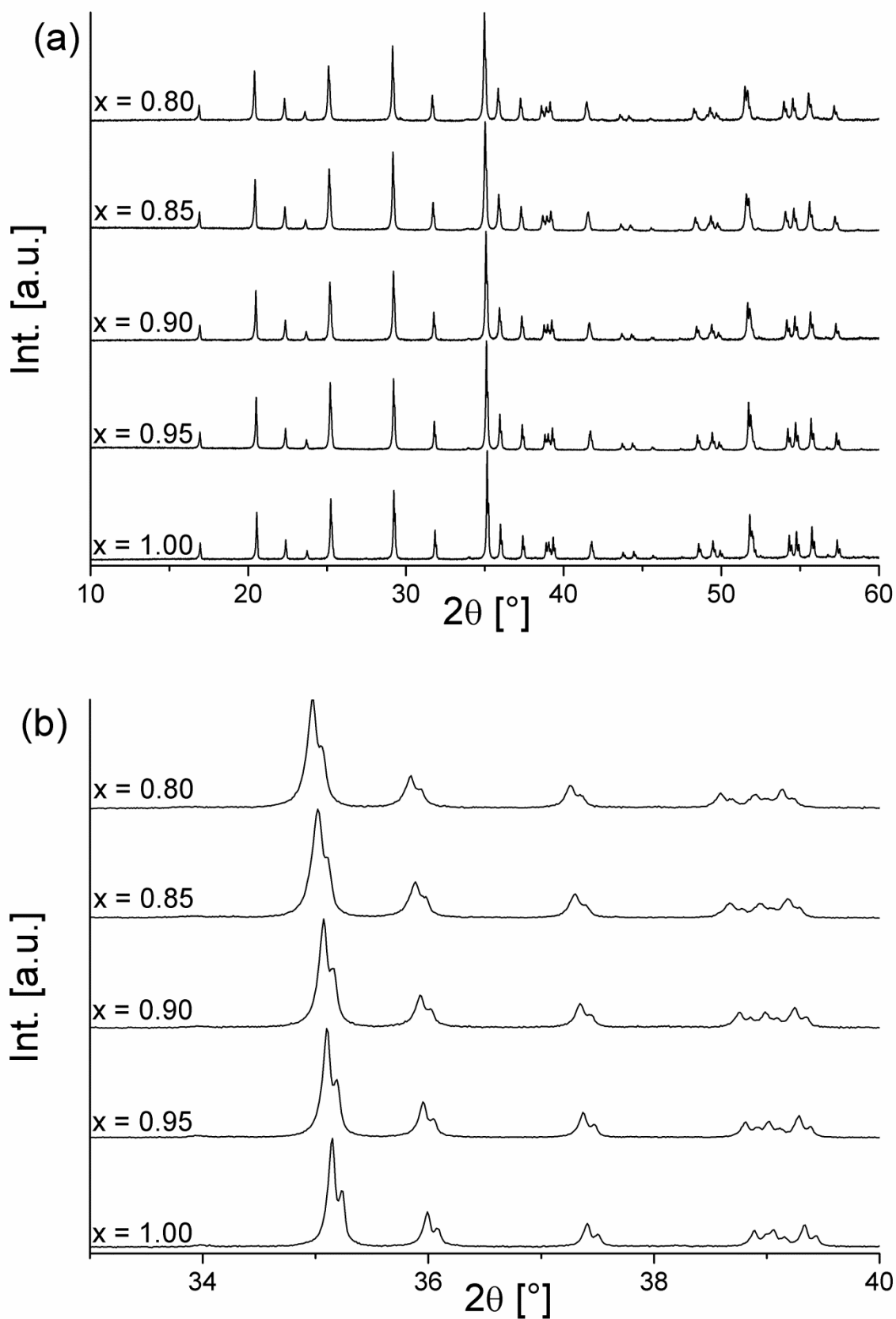


Abbildung 117. Diffraktogramme der Verbindungen  $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ . Alle Verbindungen wurden phasenrein in der Olivin-Struktur (RG *Prma*) erhalten. (a) Winkelbereich  $10\text{-}60^\circ 2\theta$ , (b) Winkelbereich  $33\text{-}40^\circ 2\theta$ . Zur besseren Darstellung wurden die Beugungsbilder um eine lineare Funktion korrigiert.

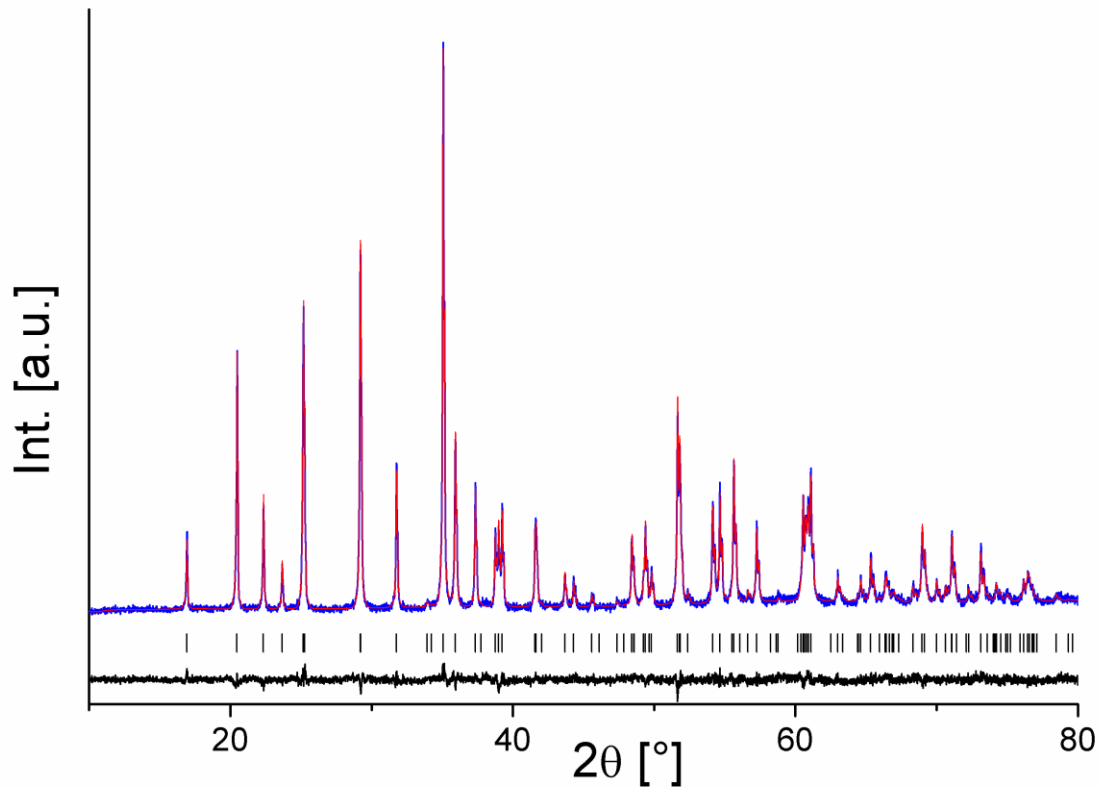


Abbildung 118. Rietveld-Analyse der Verbindung  $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  (RG *Pnma*). Messung blau, verfeinerte Kurve rot, Differenzkurve schwarz. Messung und verfeinerte Kurve wurden zur besseren Darstellbarkeit um eine lineare Funktion korrigiert.

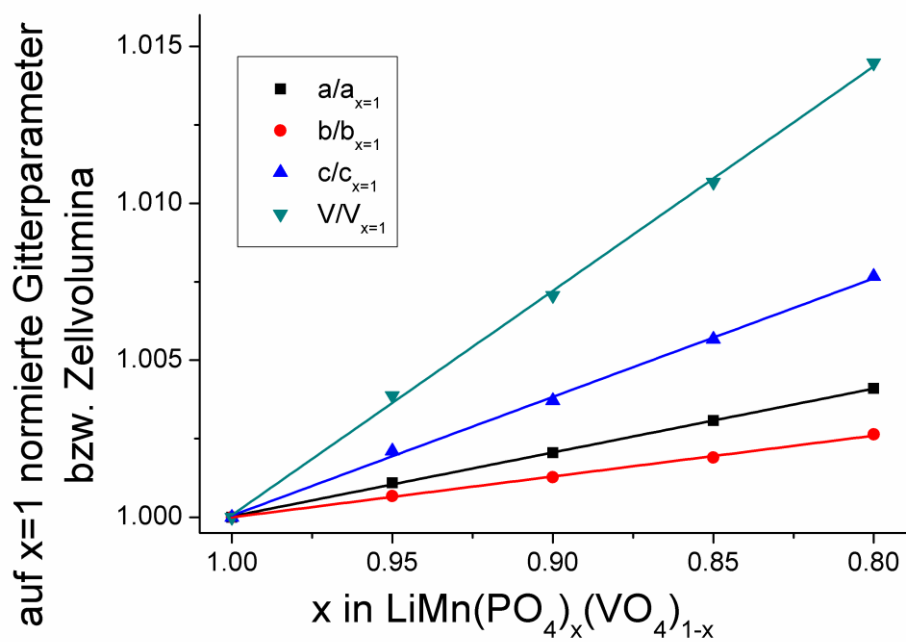


Abbildung 119. Auftragung der auf  $x = 1$  normierten Gitterparameter und Zellvolumina in Abhängigkeit von  $x$  in  $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ .



## 6 Ergebnisse und Diskussion: Phosphat-Vanadat-Mischkristalle

Auch die Verfeinerung des Wertes von  $x$  (Tabelle 49) bei Annahme eines Eindotierens des Vanadiums auf der Phosphor-Lage stimmt in guter Näherung mit dem aus der Einwaage zu erwartenden Wert überein (mit Ausnahme des Ausreißers für  $x = 0.95$ ). Weiterhin werden die verfeinerten (P/V)-O-Abstände mit zunehmendem Dotierungsgrad tendenziell größer, wohingegen die Li-O und Mn-O-Abstände im Mittel sehr konstant bleiben und durch das Eindotieren von Vanadat praktisch nicht beeinflusst werden. Da der Streukontrast zwischen Vanadium und Phosphor deutlich schwächer ist als der zwischen Mn und Li wurde für diese Verbindungen die Vanadium-Koordination zusätzlich mittels EXAFS-Messungen untersucht (siehe Kapitel 6.5.1.1, Seite 226). Diese bestätigen den postulierten Dotiermechanismus  $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  klar und zeigen, dass Vanadium in pentavalenter Oxidationsstufe und tetraedrischer Koordination in den Verbindungen vorkommt.

**Tabelle 49. Verfeinerte mittlere Sauerstoffabstände für die verschiedenen Kationenlagen in  $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  sowie Werte für  $x$ . Die Standardabweichungen der Abstände sind außerhalb des Bereiches der hier angegebenen Stellen.**

$x$ in $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$	$\bar{d}(\text{Li-O})$ [Å]	$\bar{d}(\text{Mn-O})$ [Å]	$\bar{d}(\text{(P/V)-O})$ [Å]	$x_{\text{verfeinert}}$
<b>1.0</b>	2.17	2.19	1.57	-
<b>0.95</b>	2.17	2.19	1.56	1.000(6)
<b>0.90</b>	2.17	2.20	1.58	0.887(8)
<b>0.85</b>	2.17	2.19	1.58	0.836(7)
<b>0.8</b>	2.17	2.20	1.59	0.765(8)

Die Farbe der Verbindungen ändert sich im Zuge der Dotierung. Während  $\text{LiMnPO}_4$  als weiße Verbindung erhalten wird, sind die mit Vanadat dotierten Verbindungen hellgrün bis gelblich (Abbildung 120 a). Eine „intensivere“ gelbliche Farbe scheint dabei durch Reaktion mit Sauerstoffspuren begünstigt zu werden. Dies ist daran zu erkennen, dass die Probe mit  $x = 0.9$  in Abbildung 120b an der Oberfläche umso gelber ist, je weiter vorne sich diese entlang des Gas-Stromes während des Heizens befindet – nach Vermörsern ist die „intensive“ gelbe Farbe der Oberfläche jedoch kaum noch zu erkennen (Abbildung 120a). Die Beobachtung der Farbänderung lässt sich ebenfalls mithilfe der quantenmechanischen Rechnungen verstehen (siehe Abbildung 111a+b, Seite 207). Die 3d-Niveaus der eindotierten Vanadium-Ionen befinden sich bei deutlich geringeren Energien oberhalb der besetzten Zustände. Die beobachtete Farbe wird daher sehr wahrscheinlich durch einen Charge-Transfer-Übergang zwischen  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{V}^{5+}$  verursacht, der einem inneren Redoxprozess gemäß



entspricht. Aufgrund der herabgesetzten Bandlücke ist für diese dotierten Verbindungen eine erhöhte Leitfähigkeit zu erwarten, was mithilfe impedanzspektroskopischer Untersuchungen tatsächlich zu beobachten ist (siehe Kapitel 6.5.1.2).

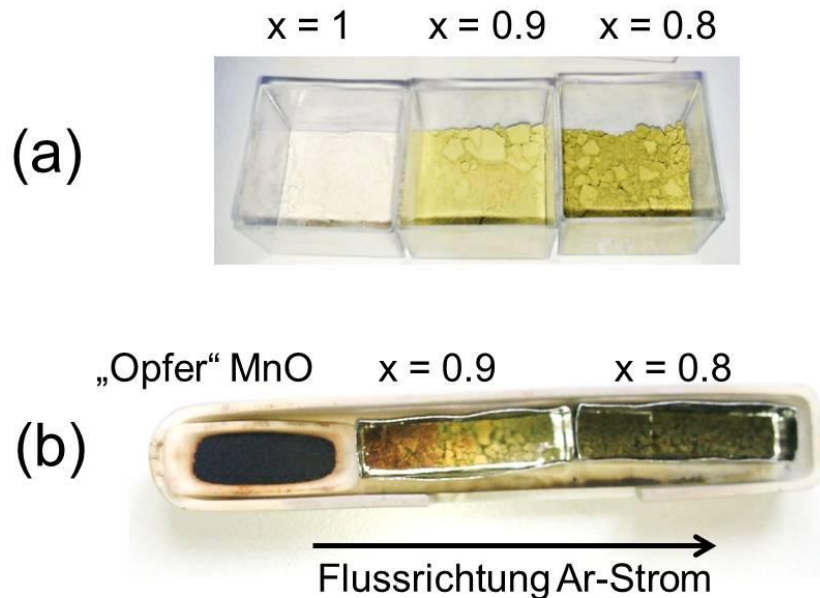


Abbildung 120. Vermörserte Pulver der Zusammensetzung  $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  (a). Nicht vermörserte, nach Heizen bei  $850^\circ\text{C}$  erhaltene Proben der Zusammensetzung  $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  (b).

### 6.5.1.1 EXAFS/XANES-Untersuchungen der Verbindungen $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ ( $x = 1, 0.9, 0.8, 0$ )

EXAFS/XANES-Messungen der Proben an der Vanadium-K-Kante zeigen, dass die untersuchten Verbindungen  $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  ( $x = 0.9, 0.8, 0$ ) allesamt Vanadium in pentavalenter Oxidationsstufe enthalten (Abbildung 121). Dies ist an der Lage der Kante zu erkennen, die sogar im Vgl. zu  $\text{V}_2\text{O}_5$  geringfügig zu höheren Energien verschoben ist. Die Intensität und Schärfe des Prepeaks ist sehr indikativ für Vanadium in tetraedrischer Koordination [159] und dies wurde auch schon bei der Beschreibung der Verbindung „ $\text{LiFeVO}_4$ “ gefunden (siehe Kapitel 5.1.4.2, Seite 114). Ein solcher Prepeak wird auch bei der Untersuchung von  $\text{LiMnVO}_4$  gefunden, dessen Struktur bekannt ist und welches  $\text{V}^{5+}$  in tetraedrischer Koordination enthält. Diese Untersuchungen zeigen daher, dass bei den gewählten Reaktionsbedingungen die Oxidationsstufe von Vanadium im Vergleich zu  $\text{LiMnVO}_4$  erhalten bleibt und das Metall tatsächlich auf der Phosphor-Lage substituiert. Eine Substitution der Li- oder Mn-Lage ist anhand dieser Untersuchungen auszuschließen.

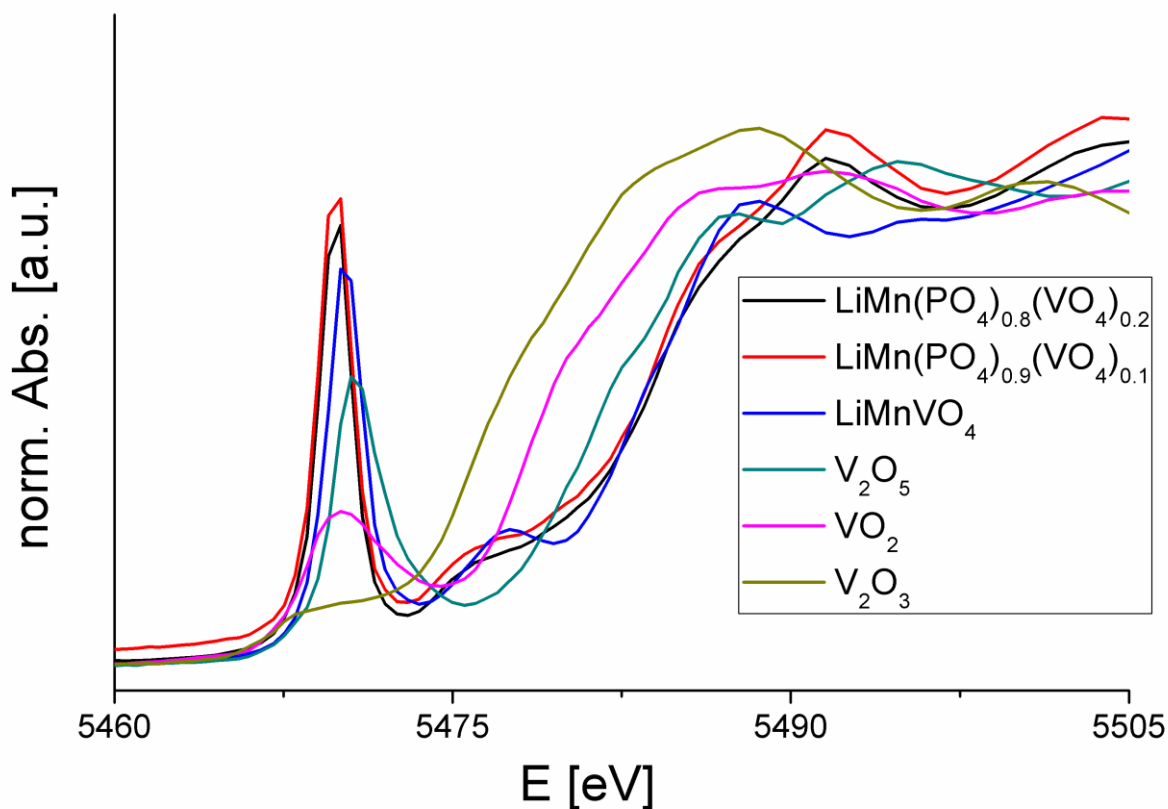


Abbildung 121. XANES Spektrum der Vanadium K-Kante von  $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  ( $x = 0.9, 0.8, 0$ ),  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Auch die Untersuchung der Mn-K-Kante (Abbildung 122) zeigt, dass Mangan in den Verbindungen  $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_{0.9}(\text{VO}_4)_{0.1}$  und  $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_{0.8}(\text{VO}_4)_{0.2}$  in zweiwertiger Oxidationsstufe vorliegt. Dies ist an der Übereinstimmung der Kantenlage im Vergleich zu  $\text{LiMnPO}_4$  zu erkennen, und zeigt, dass sich durch das Eindotieren von Vanadat in  $\text{LiMnPO}_4$  nichts an der Valenz der Mn-Kationen geändert hat. Die sehr geringe Prepeak-Intensität ist dabei signifikant für Mn in oktaedrischer Koordination.

Diese Untersuchungen bestätigen daher unabhängig die mittels Röntgenbeugung getroffenen Aussagen und untermauern die Glaubwürdigkeit der Rietveld-Analysen. Die verfeinerten V-Gehalte auf der Phosphor-Position besitzen demnach durchaus eine gewisse Signifikanz bezüglich des verfeinerten Wertes und sind sicherlich mehr als ein bloßes „Verfeinerungs-Artefakt“.

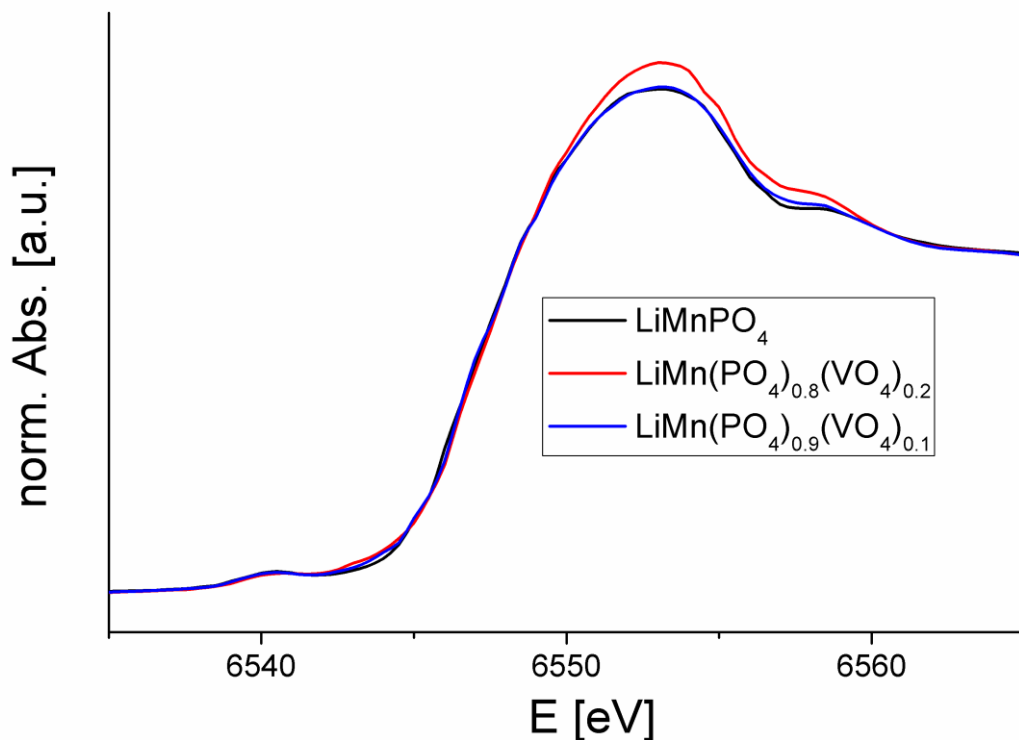


Abbildung 122. XANES Spektrum der Mangan K-Kante von  $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  ( $x = 1, 0.9, 0.8$ )

### 6.5.1.2 Impedanzspektroskopische Untersuchungen an den Verbindungen $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ ( $x = 1, 0.9, 0.8$ )

In einer Arbeit aus dem Jahre 2005 vergleichen Delacourt et al. [48] die Leitfähigkeiten der Verbindungen  $\text{LiMnPO}_4$  und  $\text{LiFePO}_4$  miteinander und benutzten für die Analyse ähnliche Präparationstechniken sowie gleiche Mess-Bedingungen (gleiches Gerät, Besputterung der Tabletten mit einer Goldschicht zur besseren Kontaktierung), wie für die Anfertigung dieser Arbeit zur Verfügung standen. Bei diesen Untersuchungen stellte die Gruppe fest, dass die Leitfähigkeit (Summe aus elektronischer und ionischer Leitfähigkeit) von  $\text{LiFePO}_4$  um ca. 8 Größenordnungen höher liegt als die von  $\text{LiMnPO}_4$  und in beiden Fällen vermutlich prädominant elektronischer Art ist. Hierdurch ergeben sich laut Delacourt et al. die mit der Nutzbarkeit von  $\text{LiMnPO}_4$  verbundenen Probleme und weniger durch eine Instabilität des delithiierten  $\text{MnPO}_4$  oder wegen schlechter Charge-Transfer-Kinetik [48]. Daher ist eine Verbesserung der Leitfähigkeit der Verbindung  $\text{LiMnPO}_4$  ein wichtiger Schritt zur Verwendung als Batteriematerial.

Die anhand der hier gemachten Untersuchungen für  $\text{LiMnPO}_4$  erhaltenen Nyquist-Plots (ein Beispiel ist in Abbildung 123 dargestellt) lassen sich unter Verwendung von einem / zwei Halbkreisen, welche die Leitfähigkeit des Korns sowie der Korngrenze beschreiben, im hochfrequenten Teil des Spektrums anpassen. Korngrenzeffekte sind dabei in starker

*6 Ergebnisse und Diskussion: Phosphat-Vanadat-Mischkristalle*

Abhängigkeit der Präparationsbedingungen mal deutlicher und mal weniger deutlich sichtbar. Die Notwendigkeit der Verwendung hoher Sintertemperaturen zur Stabilisierung des Presslings (ein nicht gesinterter Pressling kann in der verwendeten Apparatur aufgrund geringer mechanischer Belastbarkeit nicht vermessen werden) erhöht gleichzeitig die Korngrenz Widerstände und bereitet oftmals Probleme in der Separation der Halbkreise. In Abbildung 123 ist zusätzlich zu erkennen, dass die Halbkreise, die Korn- und Korngrenz-Effekte beschreiben, deutlich überlagern können; aufgrund der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit beider Effekte lassen sich diese jedoch recht gut unterscheiden. Die Zuordnung der Effekte zu den Halbkreisen erfolgt, wie in Kapitel 2.6, Seite 21, beschrieben, durch Betrachtung der Werte der Kapazitäten / Pseudokapazitäten der einzelnen Halbkreise. Die so bestimmten Werte (siehe Tabelle 50 für exemplarische Werte der Probe  $\text{LiMnPO}_4$  800°C, 15h, 20101123) stimmen mit den von Delacourt et al. [48] beobachteten Werten der Kapazität der Kornleitfähigkeit (bzw. der Pseudokapazität  $Y$  und des Parameters  $n$  des CPE) gut überein und auch die berechneten Werte für  $\epsilon_r$  sind in guter Übereinstimmung mit den von Amin et al. [215] bestimmten Werten für  $\text{LiFePO}_4$ , welche aufgrund der gleichen Struktur und ähnlichen bis nahezu identischen Ionensorten nicht allzu unterschiedlich ausfallen sollten. Die Kapazitäten der Korngrenzeffekte können sich, je nach Probenpräparation (Sintertemperatur, Kugelmühlenverwendung (KM), etc.) unterscheiden (was auch literaturbekannt ist [216]) und sollen hier nicht näher betrachtet werden. Im niederfrequenten Teil muss zudem der Effekt der Elektrodenpolarisation durch Ladungsübertritt mitberücksichtigt werden, welcher sich in einem weiteren stark abgeflachten Halbkreis äußert. Dieser Effekt besitzt eine deutlich höhere Kapazität ( $Y = 10^{-7}$ - $10^{-5}$  F [216]). Im Folgenden wird die Diskussion jedoch auf Korn-Effekte beschränkt.

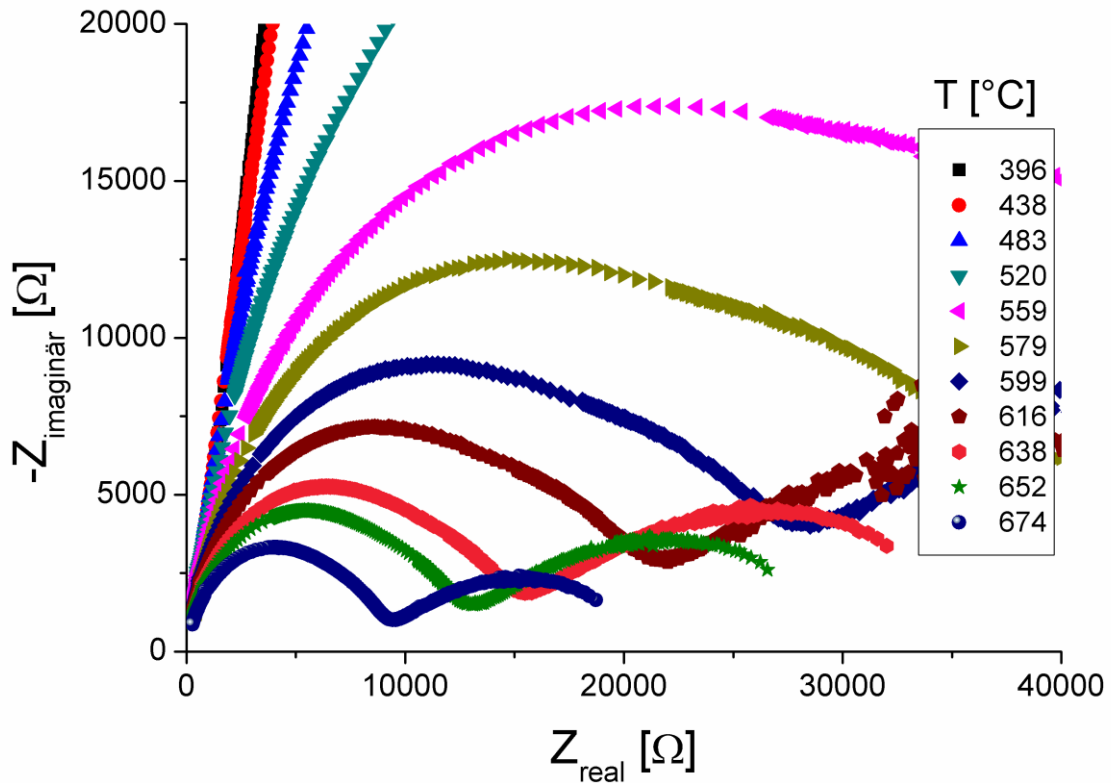


Abbildung 123. Nyquist-Plots der Verbindung LiMnPO<sub>4</sub> (Probe 800°C, 15h, 20101123) aus impedanzspektroskopischen Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen.

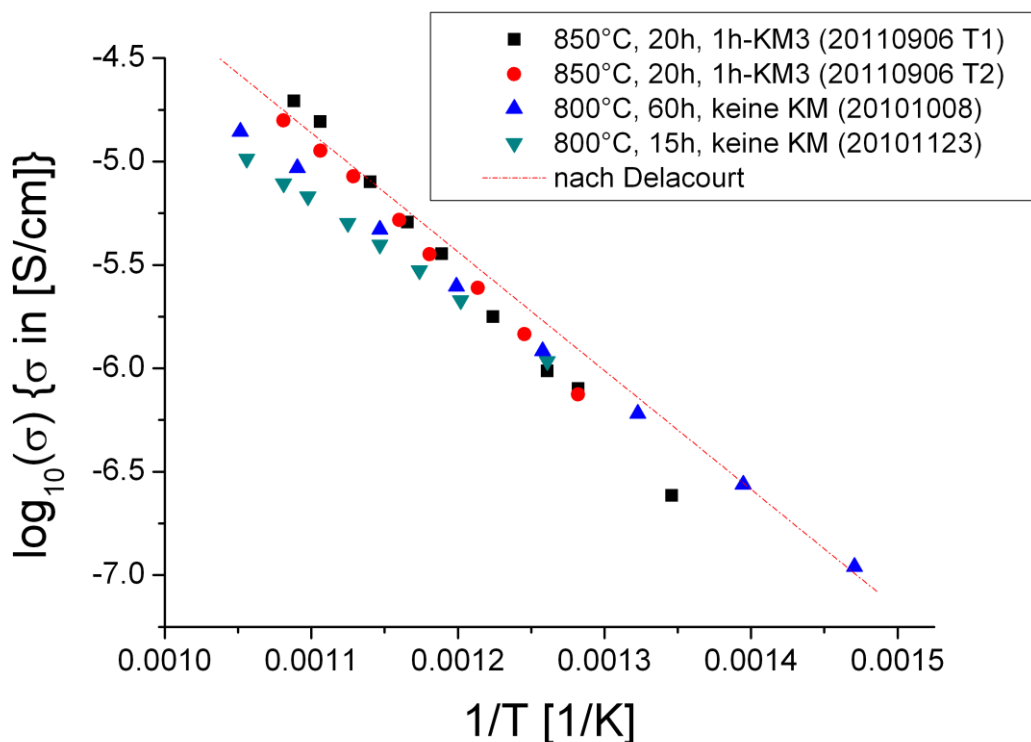
Tabelle 50. Verfeinerte Werte der die Korn- (Index 1) und Korngrenz-Leitfähigkeiten (Index 2) beschreibenden Widerstands- und Kapazitätsgrößen der Probe LiMnPO<sub>4</sub> (Probe 800°C, 15h, keine KM, 20101123). Unter Verwendung von Tablettendicke ( $\bar{d} = 1.38$  mm) und Tablettendurchmesser ( $\bar{d} = 15.70$  mm) berechnete Werte einer relativen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$ , sind zusätzlich angegeben. Die Pseudokapazitäten des Halbkreises, der den Übertritt der Ladungsträger zwischen Elektrode und Probe darstellt, liegen im Bereich von  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  Fs<sup>n-1</sup> mit  $n \sim 0.4$ - $0.55$ .  $\chi^2$  (Güte der Anpassung) liegt zwischen 0.0005 und 0.00001.

T [°C]	R <sub>1</sub> [Ω]	dR <sub>1</sub> /R <sub>1</sub> [%]	Y <sub>1</sub> [Fs <sup>n-1</sup> ]	dY <sub>1</sub> /Y <sub>1</sub> [%]	$\epsilon_r$ [1]	n <sub>1</sub> [1]	dn <sub>1</sub> /n <sub>1</sub> [%]	R <sub>2</sub> [Ω]	dR <sub>2</sub> /R <sub>2</sub> [%]	Y <sub>2</sub> [Fs <sup>n-1</sup> ]	dY <sub>2</sub> /Y <sub>2</sub> [%]	$\epsilon_r$ [1]	n <sub>2</sub> [1]	dn <sub>2</sub> /n <sub>2</sub> [%]
520	6.57 E+04	0.7	5.38 E-11	1.89	18	0.94	0.1	3.53 E+04	2.49	4.20 E-09	12.5	292	0.78	1.6
559	3.34 E+04	2.4	5.20 E-11	1.39	18	0.94	0.5	1.86 E+04	4.9	4.92 E-09	29.6	265	0.77	3.8
579	2.40 E+04	1.9	5.10 E-11	6.27	18	0.94	0.4	1.17 E+04	4.31	5.61 E-09	25.7	271	0.77	3.2
599	1.80 E+04	1.5	5.39 E-11	5.28	18	0.94	0.4	7.39 E+03	3.6	4.52 E-09	22.2	295	0.80	2.6
616	1.42 E+04	1.2	5.53 E-11	4.63	18	0.94	0.3	5.28 E+03	3.12	4.61 E-09	19.2	306	0.81	2.2
638	1.05 E+04	0.3	5.79 E-11	1.21	17	0.94	0.1	3.26 E+03	0.87	4.48 E-09	5.2	322	0.82	0.6
652	9.10 E+03	0.3	6.21 E-11	1.22	17	0.93	0.1	2.53 E+03	0.9	3.64 E-09	5.5	336	0.84	0.6
674	6.93 E+03	0.3	7.05 E-11	1.34	17	0.93	0.1	1.50 E+03	1.14	2.71 E-09	7.4	405	0.88	0.7

Die von Delacourt et al. beobachtete Temperaturabhängigkeit der Kornleitfähigkeit (Abbildung 124) kann durch die hier durchgeführten Untersuchungen gut reproduziert werden. Die aus den Steigungen bestimmten Aktivierungsenergien schwanken um den von Delacourt et al. beobachteten Wert von 1.14 eV [48] (siehe Tabelle 52, Seite 234) und sind knapp doppelt so hoch wie der von Rissouli et al. erhaltene Wert von 0.65 eV [217], welche

## 6 Ergebnisse und Diskussion: Phosphat-Vanadat-Mischkristalle

für deren Untersuchungen niedrigere Temperaturbereiche untersuchten, was ihnen aufgrund anderer apparativer Ausstattung möglich war. Für Halbleiter gilt die ungefähre Abhängigkeit der Aktivierungsenergie  $E_A$  der Leitfähigkeit von der Bandlücke  $E_{\text{gap}}$  der Verbindung gemäß  $E_A = E_{\text{gap}}/2$ . Diese Relation wird durch die hier durchgeführten Untersuchungen und auch durch die Bemühungen von Delacourt et al. [48] und Rissouli et al. [217] nicht bestätigt. Die für  $\text{LiMnPO}_4$  experimentell beobachtete und mittels theoretischer Rechnungen verifizierte Bandlücke liegt bei ca. 4 eV [40] und ließe demnach eine deutliche höhere Aktivierungsenergie vermuten (ebenso für  $\text{LiFePO}_4$ , welches eine deutlich geringere Aktivierungsenergie von ca. 0.6 eV besitzt [48]). Auf eine unabhängige, theoretische Betrachtung der die Leitfähigkeit verursachenden Einflussgrößen soll der Leser an dieser Stelle auf Kapitel 7, Seite 263, verwiesen werden. Es sei hier lediglich erwähnt, dass die Bandlücke in  $\text{LiMnPO}_4$  und  $\text{LiFePO}_4$  nicht den Haupteinfluss auf die Leitfähigkeit besitzen muss, sondern vielmehr „Verunreinigungen“ einen starken extrinsischen Effekt besitzen, was insbesondere auch Überlegungen von Amin und Maier zeigen [113].



**Abbildung 124.** Temperatur-Abhängigkeit der für  $\text{LiMnPO}_4$  bestimmten Kornleitfähigkeiten an  $\text{LiMnPO}_4$ -Presslingen, deren Tabletten auf unterschiedliche Art und Weise präpariert worden (1h-KM3: Pulver wurde vor Verpressen in der Kugelmühle für eine Stunde auf Stufe 3 vermahlen). Die rote gestrichelte Linie stellt die von Delacourt et al. beschriebene Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit für  $\text{LiMnPO}_4$  dar [48].

Das Eindotieren von Vanadat in  $\text{LiMnPO}_4$  bewirkt eine deutliche Erhöhung der Leitfähigkeit um etwas mehr als eine Größenordnung im untersuchten Temperaturbereich (siehe

Abbildung 125), was sich bereits durch optischen Vergleich der Nyquist-Plots (bei ähnlichen Abmessungen der Tabletten) bestätigen lässt (siehe Abbildung 123 und Abbildung 126). Die verfeinerten Kapazitäten sind in der Größenordnung derer von  $\text{LiMnPO}_4$  und weisen ebenfalls klar auf das Vorliegen von Korneffekten hin (siehe Tabelle 51). Es ist auffällig, dass die Lage der Geraden unabhängig vom Dotierungsgrad in einem gewissen Bereich variiert und auch Syntheseparameter einen Einfluss auf den letztlich bestimmten Wert besitzen. Die aus den Steigungen der Geraden berechneten Aktivierungsenergien schwanken ebenfalls in einem gewissen Bereich, was bereits für  $\text{LiMnPO}_4$  beobachtet wurde. Im Schnitt nehmen die Werte für die Aktivierungsenergie bei Einbringung von Vanadat um ca. 0.2 eV ab (siehe Tabelle 52).

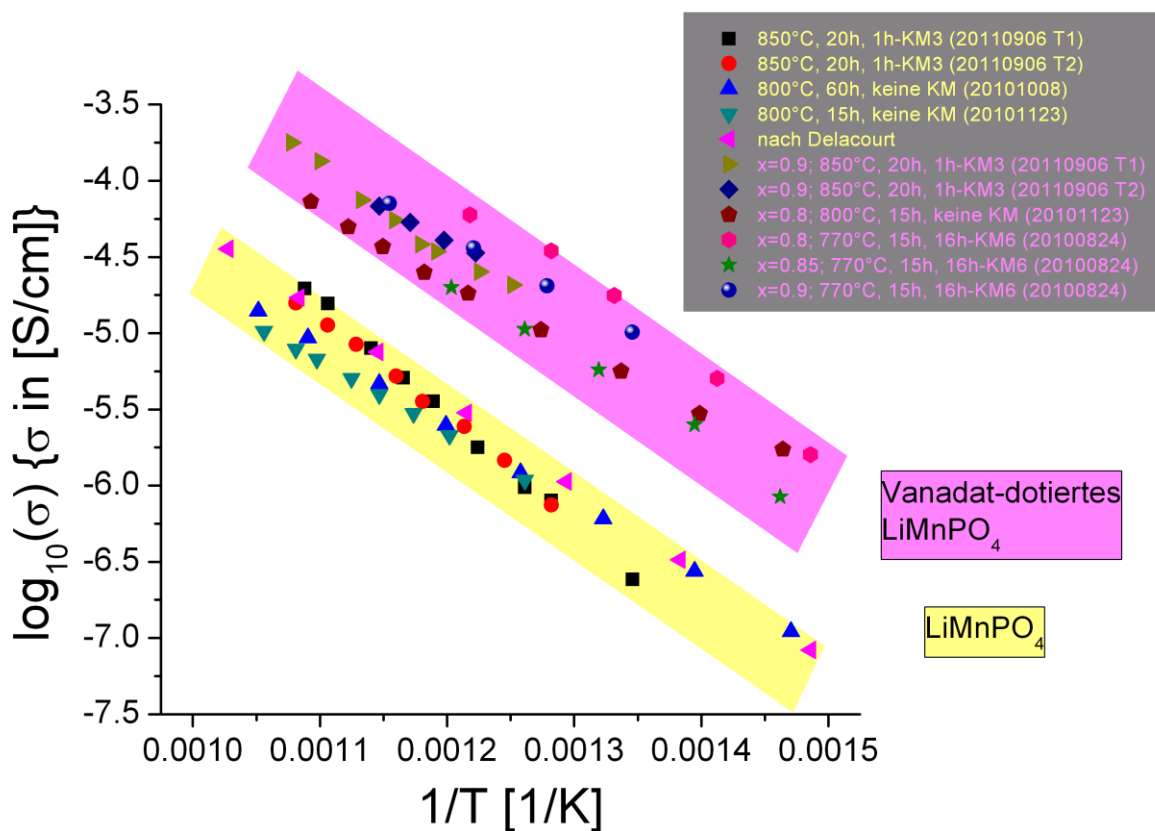


Abbildung 125. Vergleich der bestimmten Leitfähigkeiten Vanadat-dotierter Proben  $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  mit den Leitfähigkeiten reiner  $\text{LiMnPO}_4$ -Proben sowie dem Literaturwert von Delacourt et al. [48].



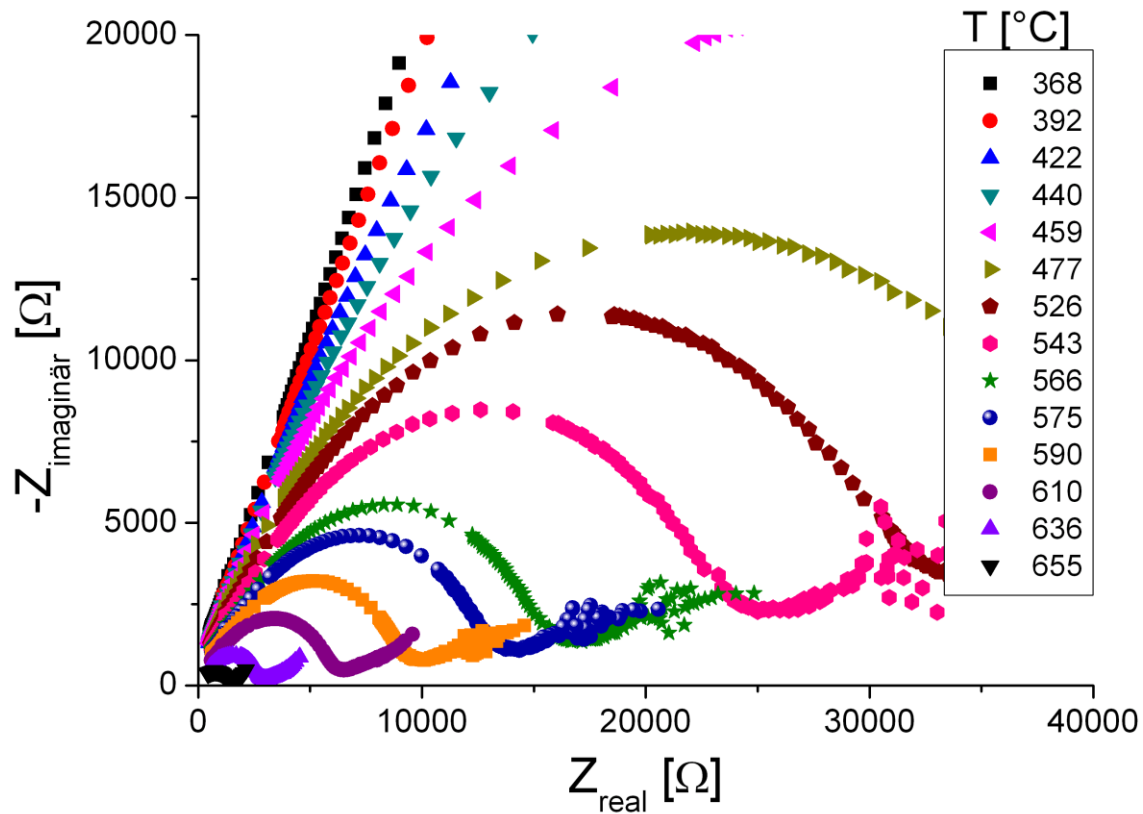


Abbildung 126. Nyquist-Plots der Verbindung  $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_{0.9}(\text{VO}_4)_{0.1}$  (Probe  $850^\circ\text{C}$ , 20h, 1h-KM3, 20110906 T1) aus impedanzspektroskopischen Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen.

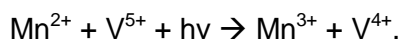
Tabelle 51. Verfeinerte Werte der die Korn- (Index 1) und Korngrenz-Leitfähigkeiten (Index 2) beschreibenden Widerstands- und Kapazitätsgrößen der Probe  $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_{0.9}(\text{VO}_4)_{0.1}$  (Probe  $850^\circ\text{C}$ , 20h, 1h-KM3, 20110906 T1). Unter Verwendung von Tablettendicke ( $\bar{d} = 1.71$  mm) und Tablettendurchmesser ( $\bar{d} = 14.40$  mm) berechnete Werte einer relativen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  sind zusätzlich angegeben. Die Pseudokapazitäten des Halbkreises, der den Übertritt der Ladungsträger zwischen Elektrode und Probe darstellt, liegen im Bereich von  $10^{-4}$ - $10^{-6}$   $\text{Fs}^{n-1}$  mit  $n \sim 0.15$ - $0.3$ .  $\chi^2$  (Güte der Anpassung) liegt zwischen 0.0001 und 0.00001.

T [°C]	$R_1$ [Ω]	$dR_1/R_1$ [%]	$Y_1$ [ $\text{Fs}^{n-1}$ ]	$dY_1/Y_1$ [%]	$\epsilon_r$ [1]	$n_1$ [1]	$dn_1/n_1$ [%]	$R_2$ [Ω]	$dR_2/R_2$ [%]	$Y_2$ [ $\text{Fs}^{n-1}$ ]	$dY_2/Y_2$ [%]	$\epsilon_r$ [1]	$n_2$ [1]	$dn_2/n_2$ [%]
526	5.08 E+03	11.5	5.63 E-11	44.5	16	0.91	2.8	2.54 E+04	2.0	9.80E-10	10.0	38	0.76	0.8
543	4.15 E+03	10.8	4.82 E-11	48.2	16	0.93	3.0	1.81 E+04	2.0	8.39E-10	10.7	42	0.78	0.8
566	3.06 E+03	9.6	3.90 E-11	49.4	17	0.94	3.0	1.15 E+04	2.0	8.64E-10	9.5	46	0.79	0.7
575	2.75 E+03	9.5	4.06 E-11	51.1	17	0.94	3.1	9.35 E+03	2.2	8.61E-10	9.9	48	0.79	0.8
590	1.91 E+03	9.3	1.50 E-11	61.2	18	1.00	3.6	6.37 E+03	2.2	9.73E-10	7.2	57	0.80	0.6
610	1.41 E+03	1.7	1.64 E-11	1.8	20	1.00	fix	3.93 E+03	1.0	1.27E-09	3.8	61	0.79	0.4
636	7.83 E+02	1.5	1.64 E-11	fix	20	1.00	fix	1.65 E+03	0.5	1.51E-09	5.5	64	0.80	0.5
655	5.90 E+02	1.8	1.64 E-11	fix	19	1.00	fix	6.11 E+02	1.3	6.89E-10	14.0	100	0.87	1.1

Tabelle 52. Aus linearer Regression bestimmte Aktivierungsenergien der Leitfähigkeiten von Proben der Zusammensetzung  $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ .

Probe	$E_A$ [eV]
$\text{LiMnPO}_4$ (850°C, 20h, 1h-KM3, 20110906, Tablette 1)	1.47(2)
$\text{LiMnPO}_4$ (850°C, 20h, 1h-KM3, 20110906, Tablette 2)	1.30(3)
$\text{LiMnPO}_4$ (800°C, 60h, keine KM, 20101008)	1.00(1)
$\text{LiMnPO}_4$ (800°C, 15h, keine KM, 20101123)	0.94(1)
$\text{LiMnPO}_4$ nach Delacourt et al. [48]	1.14
$\text{LiMn}(\text{PO}_4)_{0.9}(\text{VO}_4)_{0.1}$ (850°C, 20h, 1h-KM3, 20110906, Tablette 1)	1.10(6)
$\text{LiMn}(\text{PO}_4)_{0.9}(\text{VO}_4)_{0.1}$ (850°C, 20h, 1h-KM3, 20110906, Tablette 2)	0.81(4)
$\text{LiMn}(\text{PO}_4)_{0.8}(\text{VO}_4)_{0.8}$ (800°C, 15h, keine KM)	0.86(1)
$\text{LiMn}(\text{PO}_4)_{0.8}(\text{VO}_4)_{0.2}$ (770°C, 15h, 16h-KM6)	1.19(7)
$\text{LiMn}(\text{PO}_4)_{0.85}(\text{VO}_4)_{0.15}$ (770°C, 15h, 16h-KM6)	1.03(5)
$\text{LiMn}(\text{PO}_4)_{0.9}(\text{VO}_4)_{0.1}$ (770°C, 15h, 16h-KM6)	0.87(1)

Da das Einbringen von Vanadat einen deutlichen Einfluss auf die elektronische Struktur der Verbindung besitzt und zu einer Erniedrigung der Bandlücke bis in den sichtbaren Bereich führt (gelb/grüne statt weiße Materialien), lässt sich die Erhöhung der Leitfähigkeit und Erniedrigung der Aktivierungsenergie prinzipiell darüber begründen. Die Bandlücke entspricht dabei nach quantenchemischer Betrachtung (siehe Kapitel 6.3, Seite 204) einem Charge-Transfer-Übergang von Mn auf V gemäß



Da aufgrund der für Elektronen gültigen Fermi-Dirac-Statistik die Besetzung höherer Zustände mit steigender Temperatur zunimmt, liegt für Temperaturen oberhalb 0 K formal auch teilweise  $\text{Mn}^{3+}$  und  $\text{V}^{4+}$  vor. Da es sehr viele  $\text{Mn}^{2+}$  in der Verbindung gibt, kann die zusätzliche positive Ladung auf  $\text{Mn}^{3+}$  zwischen den Mn-Ionen gut hin- und hergereicht werden; es entsteht eine Hopping-Leitfähigkeit für Elektronen. Da die Besetzungsdichte solcher höherer Zustände im Vergleich zur prinzipiell möglichen Zahl solcher Zustände, wie sie durch den Dotierungsgrad  $x$  in  $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  vorgegeben wird, sehr gering ist,

$$\frac{N(\text{Mn}^{3+})}{N(\text{Mn}^{2+})} \approx \exp\left(-\frac{E_{\text{gap}}}{R \cdot T}\right)$$

$$\approx \exp(-80) \text{ für } T = 25^\circ\text{C}$$

spielt daher auch die exakte Höhe des Dotierungsgrades  $x$  allem Anschein nach keine Rolle (es wurde keine klare Abhängigkeit der Leitfähigkeit von  $x$  gefunden). Daher scheint das Fehlen einer solchen Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Menge an eindotiertem Vanadat über diesen Boltzmann-Ansatz erklärbar zu sein.

## 6 Ergebnisse und Diskussion: Phosphat-Vanadat-Mischkristalle

Die Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit durch ein Aufblähen der Kanäle kann zwar prinzipiell nicht ausgeschlossen werden, die Messung dieses Effektes allein ist jedoch sehr unwahrscheinlich (siehe hierzu Kapitel 7, Seite 263). Laut Delacourt et al. [48] und Amin und Maier [67] ist die Leitfähigkeit in  $\text{LiFePO}_4$  und  $\text{LiMnPO}_4$  überwiegend elektronischer Art, was daher prinzipiell auch für die Vanadat-Proben und die sich aus der Dotierung ergebende Materialveränderung in erster Näherung gültig sein sollte. Eine unabhängige Bestimmung kann z. B. über Verwendung ionisch bzw. elektronisch blockierender Elektroden erfolgen; so benutzten Amin und Maier für die Trennung beider Effekte elektronisch blockierende Elektroden im Aufbau  $\text{Li/Li/LiFePO}_4/\text{Li/Li}$  und ionisch blockierende Elektroden im Aufbau  $\text{Ti/LiFePO}_4/\text{Ti}$  in Kombination mit Untersuchungen zur DC-Leitfähigkeit [67, 96, 97]. Eine solche Behandlung der Proben war jedoch unter den für diese Arbeit gegebenen Voraussetzungen nicht möglich.

Des Weiteren ist es fraglich, inwiefern die Vanadat-Dotierung allein zur verbesserten Nutzbarkeit von  $\text{LiMnPO}_4$  als Batteriematerial beitragen kann. Da die Leitfähigkeit der reinen Verbindung bei Raumtemperatur um ca. 8 Größenordnungen schlechter ist als für  $\text{LiFePO}_4$  und für diesen Temperaturbereich durch die Dotierung eine Verbesserung um „nur“ 1-2 Größenordnungen zu erwarten ist, müsste die erhaltene Probe sicher erst unter realen Batteriebedingungen getestet werden und es wird sicherlich auch weiterhin die Beimengung von leitfähigen Additiven zur Erhöhung der elektronischen Leitfähigkeit vonnöten sein.

### 6.5.1.3 Ein Kommentar zu den von Kellerman et al. [199] beschriebenen Ergebnissen

In [199] beschreiben Kellerman et al. in einem mit Oktober 2010 dotierten Tagungsband die Synthese der Verbindungen  $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ . Diese erfolgte unter Verwendung von  $\text{NH}_3$ -haltigen Precursoren ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) sowie stark reduktiven Atmosphären, welche für die Stabilisierung von  $\text{V}^{5+}$  vermieden werden müssen [115, 198]. Die Autoren merken dabei richtigerweise an, dass es sich daher vermutlich eher um Verbindungen des Typs  $\text{LiMnP}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{4-\delta}$  handelt. Die Aufnahme der (im Artikel nicht abgebildeten) Diffraktogramme erfolgte unter Verwendung eines Punktdetektors. Vergleicht man die Messzeit mit den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen, so ergibt sich, dass Kellerman et al. in etwa Messungen von 5 Minuten Dauer durchführten (auf das in dieser Arbeit verwendete Diffraktometer (siehe Kapitel 3.2, Seite 26) bezogen), wohingegen für die hier vorgestellten Proben Messzeiten von mind. 2h verwendet wurde. Mn besitzt jedoch bei Verwendung von Kupferstrahlung hohe Fluoreszenz. Aus der erzielten Erfahrung des Autors dieser Arbeit mit solchen Messungen ist es anhand solcher Kurzzeitmessungen äußerst schwierig, auftretende Nebenphasen zu detektieren. Daher kann eine solche Bildung von Nebenphasen mit den Kellerman et al. vorliegenden Daten höchstwahrscheinlich nur schwer ausgeschlossen werden, auch wenn die Gruppe in ihrer Arbeit von „eindeutig einphasigen

Verbindungen“ spricht. In Tabelle 53 sind die von Kellerman et al. bestimmten Zellparameter und daraus berechneten Zellvolumina in Abhängigkeit der Zusammensetzung  $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  angegeben. In der Veröffentlichung sind die Volumina nicht angegeben, jedoch wird von einem Trend der Volumenzunahme für abnehmendes  $x$  gesprochen. Eine solche Abhängigkeit ist aus den Daten praktisch nicht abzuleiten. Betrachtet man die Probe mit  $x = 0.9$ , so ist die Volumenzunahme mit ca.  $0.4 \text{ \AA}^3$  recht gering; für den gleichen Dotiergrad ( $\Delta x = 0.1$ ) wurde in den in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen eine Volumenzunahme von  $2.1 \text{ \AA}^3$  beobachtet.

**Tabelle 53. Von Kellerman et al. [199] bestimmte Gitterparameter für unterschiedliche Reaktionsbedingungen und daraus errechnete Zellvolumina der Verbindungen  $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ .**

x	Synthese unter Ar-Fluss				Synthese unter $\text{H}_2$ -Fluss bei $750^\circ\text{C}$			
	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å <sup>3</sup> ]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å <sup>3</sup> ]
1.00	10.4517	6.1050	4.7412	302.52	10.4506	6.1049	4.7442	302.68
0.99	10.4519	6.1040	4.7392	302.35	10.4502	6.1053	4.7453	302.76
0.98	10.4489	6.1047	4.7434	302.57	10.4483	6.1049	4.7448	302.65
0.95	10.4660	6.0960	4.7380	302.29	10.4517	6.1057	4.7435	302.71
0.90	10.4560	6.1050	4.7414	302.66	10.4550	6.1050	4.7484	303.08

Aufgrund der Unterschiede der Proben bezüglich der Ergebnisse der röntgenographischen Charakterisierung ist ein Vergleich der gemessenen Leitfähigkeiten mittels Impedanzspektroskopie äußerst schwierig. Die erhöhte Leitfähigkeit ließe sich im Falle von Kellerman et al. [199] ebenfalls durch die Existenz von Gemischtvalenzen „um“  $\text{V}^{3+}$  in der Verbindung (möglichweise auch niedervalente Vanadiumoxide) ableiten (auch wenn ihre Deutung der Ergebnisse analog zu der hier vorgestellten Erniedrigung der Bandlücke erfolgte).

An dieser Stelle ist auch anzumerken, dass Kellerman et al. die Untersuchungen von Hong et al. kannten, welche die angebliche Synthese von  $\text{LiFe}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  beschreiben (siehe Kapitel 6.4, Seite 215), und vermutlich von deren Reaktionsbedingungen ( $\text{H}_2$ -Atmosphäre) für die Synthese ihrer Verbindungen fehlgeleitet wurden. Der erst kürzlich erschienene Widerruf der Synthese von  $\text{LiFe}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  durch die Whittingham-Gruppe [198] konnte Kellerman et al. damals nicht bekannt sein.

Es bleibt weiterhin zu erwähnen, dass es für die Batteriecharakteristik des Materials durchaus bedeutsam ist, auf welchen Plätzen sich Vanadium in der Struktur nach Dotierung befindet.  $\text{V}^{3+}$  auf einem Li- oder Mn-Platz sollte sich ungünstig auf die Kapazität des Materials auswirken, da es die reversible Kapazität des Materials beeinflussen kann und die Reduktion von  $\text{V}^{3+}$  (wenn überhaupt) bei deutlich höheren Spannungen erfolgen sollte. Auch eine hypothetische Andersverteilung der  $\text{Mn}^{2+}$ -Kationen (z. B. auf Tetraederplätzen, auch

## 6 Ergebnisse und Diskussion: Phosphat-Vanadat-Mischkristalle

wenn die Struktur sich in einem solchen Fall extrem verzerren müsste) könnte ebenso ungünstig bezüglich der Kapazität sein, da das im Zuge der Li-Deinterkalation entstehende  $\text{Mn}^{3+}$  auf solchen Positionen aufgrund von Ligandenfeldstabilisierungseffekten sicher nicht in gleichem Maße stabilisiert werden kann

### 6.5.2 Das System $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ im Bereich $0 \leq x \leq 0.1$

In der Diplomarbeit des Autors dieser Arbeit [95] wurden Zweifel geäußert, ob tatsächlich eine Dotierung gemäß  $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  in  $\text{LiMnVO}_4$  stattfinden kann. Da  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  starke Reflexüberlagerung zeigt, konnte dessen Vorkommen anhand der damaligen Messungen (Huber, G670, Transmissionsgeometrie) nicht ausgeschlossen werden und es wird sich zeigen, dass  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  insbesondere in den Systemen  $\text{LiM}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ) tatsächlich in signifikanten Mengen bei Phosphat-Dotierungsversuchen Vanadat-reicher Verbindungen auftritt (siehe Kapitel 6.6, Seite 243, und Kapitel 6.7, Seite 250). Aufgrund geringer Reflexüberlagerungen ist  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  in diesen Systemen sehr gut quantifizierbar.  $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_{0.1}(\text{VO}_4)_{0.9}$  konnte nicht phasenrein dargestellt werden; bei der Synthese entstehen ca. 3 wt-%  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , was ca. 5 mol-% entspricht (weiterhin treten ca. 1.5 wt-%  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$  als Nebenphase auf, welches für die nachfolgende Diskussion vernachlässigt wird, da dessen molarer Anteil mit 0.8 mol-% kleiner ist und die Phase nicht systematisch auftritt). Die Rietveld-Analyse des Diffraktogramms der Verbindung ist in Abbildung 127 gezeigt.

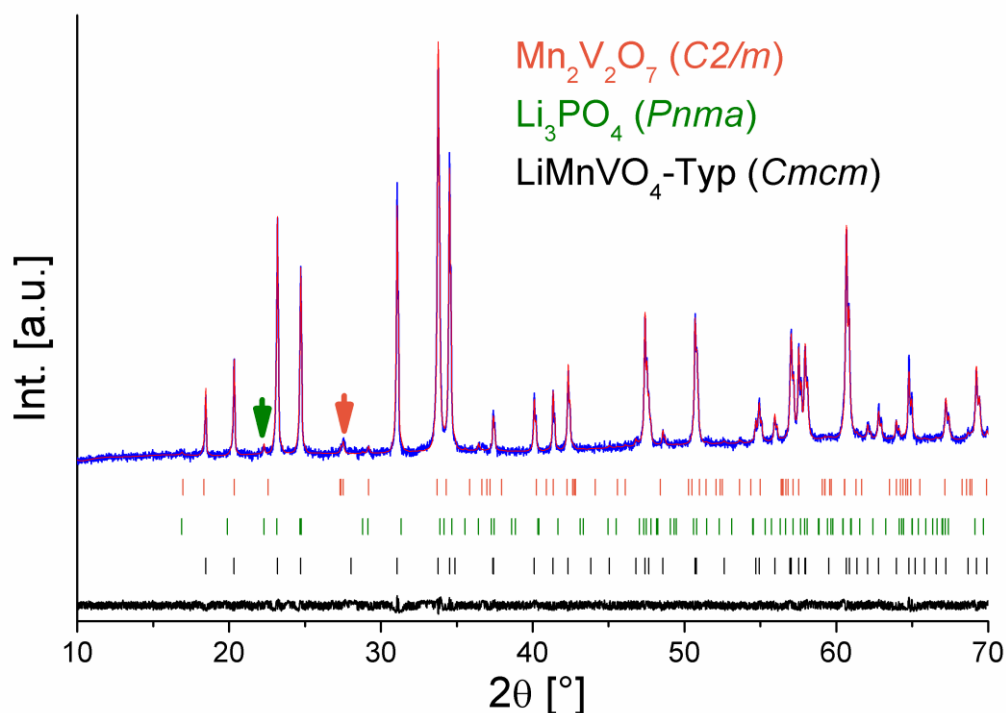
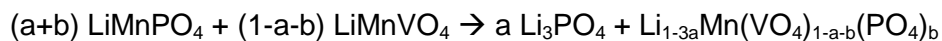


Abbildung 127. Rietveld-Analyse des Syntheseansatzes der Zusammensetzung  $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_{0.1}(\text{VO}_4)_{0.9}$ . Messung (blau), verfeinerte Kurve (rot), Differenzkurve (schwarz). Die Indikatorreflexe für  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  und  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$  sind zusätzlich mit einem Pfeil markiert. Die Intensitäts-Werte sind zur besseren Sichtbarkeit der Nebenphasenreflexe als Wurzel der Intensität skaliert.

Die Verfeinerung von Vanadium auf der Phosphor-Position ist in diesem Fall nicht möglich, da Phosphor die lokalisierte Elektronendichte weiter erniedrigt. (Dies liegt vermutlich daran, dass bei Verwendung eines gekoppelten Temperaturfaktors die Elektronendichte auf dieser Position zu stark „verschwimmt“, was sich wie folgt begründet: Das hoch geladene  $V^{5+}$ -Kation zeigt im Normalfall eine deutlich geringere thermische Bewegung. Das Anbieten von Phosphor auf der Position führt daher im selben Zuge zur Annäherung an die in diesem Fall per Constraint festgesetzte Grenze für  $x$  von 0 (bei Freigabe des Parameters wird sogar ein negativer Wert für  $x$  erhalten).) Eine gleichzeitige unabhängige Verfeinerung von thermischem Parameter und Besetzungsdichte für diese Position ist jedoch aufgrund hoher Korrelation der Parameter wenig sinnvoll.

Die gefundene Menge an  $Li_3PO_4$  entspricht nur ca. der halben Menge des eingesetzten Phosphats; daher lässt sich die ablaufende Reaktion möglicherweise mit der Reaktionsgleichung



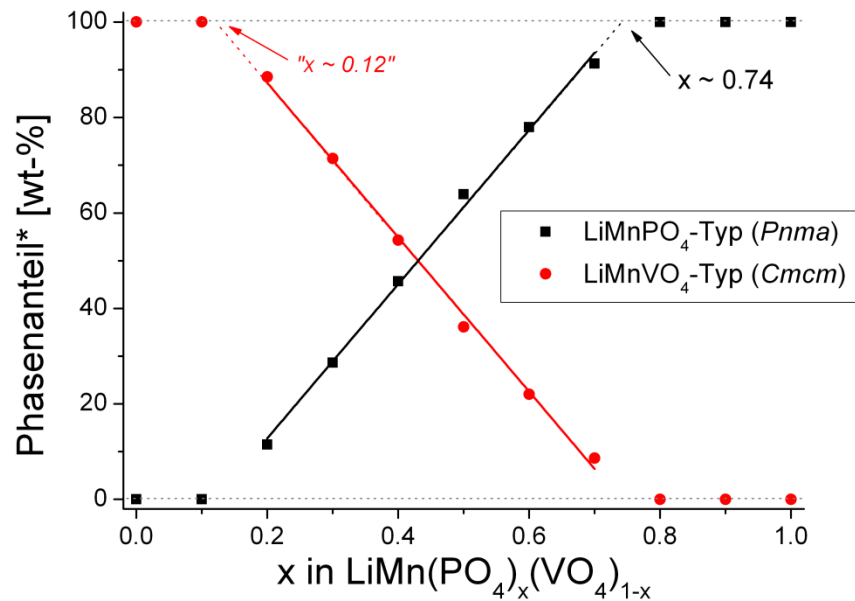
beschreiben. Die Summenformel der Verbindung  $Li_{1-3a}Mn(VO_4)_{1-a-b}(PO_4)_b$  kann alternativ als  $Li_yMn_{1.5-y/2}XO_4$  dargestellt werden. Der „Dotiererefolg“ sowie dessen Art lässt sich daher anhand des beobachteten Zellvolumens diskutieren, auch wenn dieses alleine zugegebenermaßen nur eine geringe Signifikanz besitzt. Aus Untersuchungen des Systems  $Li_xMn_{1.5-x/2}VO_4$  (siehe Kapitel 5.2.6, Seite 159) ist bekannt, dass für dieses System die Verbindungen für sinkendes  $x'$  eine Zunahme des Zellvolumens zeigen. Im Gegensatz dazu wurde für die  $LiMnVO_4$ -Typ-Phase des Ansatzes  $LiMn(PO_4)_{0.1}(VO_4)_{0.9}$  jedoch ein um ca.  $1 \text{ \AA}^3$  erniedrigtes Zellvolumen gefunden. Würde sich das Volumen jedoch annähernd wie im Olivin-Typ ändern, so sollte eine doppelt so hohe Veränderung des Volumens beobachtet werden können. Daher ist auszuschließen, dass die Verbindung alleinig einem Dotiermechanismus  $Li_xMn_{1.5-x/2}VO_4$  folgt und das tatsächliche Vorliegen einer mit Phosphat dotierten Verbindung wird glaubhafter. Auch die Rietveld-Analyse deutet auf ca. 2-3 % an  $Mn^{2+}$ -Kationen auf der Li-Lage hin. Aus den verfeinerten Gewichtsanteilen lässt sich eine Zusammensetzung der  $LiMnVO_4$ -Typ-Modifikation von  $\sim Li_{0.92}Mn_{1.04}(VO_4)_{0.95}(PO_4)_{0.05}$  abschätzen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass  $LiMnVO_4$  also mit einer geringen Menge an Phosphat dotierbar zu sein scheint, jedoch vermutlich für höhere Werte von  $x$  zusätzlich zur Dotierung der Li-Lage mit  $Mn^{2+}$  unter gleichzeitiger Bildung von  $Li_3PO_4$  neigt. Aufgrund der Komplexität dieses Systems kann die Zusammensetzung der  $LiMnVO_4$ -Typ-Modifikation nicht genauer abgeschätzt werden.

Im Auftreten der  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ -Nebenphase für Vanadat-reiche Zusammensetzungen liegt letztlich der Grund, warum die Systeme  $\text{Li}_x\text{M}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  im Zuge dieser Arbeit detailliert untersucht wurden: Nur durch Kenntnis des Verhaltens dieser Phasen kann auf mögliches zusätzliches Eindotieren von Phosphat geschlossen und das Entstehen der  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ -Nebenphase per se verstanden werden. Durch die Untersuchung des Systems  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ - $\text{Li}_3\text{VO}_4$  und Vergleich der Gitterparameter kann weiterhin sichergestellt werden, dass die  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ -Phase praktisch keine Spuren an  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  enthält. Die Notwendigkeit der Untersuchung dieser Systeme wird insbesondere für die Co- und Ni-haltigen Phosphat-Vanadat-Mischkristall-Systeme deutlich.

### 6.5.3 Das System $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ im Bereich $0.2 \leq x \leq 0.7$

Für  $0.2 \leq x$  lässt sich keine Nebenphase an  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  belegen. Dies soll nicht heißen, dass die Phase nicht möglicherweise in ähnlichen Spuren ( $\sim 3\%$ ) in der Probe vorkommt; die zusätzlich auftretende Olivin-Modifikation überlagert jedoch mit dem (bei Anwesenheit des  $\text{LiMnVO}_4$ -Typs) einzigen deutlichen Indikatorreflex von  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  bei einem Winkel von  $\sim 22^\circ 2\theta$  und übertrifft diesen um ein Vielfaches in der Intensität. Dies verhindert eine aussagekräftige Quantifizierung von  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ . Auf der Phosphat-reichen Seite (für  $x < 0.8$ ) lässt sich das Auftreten der  $\text{LiMnVO}_4$ -Typ-Modifikation (RG *Cmcm*) beobachten. Unter Vernachlässigung der Bildung der geringen Menge an  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  für  $x = 0.1$  lässt sich durch Auftragung der verfeinerten Phasenanteile der Bereich, in welchem die  $\text{LiMnPO}_4$ -Typ- sowie die  $\text{LiMnVO}_4$ -Typ-Modifikation koexistieren, eingrenzen (Abbildung 128). Daraus ergibt sich für die Randlöslichkeit der Olivin-Typ-Modifikation eine Zusammensetzung von annähernd  $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_{0.74}(\text{VO}_4)_{0.06}$  – bei Syntheseversuchen der Verbindung mit  $x = 0.75$  wurden jedoch bereits ca. 2 wt-%  $\text{LiMnVO}_4$ -Typ vorgefunden. Dass die Löslichkeitsgrenze von Vanadat in  $\text{LiMnPO}_4$  vermutlich bei ein wenig höheren  $x$ -Werten liegt, deuten auch die Geraden-Punkte für  $x = 0.5-0.7$  an. Da dort der Anteil der  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ -Phase geringer wird und dadurch auch die Quantifizierungsfehler, die durch Vernachlässigen dieser Phase entstehen, kleiner werden, sollten diese Punkte ein klein wenig genauer bestimmbar sein.



**Abbildung 128.** Verfeinerte Phasenanteile der LiMnPO<sub>4</sub>-Typ- (RG *Pnma*) und LiMnVO<sub>4</sub>-Typ-Modifikation (RG *Cmcm*). \*: Die Summe beider Phasen wurde auf 100% normiert; die geringe Mengen an Nebenphase Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> für x = 0.1 (~ 3 wt-%) wurde vernachlässigt.

An dieser Stelle muss auch erwähnt werden, dass die Gitterparameter der Verbindungen im Bereich  $0.2 \leq x \leq 0.7$  nicht konstant sind (siehe Tabelle 54). Insbesondere für die LiMnVO<sub>4</sub>-Typ Modifikation ist auffällig, dass das Zellvolumen für Phosphat-reiche Proben wieder ansteigt (eine „Nicht-Konstanz“ der Zellparameter dieser Phase im Bereich einer Mischungslücke wurde bereits für die LiMnVO<sub>4</sub>-Typ-Phase im System Li<sub>x</sub>Mn<sub>1.5-x/2</sub>VO<sub>4</sub> beobachtet, siehe Kapitel 5.2.7, Seite 162). Die Olivin-Typ-Modifikation zeigt im Gegensatz dazu ein stetiges Ansteigen, bis auf einen Wert von ca. 309.1 Å<sup>3</sup>, welcher ab x = 0.5 erreicht wird. Dies lässt sich vermutlich dadurch erklären, dass die Löslichkeit von LiMnVO<sub>4</sub> bei den verwendeten Reaktions-Temperaturen höher ist. Im Verlauf des Abkühlens kommt es zu einer Entmischung, wobei sich aufgrund des recht schnellen Abkühlens (üblicherweise ca. 4 h bis zum Erreichen von RT) das Gleichgewicht bei Unterschreiten einer Temperatur „T<sub>kin</sub>“ nicht mehr einstellen kann. Aufgrund dieser endlichen Entmischungsgeschwindigkeit schwankt z. B. die Menge der für x = 0.75 gefundenen Menge an LiMnVO<sub>4</sub>-Typ-Phase in einem gewissen Bereich (2-4 wt-%), je nachdem wie lange der Ofen für das Kühlen in Abhängigkeit der Umgebungsparameter braucht. Hier böten sich daher Untersuchungen mittels Hochtemperaturrentgenbeugung an, die jedoch im Zuge dieser Arbeit nicht durchgeführt werden konnten. Die verfeinerten Volumina deuten auf eine Grenzlöslichkeit mit x ~ 0.7 für die Olivin-Phase bei Annahme von Végard'schem Verhalten hin. Auch wenn daher für die Probe mit x = 0.8 nicht mit gänzlicher Sicherheit behauptet werden kann, dass sich diese im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, so konnte doch bei den hier



beschriebenen Reaktionsbedingungen nie die Bildung der  $\text{LiMnVO}_4$ -Typ-Phase im Laufe des Abkühlens für Zusammensetzungen mit  $0.8 \leq x$  beobachtet werden.

**Tabelle 54. Verfeinerte Zellvolumina für die Olivin-Typ-Modifikation (*Pnma*) bzw. die  $\text{LiMnVO}_4$ -Typ-Modifikation (*Cmcm*) bei den Syntheseansätzen  $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ .**

x	V( <i>Cmcm</i> ) [Å <sup>3</sup> ]	V( <i>Pnma</i> ) [Å <sup>3</sup> ]
0	320.13(2)	-
0.1	319.24(2)	-
0.2	318.25(2)	309.1(1)
0.3	318.15(2)	309.11(6)
0.4	318.27(4)	309.10(6)
0.5	319.70(6)	309.10(5)
0.6	321.10(6)	308.50(6)
0.7	321.4(2)	308.29(2)
0.8	-	307.08(2)
0.9	-	304.84(2)
1	-	302.7(2)

#### 6.5.4 Synthesen der Verbindungen $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$

Zur Synthese der Verbindungen  $\text{LiMnPO}_4$  und  $\text{LiMnVO}_4$  soll auf die entsprechenden vorangegangenen Kapitel 4.5.5, Seite 88, sowie Kapitel 5.2.8, Seite 163 verwiesen werden.

Mischkristalle der Zusammensetzung  $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  wurden aus stöchiometrischen Mengen an  $\text{LiMnPO}_4$  und  $\text{LiMnVO}_4$  hergestellt. Die Edukte wurden mit Mörser und Pistill verrieben. Die so präparierten Proben wurden zweimal für 65 h und 16 h unter Argon-Atmosphäre auf 850°C erhitzt, wobei zwischen den Heizgängen ein erneutes Homogenisieren erfolgte und MnO als Opfersubstanz in Flussrichtung des Intertgases vorangestellt wurde. Für alle Synthesen wurden Platin-Reaktionsgefäße verwendet. Nach Beendigung des Heizganges wurde der Ofen abgeschaltet und die Proben wurden auf Raumtemperatur abgekühlt, was ca. 4-5 h Zeit in Anspruch nimmt.

#### 6.5.5 Zusammenfassung des Systems $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$

In  $\text{LiMnPO}_4$  können knapp 20 % der Phosphat-Anionen durch Vanadat-Anionen ausgetauscht werden. Im Zuge dieses Austausches kommt es zu einer deutlichen Volumenzunahme der Zelle ( $dV/dx \sim 22 \text{ Å}^3$ ). Durch die Dotierung kann die elektrische Leitfähigkeit des Materials um ca. eine Größenordnung verbessert werden, wobei diese eine entscheidende limitierende Größe für die bisherige Nutzbarkeit von  $\text{LiMnPO}_4$  darstellt. Die Zunahme der Leitfähigkeit kann mittels quantenmechanischer Berechnungen erklärt werden, welche zeigen, dass im Zuge des Eindotierens energetisch tiefliegende d-Niveaus des Vanadiums in die Verbindung eingebracht werden. Die herabgesetzte Bandlücke, welche

auch durch die Farbänderung des Materials erkennbar wird, entspricht einem Charge-Transfer von  $\text{Mn}^{2+}$  zu  $\text{V}^{5+}$  und die bei höheren Temperaturen formal entstehenden Gemischtvalenzen führen zu einer Hopping-Leitfähigkeit für Elektronen in der Verbindung. Die Lokalisierung des Vanadiums auf der Phosphor-Position wird sowohl in der Rietveld-Analyse als auch im Zuge von EXAFS-Untersuchungen belegt, und letztere bestätigen weiterhin, dass Vanadium in 5-wertiger Oxidationsstufe (und tetraedrischer Koordination) in den Verbindungen vorkommt. Oxidationsstufe und Koordination von  $\text{Mn}^{2+}$  bleiben durch die Substitution unverändert.

Untersuchungen an einem Ansatz der Zusammensetzung  $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_{0.1}(\text{VO}_4)_{0.9}$  lassen vermuten, dass  $\text{LiMnVO}_4$  mit ca. 5 % Phosphat dotiert werden kann. Da gleichzeitig  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  entsteht, scheint daran gekoppelt das Dotieren der Li-Lage mit Mn stattzufinden. Hierauf weist auch die Betrachtung der Volumenveränderung und ein Vergleich mit dem System  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  hin.

Für die untersuchten Zusammensetzungen mit  $0.1 < x < 0.8$  werden zweiphasige Gemische aus  $\text{LiMnPO}_4$ -Typ (RG *Pnma*) und  $\text{LiMnVO}_4$ -Typ Phase (RG *Cmcm*) vorgefunden und aus der Quantifizierung beider Phasen lässt sich das Zweiphasengebiet auf einen Bereich für  $x$  von  $0.12 \leq x \leq 0.74$  abschätzen, was für die Vanadat-reiche Seite schwierig zu deuten ist. Da die Zellvolumina der Verbindungen in diesem Bereich nicht konstant bleiben, lässt dies jedoch vermuten, dass die Löslichkeit der beiden Randphasen bei erhöhten Temperaturen möglicherweise größer ist und es im Zuge einer limitierenden Auslagerungskinetik während des Abkühlens nicht zu einer Bildung der der Mischungslücke entsprechenden Phasen kommt. Für eine genauere Untersuchung dieses Sachverhaltes könnten sich Untersuchungen mittels Hochtemperaturrentgenbeugung als hilfreich erweisen.

Die von Kellerman et al. [199] beschriebenen Synthesen Phosphat-reicher Verbindungen des Systems  $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_x$  zeigen im Gegensatz zu den hier beschriebenen Untersuchungen keine signifikante Veränderung des Zellvolumens und einen deutbaren Trend der Gitterparameter an, was sich möglicherweise auf die gewählten stark reduktiven Reaktionsbedingungen (reduktive Precursoren,  $\text{H}_2$ -Reaktionsatmosphären) und auf die Bildung nicht-einphasiger Produkte zurückführen lässt, auch wenn letzteres von der Gruppe „ausgeschlossen“ wird. Geringe Mengen an Nebenphasen sollten anhand den von Kellerman et al. gemachten röntgendiffraktometrischen Aufnahmen (sehr geringe Messzeiten) nur schwer detektierbar sein.

## 6.6 Das System $\text{LiCo}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$

### 6.6.1 Das System $\text{LiCo}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ im Bereich $0.9 \leq x \leq 1.0$

Die Dotierbarkeit von  $\text{LiCoPO}_4$  mit Vanadat ergibt sich als deutlich geringer als diejenige für  $\text{LiMnPO}_4$ . Bei der Zusammensetzung  $\text{LiCo}(\text{PO}_4)_{0.9}(\text{VO}_4)_{0.1}$  lässt sich zwar für die Olivin-Phase ein signifikanter Volumenzuwachs um ca.  $1 \text{ \AA}^3$  feststellen, jedoch taucht bereits für diese Zusammensetzung eine verzerrte  $\text{LiCoVO}_4$ -Spinell-Typ-Phase auf. Das Abschätzen der Gewichtsanteile ist relativ schwierig, da der Hauptreflex dieser Spinell-Typ-Phase mit dem intensivsten Reflex des Olivin-Typs überlagert (siehe Abbildung 129). Die Verfeinerung zeigt ungefähr 6 wt-% Spinell-Typ an. Die Volumenzunahme sowie der verfeinerte Gehalt an Spinell-Typ deuten auf einen Dotiergrad von  $\text{LiCo}(\text{PO}_4)_{0.95}(\text{VO}_4)_{0.05}$  hin. Dabei lässt sich die zu erwartende Volumenzunahme beim Austausch von Phosphat gegen Vanadat in  $\text{LiCoPO}_4$  aus den quantenmechanischen Untersuchungen der Verbindungen  $\text{LiCoPO}_4$  und  $\text{LiCoVO}_4$  im Olivin-Typ bestimmen und ergibt eine Zunahme um  $2 \text{ \AA}^3$  für  $\Delta x = 0.1$  (was auch in etwa der bei Dotierung von  $\text{LiMnPO}_4$  mit Vanadat experimentell beobachteten Veränderung entspricht, siehe Tabelle 48, Seite 222). Dahingegen lässt die Extrapolation verfeinerter Phasenanteile für Zusammensetzungen im Bereich  $0.3 \leq x \leq 0.8$  (wie in Abbildung 132, Seite 247 gezeigt) keine signifikante Dotierbarkeit mit Vanadat vermuten und auch in einem unabhängigen Versuch zur Darstellung von  $\text{LiCo}(\text{PO}_4)_{0.95}(\text{VO}_4)_{0.05}$  konnte die Probe ebenfalls nicht phasenrein dargestellt werden.

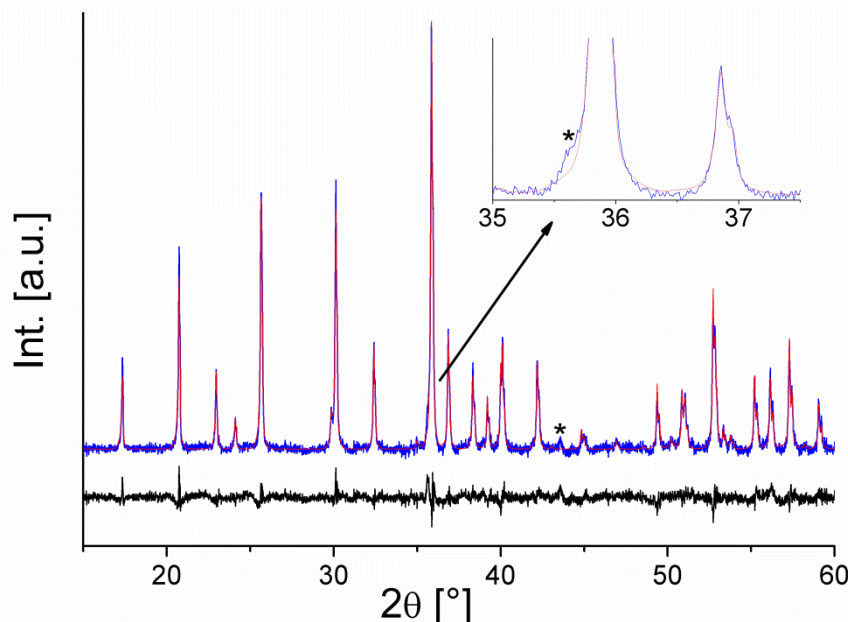
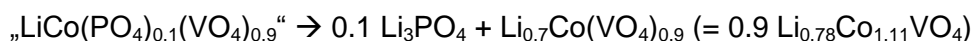


Abbildung 129. Rietveld-Analyse des Synthese-Ansatzes der Zusammensetzung  $\text{LiCo}(\text{PO}_4)_{0.9}(\text{VO}_4)_{0.1}$  bei ausschließlicher Verwendung einer Olivin-Typ-Phase (RG  $Pnma$ ) zur Beschreibung der Reflexe. Messung blau, verfeinerte Kurve rot, Differenz-Kurve schwarz. Gemessene und verfeinerte Kurve wurden um die verfeinerte Untergrundkurve zur besseren Darstellbarkeit korrigiert. Die Reflexe der Spinell-Typ-Phase sind mit einem \* markiert.

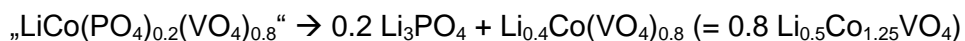
Für eine ausführliche Begründung der Unterschiede in der Dotierbarkeit der Verbindungen  $\text{LiMPO}_4$  (Mn, Co, Ni) mit Vanadat möchte ich den Leser auf Kapitel 6.8, Seite 258, verweisen; die geringe Dotierbarkeit von  $\text{LiCoPO}_4$  lässt sich letztlich durch die hohe Madelung-Stabilisierung der Spinell-Typ-Phase erklären. Die Vanadat-Phase besitzt in der Spinellstruktur, welche eine hohe Stabilisierung der Gitterenergie aufgrund des Madelung-Anteils besitzt, trotz größerem Ionenradius des Vanadiums eine geringfügig kompaktere Packung als das entsprechende Phosphat ( $V_{\text{FE}} = 70.97 \text{ \AA}^3$  für Spinell- $\text{LiCoVO}_4$  vs.  $71.01 \text{ \AA}^3$  für Olivin- $\text{LiCoPO}_4$ ). Der entsprechende Volumenunterschied für die Mn-Verbindungen ist deutlich höher ( $V_{\text{FE}}(\text{LiMnPO}_4) = 75.68 \text{ \AA}^3$  vs.  $V_{\text{FE}}(\text{LiMnVO}_4) = 80.03 \text{ \AA}^3$ ). Hieraus ergibt sich, dass sich ja auch der Abstandsterm der Coulomb-Energie zusätzlich günstig auf die Gesamtenergie und damit Stabilität von  $\text{LiCoVO}_4$  auswirkt. Ein „Eindotieren des Spinells  $\text{LiCoVO}_4$ “ in den Olivin-Typ  $\text{LiCoPO}_4$  würde daher sehr viel Energie für das „Zerstören“ der Spinell-Struktur kosten und begünstigt damit die Auslagerung des Vanadats in eine Spinell-Typ Nebenphase.

### 6.6.2 Das System $\text{LiCo}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ im Bereich $0 \leq x \leq 0.8$

Betrachtet man die Vanadat-reiche Seite des Systems, so wird für die Verbindungen mit  $x = 0.1, 0.2$  zusätzlich zur Spinell-Typ-Phase nur  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  (RG *Pnma*) als Nebenphase vorgefunden. Da hier keine starke Reflexüberlagerung mit der  $\text{LiCoVO}_4$ -Phase auftritt (die Spinell-Modifikation ist wesentlich linienärmer als der  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ -Typ bei  $\text{LiMnVO}_4$ ) kann eine Quantifizierung deutlich leichter erfolgen. Die verfeinerten Gewichtsanteile weisen stark darauf hin, dass im Spinell-Typ kein Phosphat stabilisiert werden kann. Die stattfindenden Reaktionen können daher als



und



beschrieben werden. Diese Spinell-Verbindungen folgen der Formel  $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$ , wobei die Synthese solcher Verbindungen bereits in Kapitel 6.6, Seite 243, beschrieben wurde. Die beobachtete Reflexaufspaltung und Symmetrierniedrigung nach *C2/m* entspricht dabei genau dem, was aus Kenntnis des Systems  $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  zu erwarten wäre. Auch die verfeinerten Gitterparameter und Zellvolumina (resp. pseudokubische Gitterparameter) stimmen sehr gut mit denen überein, die für die Verbindungen  $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{1.10}\text{VO}_4$  und  $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{1.25}\text{VO}_4$  beobachtet wurden. Mit steigendem Phosphatgehalt wird eine zunehmende strukturelle Verzerrung der Spinell-Verbindung ( $Fd\bar{3}m \rightarrow C2/m$ ) beobachtet und das für die Zusammensetzung  $\text{LiCo}(\text{PO}_4)_{0.2}(\text{VO}_4)_{0.8}$  vorgefundene Reflexmuster der Spinell-Typ-

## 6 Ergebnisse und Diskussion: Phosphat-Vanadat-Mischkristalle

Verbindung (Abbildung 130) ist nahezu gleich zu demjenigen der Verbindung  $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{1.25}\text{VO}_4$  (siehe Abbildung 91, Seite 172).

Bei einer Erhöhung des Phosphat-Gehaltes tritt zusätzlich zu  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  und  $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{1.25}\text{VO}_4$  die im vorherigen Kapitel beschriebene Olivin-Typ-Phase (RG *Pnma*) der ungefähren Zusammensetzung  $\text{LiCo}(\text{PO}_4)_{1-0.95}(\text{VO}_4)_{0-0.05}$  auf, das Zellvolumen der Olivin-Modifikation beträgt für alle Zusammensetzungen annähernd  $285.4 \text{ \AA}^3$ . Die Verfeinerung des Diffraktogramms des Ansatzes der Zusammensetzung  $\text{LiCo}(\text{PO}_4)_{0.6}(\text{VO}_4)_{0.4}$  ist exemplarisch in Abbildung 131 gezeigt. Die verfeinerten Gewichtsanteile und Zellvolumina (für die Spinell-Typ-Modifikation ist das Volumen pro Vanadat-Einheit angegeben) für die bei den Ansätzen  $\text{LiCo}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  auftretenden Verbindungen sind in Tabelle 55 aufgelistet, die Gewichtsanteile der Phasen in Abhängigkeit von  $x$  sind in Abbildung 132 dargestellt.

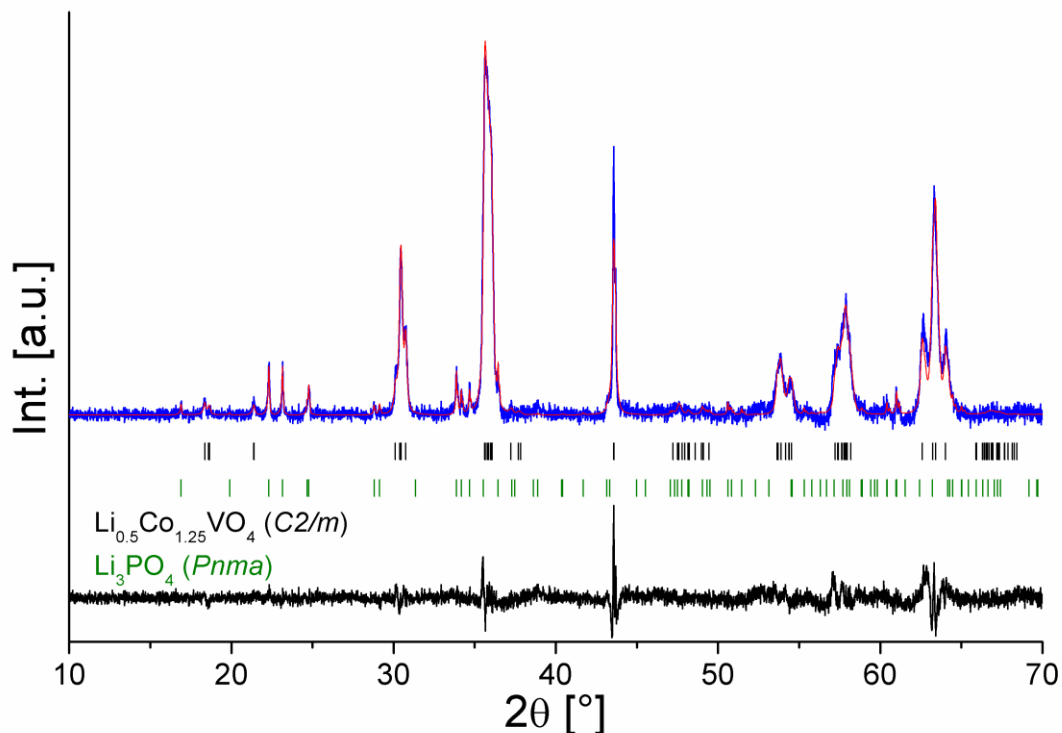


Abbildung 130. Rietveld-Analyse des Synthese-Ansatzes der Zusammensetzung  $\text{LiCo}(\text{PO}_4)_{0.2}(\text{VO}_4)_{0.8}$ . Messung blau, verfeinerte Kurve rot, Differenz-Kurve schwarz. Gemessene und verfeinerte Kurve wurden um die verfeinerte Untergrundskurve zur besseren Darstellbarkeit korrigiert.

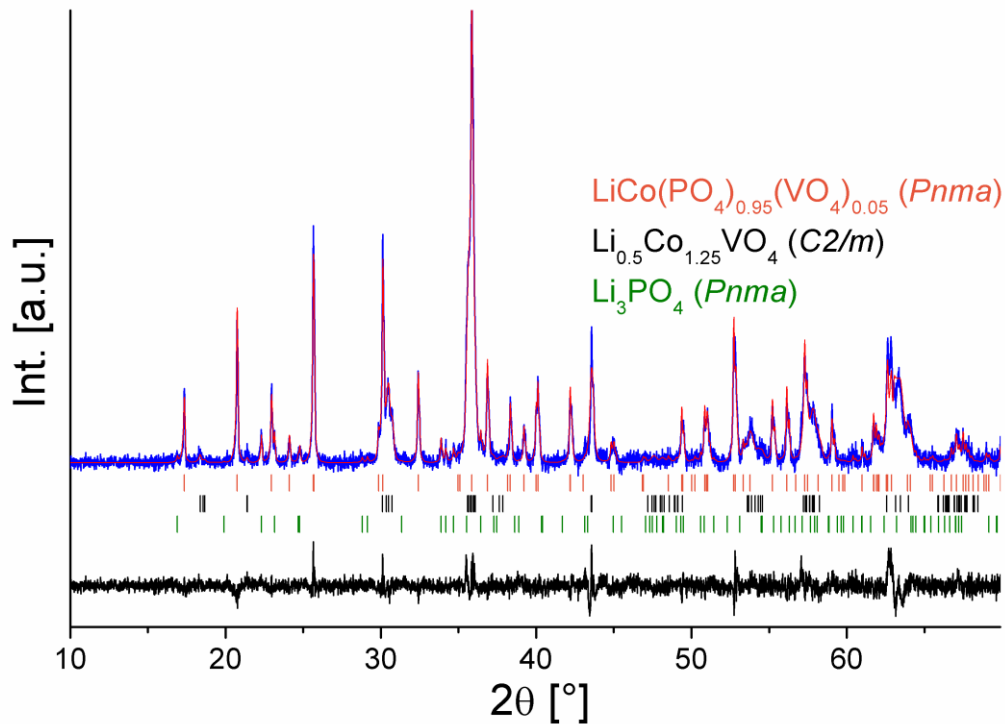


Abbildung 131. Rietveld-Analyse des Synthese-Ansatzes der Zusammensetzung  $\text{LiCo}(\text{PO}_4)_{0.6}(\text{VO}_4)_{0.4}$ . Messung blau, verfeinerte Kurve rot, Differenz-Kurve schwarz. Gemessene und verfeinerte Kurve wurden um die verfeinerte Untergrundkurve zur besseren Darstellbarkeit korrigiert.

Tabelle 55. Verfeinerte Gewichtsanteile und Zellvolumina für die in den Syntheseansätzen  $\text{LiCo}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  auftretenden Phasen. Zur Berechnung der Gesamtzusammensetzung wurde eine Formel von  $\text{LiCo}(\text{PO}_4)_{0.95}(\text{VO}_4)_{0.05}$  für den Olivin-Typ sowie eine dem verfeinerten Volumen entsprechende Formel  $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  für den Spinell-Typ verwendet.

x in $\text{LiCo}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$	$\text{Li}_3\text{PO}_4$ [wt-%]	Spinell-Typ [wt-%]	V pro $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$ -Einheit [ $\text{\AA}^3$ ]	Olivin-Typ [wt-%]	Verfeinerte Gesamt-Zusammensetzung
0		100.0	70.97		$\text{LiCoVO}_4$
0.1	6.4	93.6	71.17		$\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.99}(\text{PO}_4)_{0.10}(\text{VO}_4)_{0.90}$
0.2	13.9	86.1	71.53		$\text{Li}_{1.03}\text{Co}_{0.99}(\text{PO}_4)_{0.21}(\text{VO}_4)_{0.79}$
0.3	15.6	74.3	71.57	10.2	$\text{Li}_{1.13}\text{Co}_{0.94}(\text{PO}_4)_{0.33}(\text{VO}_4)_{0.67}$
0.4	11.7	64.7	71.58	23.6	$\text{Li}_{1.06}\text{Co}_{0.97}(\text{PO}_4)_{0.41}(\text{VO}_4)_{0.59}$
0.5	9.3	53.8	71.56	36.9	$\text{Li}_{1.04}\text{Co}_{0.98}(\text{PO}_4)_{0.50}(\text{VO}_4)_{0.50}$
0.6	7.5	42.3	(71.60)	50.2	$\text{Li}_{1.03}\text{Co}_{0.99}(\text{PO}_4)_{0.60}(\text{VO}_4)_{0.40}$
0.7	6.2	33.8	(71.67)	60.0	$\text{Li}_{1.03}\text{Co}_{0.98}(\text{PO}_4)_{0.68}(\text{VO}_4)_{0.32}$
0.8	4.4	22.6	(72.15)	73.0	$\text{Li}_{1.03}\text{Co}_{0.99}(\text{PO}_4)_{0.77}(\text{VO}_4)_{0.23}$
$\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{1.10}\text{VO}_4$			71.15		
$\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{1.25}\text{VO}_4$			71.54		

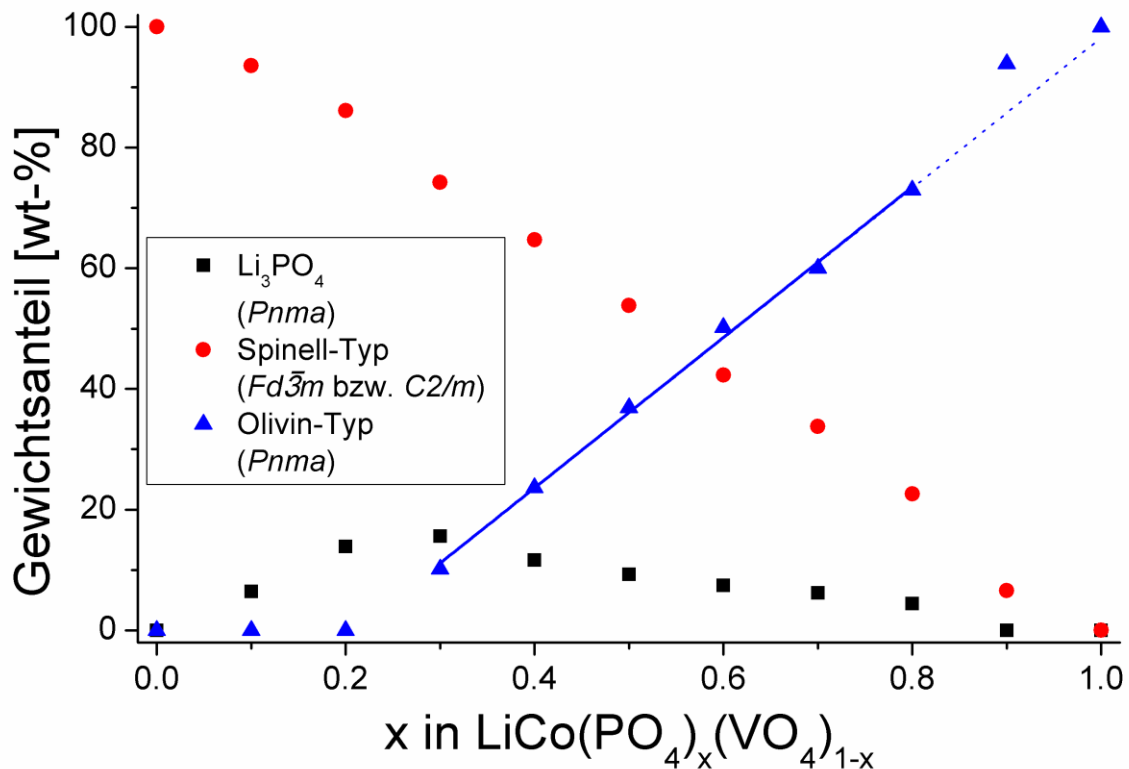


Abbildung 132. Verfeinerte Gewichtsanteile der im System  $\text{LiCo}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  auftretenden Phasen.

Für höhere Phosphat-Gehalte bleibt das Volumen der Vanadat-Spinellphase näherungsweise konstant (erst bei sehr hohen Phosphat-Gehalten weicht die Bestimmung bei Freigabe des Parameters ab, wobei sich dann eine starke Überlagerung mit den Reflexen des Olivin-Typs ergibt). Dies lässt sich dadurch erklären, dass der niedrigste mögliche Li-Gehalt der Spinell-Typ-Phase in etwa der Zusammensetzung  $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{1.25}\text{VO}_4$  entspricht. Lithiumärmere Verbindungen  $\text{Li}_{0.5-d}\text{Co}_{1.25+d/2}\text{VO}_4$  können in der Spinell-Struktur nicht stabilisiert werden. Daher erfolgt für  $x > 0.2$  die zusätzliche Bildung der Olivin-Modifikation, da sich für  $x = 0.2$  gerade eine Zusammensetzung von  $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{1.25}\text{VO}_4$  bei Auslagerung allen Phosphats als  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  ergibt. Hierauf weist auch die Auftragung der Gewichtsanteile der Phasen hin (Abbildung 132). Die aus der Verfeinerung rückgerechneten Gesamtzusammensetzungen stimmen sehr gut mit den aus der Einwaage zu erwartenden Werten überein, was die Glaubwürdigkeit der postulierten, ablaufenden Reaktion erhöht.

Phosphat selbst scheint in der Spinell-Struktur (welche meist für ionische Verbindungen vorgefunden wird, wohingegen das Phosphat-Anion ja einen starken kovalenten Bindungscharakter besitzt) nicht stabilisiert werden zu können. Da sich der Austausch von zwei  $\text{Li}^+$  gegen  $\text{Co}^{2+}$  energetisch als günstig erweist, was die hohe Löslichkeit von  $\text{Co}_{1.5}\text{VO}_4$  in  $\text{LiCoVO}_4$  belegt (siehe Kapitel 5.3, Seite 166), bildet sich zum Ausgleich  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ . Phosphat

und Vanadat stellen auf der Vanadat-reichen Seite des Systems bildlich gesprochen eine Art Ionenaustauscher-System für  $\text{Co}^{2+}$ - und  $\text{Li}^+$ -Ionen dar.

Die hier dargestellten Ergebnisse zeigen, dass zum Verständnis des Systems  $\text{LiCo}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  die Untersuchung der Verbindungen des Typs  $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  unverzichtbar war. Auch Kenntnisse über das Mischkristallsystem  $\text{Li}_3(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  sind vonnöten um den Vanadat-Gehalt der auftretenden  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ -Phase (RG *Pnma*) abschätzen zu können.

Die Produkte von Zusammensetzungen auf dem quasibinären Schnitt  $\text{LiCoPO}_4$ - $\text{LiCoVO}_4$  liegen nicht auf diesem, sondern abseits im Raum des quaternären Phasensystems aus  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  (siehe Abbildung 133).

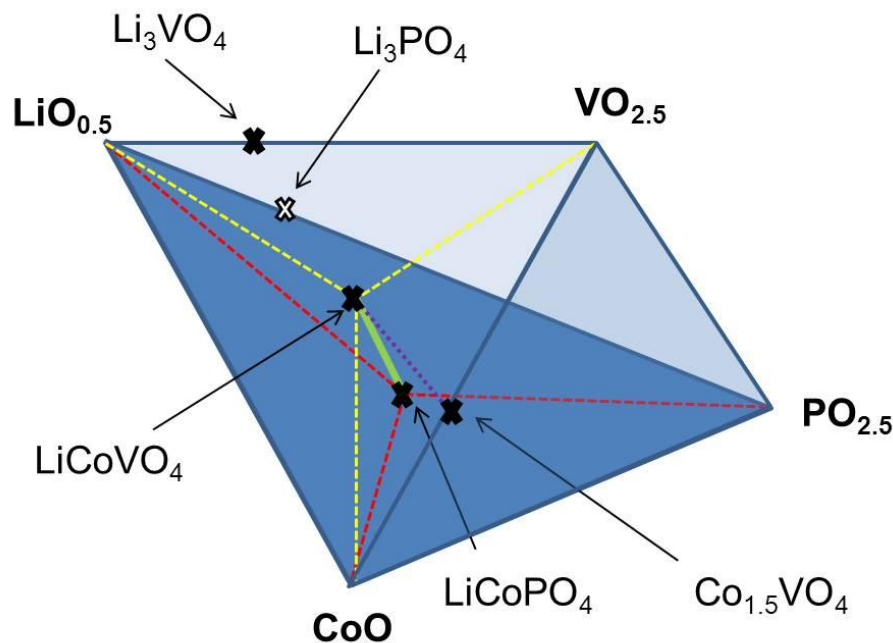


Abbildung 133. Quaternäres Phasensystem zwischen den Verbindungen  $\text{LiO}_{0.5}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{VO}_{2.5}$  und  $\text{PO}_{2.5}$ .

### 6.6.3 Synthese der Verbindungen $\text{LiCo}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$

$\text{LiCoPO}_4$  und  $\text{LiCoVO}_4$  wurden entsprechend den in den Kapiteln 4.3.5, Seite 62, und 5.3.5, Seite 180, beschriebenen Anleitungen dargestellt.

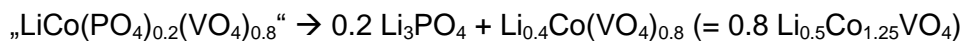
Zur Synthese der Verbindungen  $\text{LiCo}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  wurden stöchiometrische Mengen an  $\text{LiCoPO}_4$  und  $\text{LiCoVO}_4$  in einem Mörser verrieben und zu einer Tablette kompaktiert. Die Tabletten wurden zweimal für 15 h bei  $850^\circ\text{C}$  unter fließender Ar-Atmosphäre geheizt, wobei den Proben entlang der Strömungsrichtung des Gases  $\text{MnO}$  zum Entfernen von Spuren an  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_2$  vorangestellt wurde. Zwischen den Heizgängen erfolgte erneutes Vermahlen und Kompaktieren.



#### 6.6.4 Zusammenfassung des Systems $\text{LiCo}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$

Es konnte gezeigt werden, dass  $\text{LiCoPO}_4$  vermutlich höchstens mit nur äußerst geringen Mengen an  $\text{LiCoVO}_4$  (ca. 5 mol-%) dotierbar ist, was aus dem Anstieg des Zellvolumens um  $\sim 1 \text{ \AA}^3$  und der Menge an vorgefundener Nebenphase abgeschätzt wurde. Bereits für eine Zusammensetzung  $\text{LiCo}(\text{PO}_4)_{0.9}(\text{VO}_4)_{0.1}$  lassen sich ca. 6 wt-% der Vanadat-Spinell-Typ-Nebenphase erkennen und die Phasenquantifizierung der Vanadat-reicheren Proben weist sogar auf eine noch geringere Dotierbarkeit des  $\text{LiCoPO}_4$ -Olivin-Typs hin. Hierfür spricht auch, dass selbst  $\text{LiCo}(\text{PO}_4)_{0.95}(\text{VO}_4)_{0.05}$  nicht einphasig dargestellt werden konnte.

Im Spinell-Typ von  $\text{LiCoVO}_4$  lässt sich keine merkliche Menge an Phosphat stabilisieren. Stattdessen findet eine Art „Ionenaustausch“ zwischen Vanadat und Phosphat statt, wobei für  $x \leq 0.2$  alles Phosphat in der Verbindung  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  ausgelagert wird (lithiumreich) und die Spinell-Phase Cobalt-reicher wird, d. h. abnehmendem  $x'$  im System  $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x'/2}\text{VO}_4$  folgt. Letzteres System wurde bereits in Kapitel 5.3, Seite 166, intensiv untersucht und beschrieben. Die für ionische Verbindungen sehr stabile Spinell-Struktur erlaubt anscheinend keine nennenswerte Einlagerung an Phosphat-Ionen, welche stark kovalenten Bindungscharakter zwischen Phosphor und Sauerstoff besitzen (kleinerer O-O-Abstand innerhalb des Phosphats als es die Summe aus Ionenradien zuließe). Da die Cobalt-reichste Spinell-Phase eine Zusammensetzung von ungefähr  $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{1.25}\text{VO}_4$  besitzt und diese bei  $x = 0.2$  gerade nach



gebildet werden kann, erfolgt für  $x > 0.2$  zusätzlich die Bildung der Olivin-Typ-Modifikation.

In diesem Kapitel konnte insbesondere gezeigt werden, dass für das Verstehen des Systems  $\text{LiCo}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  zwingend weitere Schnitte des quaternären Systems  $\text{Li}_2\text{O} - \text{CoO} - \text{PO}_{2.5} - \text{VO}_{2.5}$ , darunter die Systeme  $\text{Li}_3(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x'}$  und  $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x'/2}\text{VO}_4$  untersucht werden müssen.

## 6.7 Das System $\text{LiNi}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$

### 6.7.1 Das System $\text{LiNi}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ im Bereich $0.95 \leq x \leq 1$

Olivin-Typ  $\text{LiNiPO}_4$  besitzt, ebenso wie  $\text{LiCoPO}_4$ , eine geringe Löslichkeit für die entsprechende Vanadat-Verbindung, wobei sich das Bild hier deutlich klarer abzeichnet. Für die Zusammensetzung  $\text{LiNi}(\text{PO}_4)_{0.95}(\text{VO}_4)_{0.05}$  wurde ein weitgehend einphasiges Material erhalten (die sehr geringe Menge einer weiterhin vorliegenden, unsystematisch auftretenden Nebenphase konnte nicht identifiziert und quantifiziert werden, sollte jedoch von einer „optischen“ Abschätzung ausgehend keinen großen Phasenanteil besitzen). Die Rietveld-Analyse der Verbindung ist in Abbildung 134, die verfeinerte Struktur in Tabelle 56 angegeben. Das Zellvolumen beträgt  $275.82 \text{ \AA}^3$ , ist damit ca.  $0.30 \text{ \AA}^3$  größer als das von  $\text{LiNiPO}_4$  und fällt damit kleiner aus als der für die Dotierung zu erwartende „Richtwert“ von  $1 \text{ \AA}^3$ , der aus theoretischen Berechnungen und Kenntnis der Volumenänderung in  $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  abgeleitet wurde. Der verfeinerte Wert für die Zusammensetzung der P-Lage stimmt gut mit dem aus der Einwaage zu erwartenden Wert überein und die Quantifizierung der Phasen im Bereich der Mischungslücke deutet ebenfalls klar auf diesen Wert hin (siehe Abbildung 136, Seite 254 in Kapitel 6.7.2). Höhere Gehalte an Vanadat führen zum Auftreten einer Spinell-Typ-Nebenphase sowie  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ .

Tabelle 56. Verfeinerte Daten der Struktur von  $\text{LiNi}(\text{PO}_4)_{0.95}(\text{VO}_4)_{0.05}$  (RG *Pnma*).

Wyckoff-Lage	x	y	z	Atom-Sorte	Besetzung
4a	0	0	0	$\text{Li}^+$	1
4c	0.2248(1)	$\frac{1}{4}$	0.5178(2)	$\text{Ni}^{2+}$	1
4c	0.4046(1)	$\frac{1}{4}$	0.0818(3)	$\text{P}^{5+}$	0.945(7)
				$\text{V}^{5+}$	0.055(7)
4c	0.3993(3)	$\frac{1}{4}$	0.7595(6)	$\text{O}^{2-}$	1
4c	0.0517(4)	$\frac{1}{4}$	0.2928(5)	$\text{O}^{2-}$	1
8e	0.3327(3)	0.0373(4)	0.2197(4)	$\text{O}^{2-}$	1
$a = 10.0446(3) \text{ \AA}$		$b = 5.8617(2) \text{ \AA}$		$c = 4.6846(2) \text{ \AA}$	
$R_{\text{Bragg}} = 1.24$		$R_{\text{wp}} = 1.66$	$\text{GOF} = 1.76$	$B_{\text{eq}} = 0.36(3) \text{ \AA}^2$	

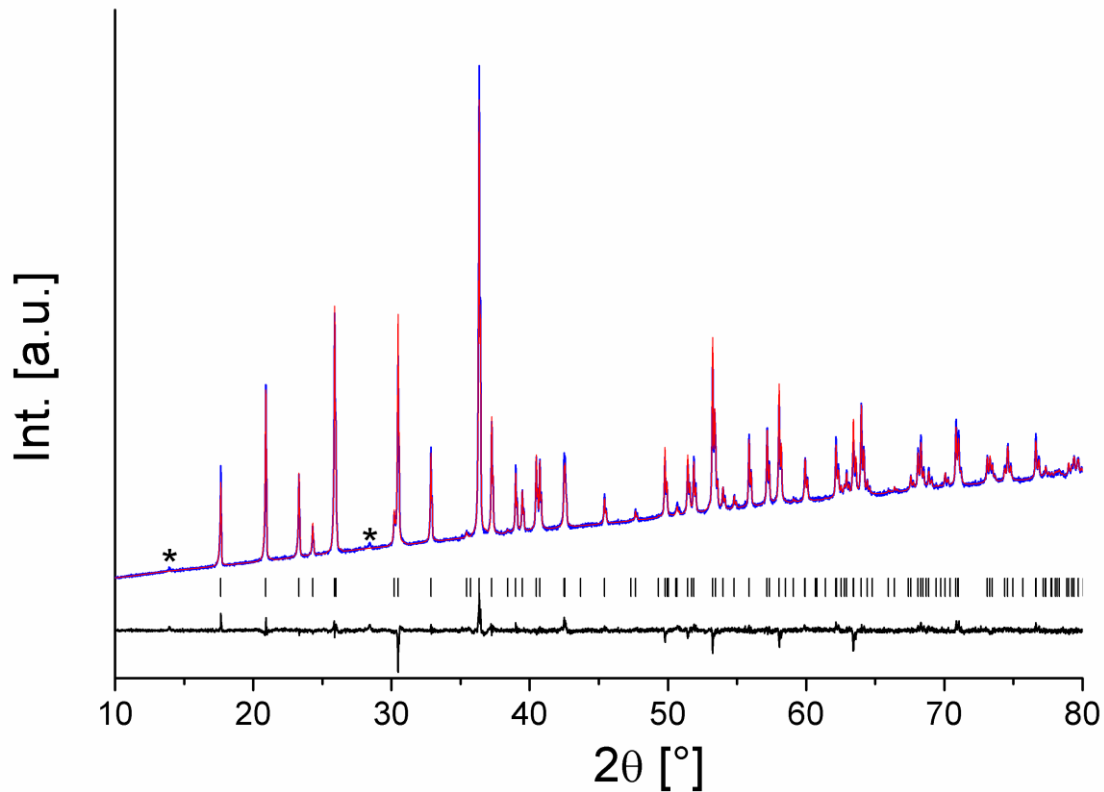


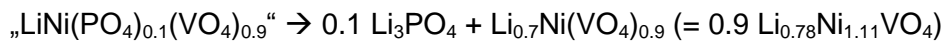
Abbildung 134. Rietveld-Analyse des Diffraktogramms der Verbindung  $\text{LiNi}(\text{PO}_4)_{0.95}(\text{VO}_4)_{0.05}$ . Reflexe einer nicht identifizierten Nebenphase sind mit einem \* gekennzeichnet. Messung blau, verfeinerte Kurve rot, Differenzkurve schwarz.

Die eindotierbare Menge an Vanadat in den Olivin-Typ ist damit, wie auch schon für das analog untersuchte Cobalt-System gefunden, um ein Vielfaches kleiner als im Fall der entsprechenden Mn-Verbindung. Die Erklärung dieses Sachverhaltes liegt, wie auch schon beim Cobalt-haltigen System besprochen, in der hohen gitterenergetischen Stabilisierung durch Madelung-Energie und Packungsdichte der Spinell-Modifikation [218] begründet. Auch  $\text{LiNiVO}_4$  ist trotz des größeren Radius von  $\text{V}^{5+}$  [55] annähernd so dicht gepackt wie  $\text{LiNiPO}_4$  ( $V_{\text{FE}}(\text{Phosphat}) = 68.86 \text{ \AA}^3$  vs.  $V_{\text{FE}}(\text{Vanadat}) = 69.47 \text{ \AA}^3$ ), so dass auch hier eine deutliche Stabilisierung durch die Gitterenergie zu erwarten ist. Für die entsprechende Mn-Verbindung, wobei  $\text{LiMnVO}_4$  nicht im Spinell-Typ kristallisiert, sind die Volumenunterschiede viel höher ( $V_{\text{FE}}(\text{LiMnPO}_4) = 75.68 \text{ \AA}^3$  vs.  $V_{\text{FE}}(\text{LiMnVO}_4) = 80.03 \text{ \AA}^3$ ), und auch für  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ - $\text{Li}_3\text{VO}_4$  entspricht der Unterschied ca.  $6^3$ . Für eine ausführliche Diskussion mit detaillierter Begründung soll der Leser an dieser Stelle auf Kapitel 6.8, Seite 258, verwiesen werden.

### 6.7.2 Das System $\text{LiNi}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ im Bereich $0 \leq x < 0.95$

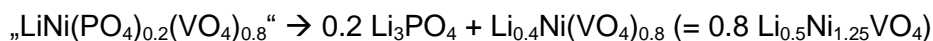
Auf der Vanadat-reichen Seite ergibt sich für die beobachteten Phasen das gleiche Bild wie für das entsprechende Cobalt-System: Für die Probe mit  $x = 0.1$  entsteht zusätzlich zum Spinell-Typ orthorhombisches  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  (RG  $Pnma$ ) als einzige Nebenphase. Der verfeinerte

Gewichtsanteil weist darauf hin, dass alles eingesetzte Phosphat in  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  „ausgelagert“ wird und keine merkbare Dotierung der Spinell-Phase  $\text{LiNiVO}_4$  mit Phosphat erfolgt. Dies liegt vermutlich, wie bereits gesagt, darin begründet, dass Spinelle für stark ionische Materialien vorgefunden werden, das Phosphat-Ion dahingegen einen hohen kovalenten Bindungscharakter zwischen O und P besitzt. Der Gitterparameter der Spinell-Typ-Verbindung ändert sich signifikant und entspricht einem Wert, der aus der Untersuchung des Systems  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  in etwa der Verbindung  $\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{1.125}\text{VO}_4$  zuzuordnen wäre. Die ablaufende Reaktionsgleichung lässt sich daher als



darstellen.

Bereits für  $x = 0.2$  wird zusätzlich zur weiteren Veränderung des Gitterparameters des Spinell-Typs und der Erhöhung des Gehaltes an  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  das Auftreten der  $\text{LiNi}(\text{PO}_4)_{0.95}(\text{VO}_4)_{0.05}$ -Olivin-Typ-Modifikation beobachtet. Dies ist dadurch zu erklären, dass sich bei diesem Phosphatgehalt gemäß



die Verbindung  $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{1.25}\text{VO}_4$  bilden müsste. Die Untersuchung des Systems  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  ergab jedoch, dass hier die Bildung einphasiger Spinell-Produkte nur für  $x' \geq 0.6$  möglich ist (vgl. Kapitel 6.7, Seite 250). Daher kann in der Spinell-Phase nicht alles Ni aufgenommen werden und es muss zusätzlich der Olivin-Typ gebildet werden. Der für alle Proben mit  $0.2 \leq x$  verfeinerte Gitterparameter der Spinell-Modifikation stimmt sehr gut mit dem bei der Probe  $\text{Li}_{0.6}\text{Ni}_{1.20}\text{VO}_4$  beobachteten Wert überein und schwankt für höhere Werte von  $x$  um diesen Wert im Rahmen der Genauigkeit der Verfeinerung (siehe Abbildung 135).

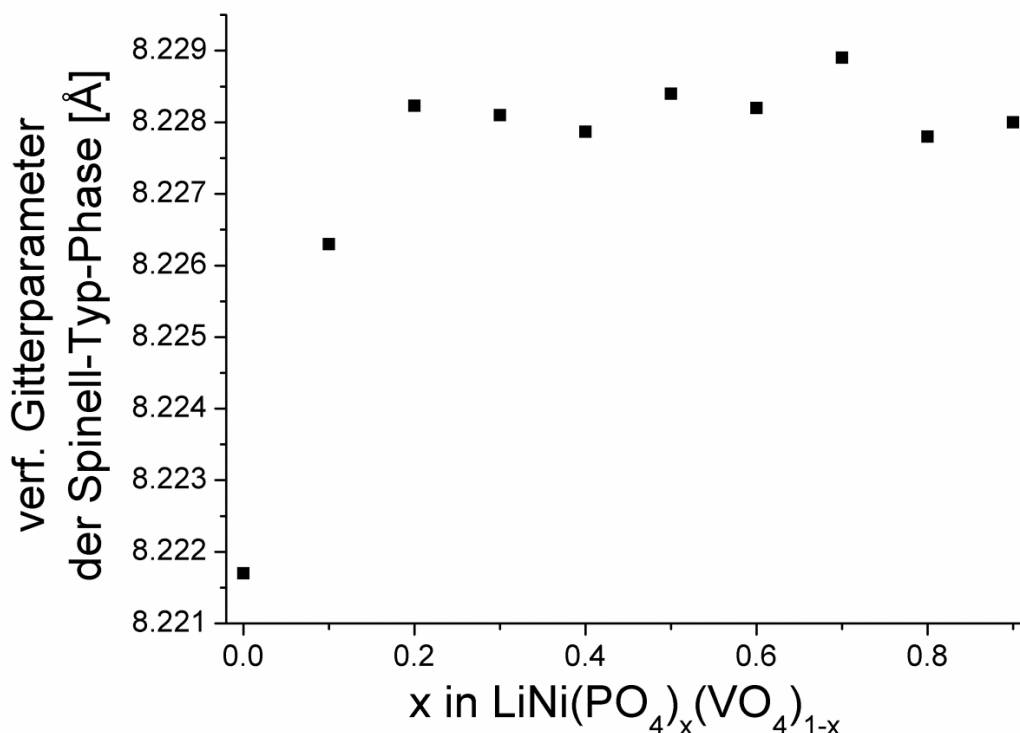
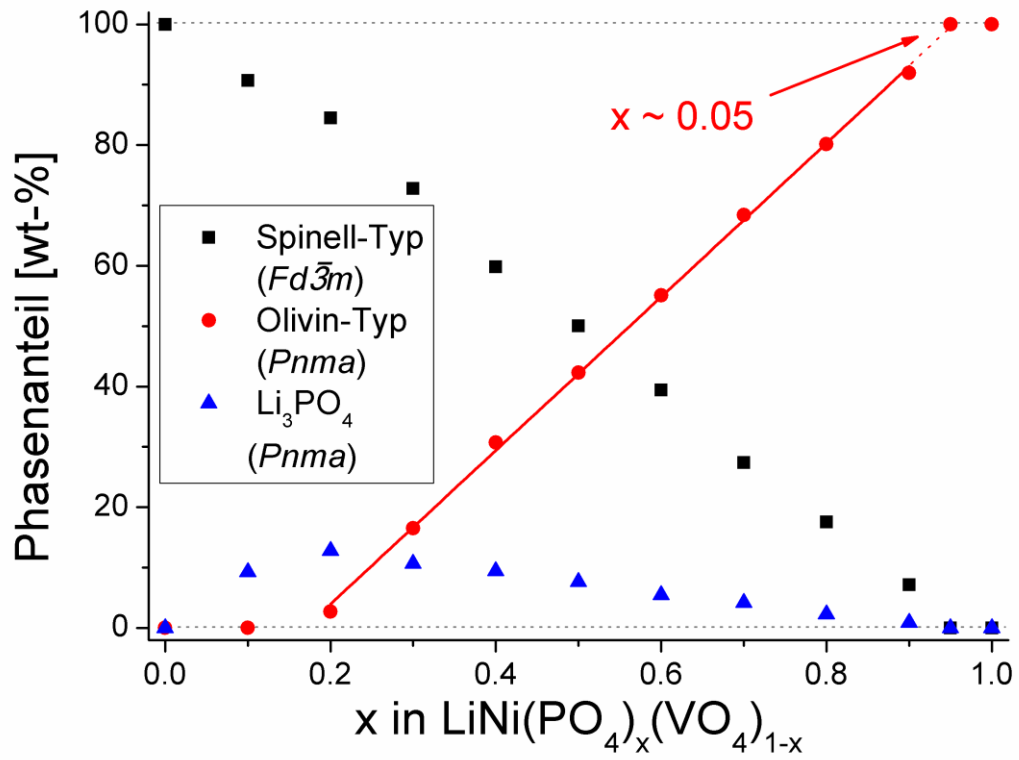


Abbildung 135. Verfeinerter Gitterparameter der auftretenden Spinell-Typ-Modifikation für Proben der Zusammensetzung  $\text{LiNi}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 0.9$ ).

Die Verfeinerung der Reflexintensitäten ergibt, wie schon bei der Untersuchung der Verbindungen  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  in Kapitel 5.4, Seite 182, festgestellt, keine gute Verfeinerung der Zusammensetzung. Lediglich ein Trend in der Änderung des Li/Ni-Gehaltes ist bei Verwenden eines entsprechenden Constraints zu erkennen.

Im Gegensatz zu  $\text{LiCoVO}_4$  ist für die Spinell-Typ-Modifikation keine Verzerrung zu beobachten, was auch bei der Untersuchung der Proben  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  nicht beobachtet werden konnte. Alle Spinell-Typ-Phasen kristallisieren in der kubischen Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$ .

In Abbildung 136 sind die verfeinerten Phasenanteile der auftretenden Phasen aufgetragen. Aus diesen lässt sich der für in Kapitel 6.7.1 bereits beschriebene Grad der Dotierbarkeit der Olivin-Phase auf eine Zusammensetzung von ca.  $\text{LiNi}(\text{PO}_4)_{0.95}(\text{VO}_4)_{0.05}$  abschätzen. Die Quantifizierung ist hier aufgrund einer deutlich geringeren Reflexüberlagerung von Spinell- und Olivin-Typ im Vergleich zum System  $\text{LiCo}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  erleichtert. Dies ergibt sich dadurch, dass der Spinell-Typ keine Symmetrierniedrigung im Zuge der Dotierung erfährt und dadurch sehr scharfe Reflexe besitzt. Zusätzlich kommt der Bestimmung zu Gute, dass das Signal/Untergrund-Verhältnis der Messungen für das nur geringfügig Röntgenfluoreszenz zeigende Ni deutlich günstiger als für Co ist. Die aufgenommenen Diffraktogramme der Verbindungen sind in Abbildung 137 unter Markierung der Indikatorreflexe der einzelnen Phasen dargestellt.

Abbildung 136. Verfeinerte Phasenanteile der im System  $\text{LiNi}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  auftretenden Phasen.

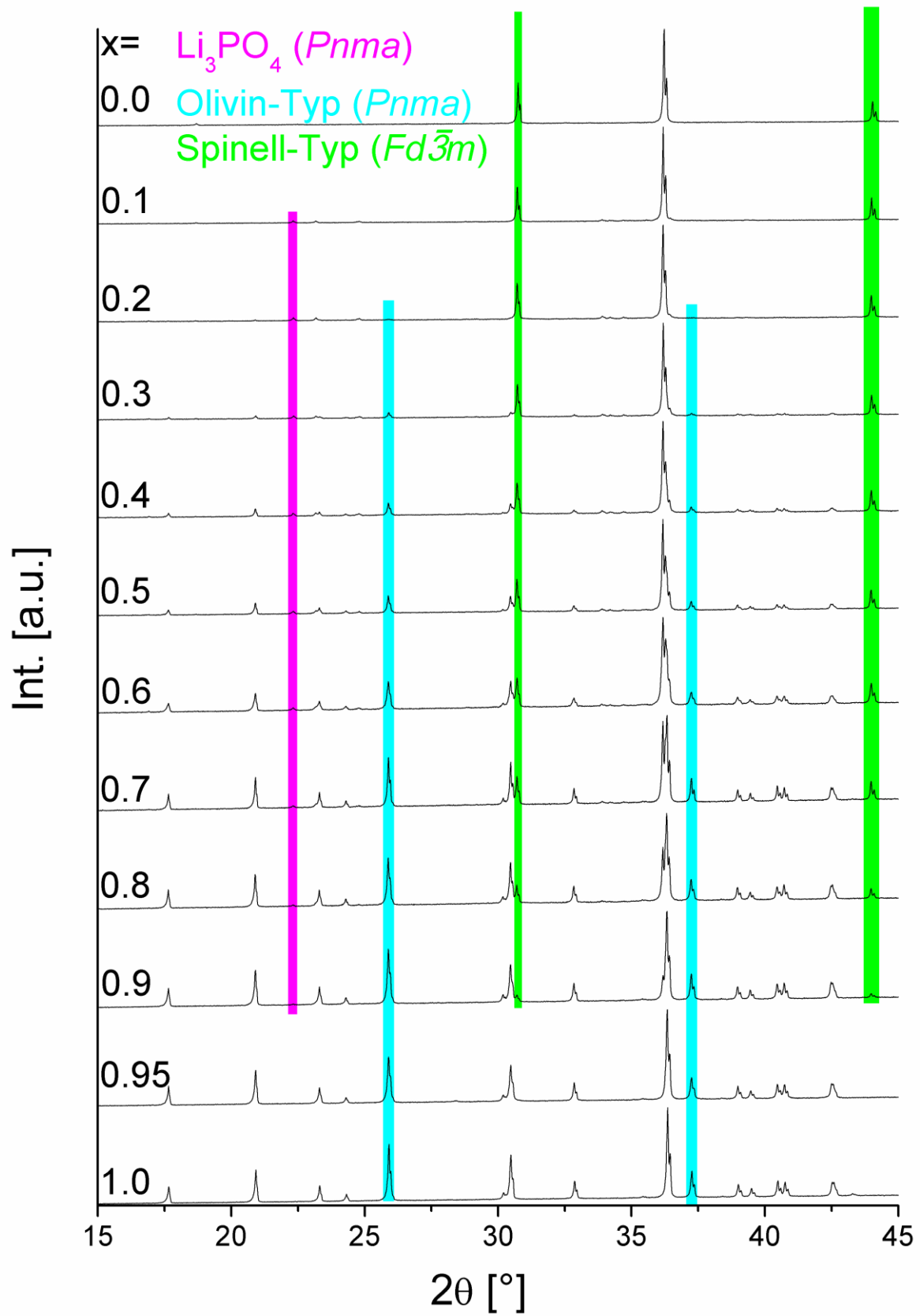


Abbildung 137. Aufgenommene Diffraktogramme der Produkte der Syntheseansätze zu  $\text{LiNi}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ . Indikatorreflexe der einzelnen Phasen sind farbig markiert.

Aus den verfeinerten Phasenanteilen lassen sich weiterhin die Zusammensetzungen der Proben rückrechnen; diese sind in Tabelle 57 angegeben. Es ist zu erkennen, dass die so bestimmten Zusammensetzungen (für den Olivin-Typ wurde eine Zusammensetzung  $\text{LiNi}(\text{PO}_4)_{0.95}(\text{VO}_4)_{0.05}$ , für den Spinell-Typ für  $x > 0.1$  die Zusammensetzung  $\text{Li}_{0.6}\text{Ni}_{1.20}\text{VO}_4$  verwendet) recht gut mit den theoretisch aus der Einwaage zu erwartenden übereinstimmen. Im Allgemeinen ist der Phosphat-Gehalt ein wenig zu hoch geschätzt, der Li-Gehalt wird zudem für Vanadat-reiche Proben auch geringfügig zu hoch berechnet. Nichtsdestotrotz werden die Zusammensetzungen der Ansätze genügend gut durch die Quantifizierung der Phasen wiedergegeben.

**Tabelle 57. Aus den Phasenanteilen verfeinerte Gesamt-Zusammensetzungen der Proben mit realer Zusammensetzung  $\text{LiNi}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ .**

<b>x-Wert der „realen“ Zusammensetzung</b>	<b>verfeinerte Zusammensetzung</b>
<b>0.1</b>	$\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.965}\text{P}_{0.14}\text{V}_{0.86}\text{O}_4$
<b>0.2</b>	$\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.96}\text{P}_{0.22}\text{V}_{0.78}\text{O}_4$
<b>0.3</b>	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.975}\text{P}_{0.33}\text{V}_{0.67}\text{O}_4$
<b>0.4</b>	$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.97}\text{P}_{0.45}\text{V}_{0.55}\text{O}_4$
<b>0.5</b>	$\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.98}\text{P}_{0.53}\text{V}_{0.47}\text{O}_4$
<b>0.6</b>	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.99}\text{P}_{0.62}\text{V}_{0.38}\text{O}_4$
<b>0.7</b>	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.99}\text{P}_{0.73}\text{V}_{0.27}\text{O}_4$
<b>0.8</b>	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{1.00}\text{P}_{0.21}\text{V}_{0.19}\text{O}_4$
<b>0.9</b>	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{1.00}\text{P}_{0.89}\text{V}_{0.11}\text{O}_4$

### 6.7.3 Synthese der Verbindungen des Systems $\text{LiNi}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$

$\text{LiNiPO}_4$  und  $\text{LiNiVO}_4$  wurden, wie bereits in den Kapiteln 4.2.4, Seite 51, und 5.4.4, Seite 189, beschrieben, dargestellt.

Zur Synthese der Verbindungen  $\text{LiNi}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  wurden stöchiometrische Mengen an  $\text{LiNiPO}_4$  und  $\text{LiNiVO}_4$  in einem Mörser verrieben und zweimal bei  $900^\circ\text{C}$  für 15h unter Luft geheizt (die hier untersuchten Verbindungen mit zweiwertigem Ni zeigten sich an Luft unempfindlich gegenüber Oxidation), wobei zwischen den Heizgängen ein erneutes Homogenisieren erfolgte. Als Reaktionsgefäße wurden Pt-Tiegel verwendet.

### 6.7.4 Zusammenfassung des Systems $\text{LiNi}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$

$\text{LiNiPO}_4$  im Olivin-Typ lässt sich mit ca. 5 % an  $\text{LiNiVO}_4$  dotieren. Diese Einlagerung geht einher mit einer Volumenzunahme von ca.  $0.3 \text{ \AA}^3$  und auch die Strukturverfeinerung zeigt einen Anteil von ca. 5% Vanadium auf der Phosphor-Position an. Im Spinell-Typ  $\text{LiNiVO}_4$  erfolgt kein Austausch von Vanadat gegen Phosphat. Stattdessen wird, wie auch für das



*6 Ergebnisse und Diskussion: Phosphat-Vanadat-Mischkristalle*

analoge Co-System, für die Vanadat-reichen Proben eine Art „Ionenaustauschreaktion“ beobachtet, wobei das Phosphat als „Schwamm für Li<sup>+</sup>“ und das Vanadat als „Schwamm für Ni<sup>2+</sup>“ wirkt. Diese Austauschreaktion genügt der Zusammensetzungsformel des in Kapitel 5.4 vorgestellten Systems  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$ , was durch Vergleich der verfeinerten Gitterparameter nachvollzogen werden kann. Ist die Aufnahmekapazität des Spinells für Ni<sup>2+</sup> erschöpft (die lithiumärmste Phase im Spinell-Typ besitzt die Zusammensetzung  $\sim \text{Li}_{0.6}\text{Ni}_{1.20}\text{VO}_4$ ), so erfolgt zusätzlich die Bildung der Olivin-Typ-Phase  $\text{LiNi}(\text{PO}_4)_{0.95}(\text{VO}_4)_{0.05}$  ab  $0.2 \leq x$ . Die aus den verfeinerten Phasenanteilen rückgerechneten Zusammensetzungen der Proben stimmen dann gut mit den aus der Einwaage zu erwartenden überein.

## 6.8 Mischkristalle zwischen $\text{LiMPO}_4$ und $\text{LiMVO}_4$ – Ein Vergleich

Die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Untersuchungen zeigen, dass die Menge an eindotierbarem Vanadat in die Olivin-Struktur  $\text{LiMPO}_4$  stark von der Art des Übergangsmetalls M abhängt. Für das Übergangsmetall-freie System  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ - $\text{Li}_3\text{VO}_4$  können diese Anionen in beiden Phasen zu hohen Graden ausgetauscht werden; die weichen Li-Ionen besitzen einen nur geringen koordinativen Einfluss und begünstigen die Dotierung in großem Maße. Für  $\text{LiMnPO}_4$  wurde festgestellt, dass sich knapp 20-25 % der Phosphat-Anionen gegen Vanadat-Anionen austauschen lassen. Diese Verbindung besitzt die höchste Dotierbarkeit gegenüber Vanadat innerhalb des Quartetts der Verbindungen  $\text{LiMPO}_4$  (M = Mn, Fe, Co, Ni).  $\text{LiCoPO}_4$  und  $\text{LiNiPO}_4$  lösen signifikant weniger Vanadat in sich auf. In  $\text{LiNiPO}_4$  können ca. 5 % an Vanadat stabilisiert werden. Für  $\text{LiCoPO}_4$  wurde auch für Ansätze mit 5 und 10 % Vanadat-Gehalt eine Spinell-Nebenphase gefunden, welche sich jedoch aufgrund einer Symmetrierniedrigung und der damit verbundenen „hohen Reflexbreite“ durch Reflexaufspaltung sowie zusätzlicher Reflexüberlagerung in diesem Konzentrationsbereich nur schwer quantifizieren lässt. Aufgrund der Volumenzunahme lässt sich eine Dotierbarkeit von  $\text{LiCoPO}_4$  bis ca. 5 % vermuten. Für  $\text{LiFePO}_4$  ist eine Dotierung, die dem Mechanismus  $\text{LiFe}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  folgt, nicht durchführbar, was sich durch die Redox-Instabilität von  $\text{Fe}^{2+}$  gegenüber  $\text{V}^{5+}$  erklärt.

Diese unterschiedliche Dotierbarkeit der Phosphate kann möglicherweise wie folgt erklärt werden: Jede Dotierung bringt ein gewisses Maß an Konfigurationsentropie mit, die die Dotierung prinzipiell günstig macht und mit steigender Temperatur an Bedeutung gewinnt. Die Tatsache, dass für unterschiedliche M die Substanzen  $\text{LiMVO}_4$  unterschiedliche Strukturen bilden können und solche unterschiedliche Strukturen (wie Spinell,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ -Typ, etc.) eine unterschiedlich große energetische Stabilisierung haben, besitzt für die maximal eindotierbare Menge einer Verbindung hohe Bedeutung und wirkt den Entropieeffekten entgegen. Es ist daher nicht zu erwarten, dass jede Substanz  $\text{LiMVO}_4$  gleich gut gelöst werden kann. Nach Dekker [219] ergibt sich der relative Anteil c eines Dopanden (z. B. Vanadat) in einer Substanz (z. B. Phosphat) näherungsweise in einer der Boltzmann-Gleichung analogen Form als

$$c = \exp(-\Phi/(2kT))$$

wobei  $\Phi$  die Energie darstellt, die notwendig ist (bzw. frei wird), um den Dopanden im zu dotierenden Material zu stabilisieren. Diese kann für das hier behandelte System als Differenz der Energien  $\Phi_{\text{Phosphat}}$ ,  $\Phi_{\text{Vanadat}}$ ,  $\Phi_{\text{PV}}$  der Energien gemäß

$$\Phi = \Phi_{\text{Phosphat}} + \Phi_{\text{Vanadat}} - 2*\Phi_{\text{PV}}$$

### 6 Ergebnisse und Diskussion: Phosphat-Vanadat-Mischkristalle

angenähert werden, wobei  $\Phi_{\text{Phosphat}}/\Phi_{\text{Vanadat}}$  die Energien darstellen, die aufgebracht werden müssen um eine Phosphat-/Vanadat-Einheit aus der entsprechenden Phosphat/Vanadat-Verbindung herauszulösen und  $\Phi_{\text{PV}}$  die Energie beschreibt, die für das Herauslösen einer in einem Phosphat eingebrachten Vanadat-Einheit (resp. vice versa) benötigt wird. Hieraus wird klar, dass wenn die Dotierung nur in geringem Maße erfolgt, die energetische Stabilität der Vanadat-Verbindung den Haupteinfluss für die unterschiedlichen Dotierungsgrade des Olivin-Typs in Abhängigkeit von M besitzt, da sich die Energien  $\Phi_{\text{Phosphat}}$  und  $\Phi_{\text{PV}}$  für die verschiedenen Verbindungen  $\text{LiMPO}_4$  (M = Mn, Co, Ni) nicht allzu stark unterscheiden sollten (gleicher Strukturtyp). Eine solche gitterenergetische Stabilisierung (Madelung-Faktor) fällt für den Spinell sehr hoch aus [218], so dass entsprechend wenig aus dieser Substanz heraus im Olivin gelöst werden kann. Sprich: Allein die energetische Stabilität der einzudotierenden Verbindung Vanadat bestimmt mit, wie viel Vanadat im Phosphat gelöst werden kann. Ein Energiegewinn (bzw. „niedrige Energiekosten“) der Einlagerung von Vanadat in Phosphat leistet nur einen Teilbeitrag zur Dotierbarkeit. Diese Stabilität der Spinellverbindung drückt sich auch in der hohen Kompaktheit der Verbindungen  $\text{LiCoVO}_4$  und  $\text{LiNiVO}_4$  aus, welche annähernd gleiches Volumen pro  $\text{LiMXO}_4$ -Einheit besitzen wie die entsprechenden Phosphate. Für  $\text{LiMnVO}_4$  hingegen ergibt sich ein Unterschied von knapp  $5 \text{ \AA}^3$  im Volumen pro  $\text{LiMXO}_4$ -Einheit, was vermuten lässt, dass die  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ -Struktur keine mit der Spinell-Struktur vergleichbare Coulomb-energetische Stabilisierung besitzt. Dass die  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ -Struktur überhaupt bei Normalbedingungen gebildet wird, erklärt sich durch die unterschiedlichen Größen der  $\text{Li}^+$  und  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen, was für die statistische Verteilung dieser Ionenspezies auf den Oktaederplätzen in einem inversen Spinell vermutlich ungünstig ist und zu starker lokaler Verzerrung der Verbindung führen würde.

Die Untersuchung der Vanadat-reichen Seite der Verbindungen  $\text{LiM}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  (M = Co, Ni) ergibt für beide ein recht ähnliches Bild. Phosphat kann in der Spinellstruktur nicht stabilisiert werden, was sich vermutlich dadurch begründen lässt, dass das Phosphat-Ion einen stark kovalenten Charakter besitzt, die Spinell-Struktur hingegen typischerweise für stark ionische Verbindungen aufgrund der hohen Madelung-Stabilisierung beobachtet wird. Es läuft jedoch eine Alternativreaktion zur Dotierung der Vanadat-Position mit Phosphat ab: Das Vanadat wirkt als eine Art „Schwamm“ für  $\text{M}^{2+}$  und tauscht 2  $\text{Li}^+$  gegen ein  $\text{M}^{2+}$  Kation aus. Die  $\text{Li}^+$  Kationen werden dabei in eine Phosphat-Matrix in Form von  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  ausgelagert, welches damit ebenfalls als eine Art Schwamm für  $\text{Li}^+$  wirkt (siehe Reaktionsschema in Abbildung 138). Die Vanadat-Verbindungen folgen dabei den Systemen  $\text{Li}_x\text{M}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  bis zum minimal möglichen Wert für x ( $x' \approx 0.5$  für M = Co bzw.  $x' \approx 0.6$  für M = Ni). Ein Unterschied für die beiden Metalle besteht darin, dass die lithiumärmeren Spinelle im Falle von Co eine deutliche metrische Verzerrung bis ins monokline erfahren ( $C2/m$ ), die lithiumärmeren Verbindungen im Falle von Ni jedoch in der kubischen Spinell-Struktur

erhalten werden ( $Fd\bar{3}m$ ). Dies konnte durch die Untersuchung der Reinsysteme  $\text{Li}_x\text{M}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  (beschrieben in den Kapiteln 5.3 und 5.4) belegt werden.

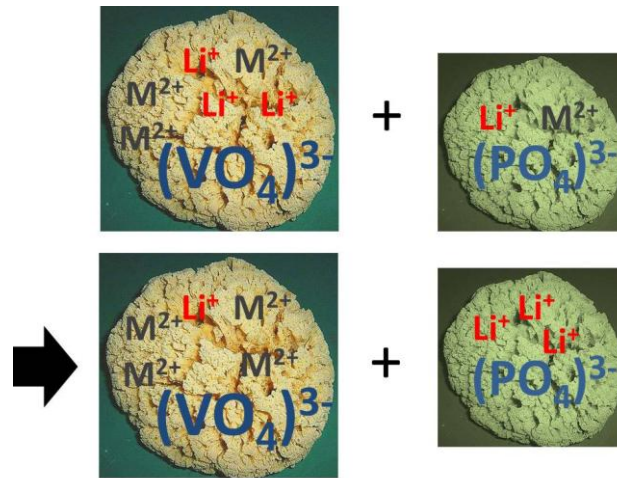
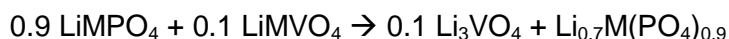


Abbildung 138. Reaktionsschema für die Zugabe von  $\text{LiMPO}_4$  zu  $\text{LiMVO}_4$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ).

Für  $\text{LiMnVO}_4$  ergibt sich eine geringe Dotierbarkeit mit  $\text{LiMnPO}_4$  von ungefähr 5 %. Die Detektion entstehender Mengen an  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  und deren exakte Quantifizierung ist sehr schwierig, da die Indikatorreflexe von  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  sowohl mit denen der  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ - als auch mit denen der Olivin-Typ-Phase (letztere taucht für Phosphat-Gehalte ab  $x = 0.2$  auf) überlagern. Da das System  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  jedoch bekannt ist, konnte gezeigt werden, dass die beobachtete Volumenabnahme durch Phosphat-Dotierung nicht mit der für  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  beobachteten Volumenzunahme für sinkendes  $x'$  vereinbar ist und daher sehr wahrscheinlich die Einlagerung von Phosphat zumindest teilweise erfolgt ist. Die  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ -Struktur besitzt wahrscheinlich eine deutlich geringere Madelung-Stabilisierung als die Spinell-Struktur und lässt daher vermutlich das Lösen geringer Mengen an Phosphat aus entropischen Gründen zu.

Es konnte in diesem auch Kapitel gezeigt werden, dass die Phosphat-Verbindungen  $\text{LiMPO}_4$  deutlich unterschiedlich auf die „Anwesenheit“ von  $\text{LiMVO}_4$  reagieren als umgekehrt. Ein hypothetisch denkbare Reaktion gemäß



wird experimentell nicht beobachtet, obwohl eine Verbindung  $\text{Li}_{0.7}\text{M}(\text{PO}_4)_{0.9}$  prinzipiell eine mögliche Zusammensetzung z. B. in den Systemen  $\text{Li}_x\text{M}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$ ) darstellt. Dies bestätigt abermals die bereits andiskutierte „Ionen-Philie“ der Vanadat- und Phosphat-Ionen (Übergangsmetall vs. Li-Ionen).

*6 Ergebnisse und Diskussion: Phosphat-Vanadat-Mischkristalle*

Bei Betrachtung der Änderung der Zustandsdichten lassen sich grobe Aussagen über die beobachtete Leitfähigkeitsänderung bei Dotierung machen, und dies liefert eine Erklärung, warum Vanadat-dotiertes  $\text{LiMnPO}_4$  um ca. eine Größenordnung besser leitend ist als reines  $\text{LiMnPO}_4$ .



## 7 Ein „Gedankenexperiment“ zu den Leitfähigkeiten der Olivin-Typ-Verbindungen

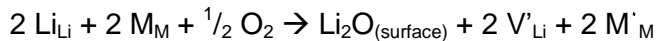
Impedanzspektroskopische Untersuchungen zur Bestimmung der Leitfähigkeiten der Verbindungen  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$  und  $\text{LiNiPO}_4$  lieferten im Gegensatz zu den Untersuchungen an  $\text{LiMnPO}_4$  und  $\text{LiMn}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$  leider keine sicher interpretierbaren Ergebnisse und sollen daher in dieser Arbeit nicht näher besprochen werden. Im Falle von  $\text{LiFePO}_4$  konnte festgestellt werden, dass (vermutlich aufgrund von  $\text{O}_2$ -Verunreinigungen in der Gasatmosphäre) der gemessene Widerstand der Tablette davon abhängt, wie stark die Tablette am Zylindermantel zur Entfernung der Goldbeschichtung abgefeilt wurde (ohne dass sich dabei jedoch die Tablettenabmessungen signifikant verändern). Daher ist zu vermuten, dass die Bildung höher oxidierten Verbindungen am Tablettenrand während des Sinterns einen Einfluss auf die Messung besitzt. Es konnte jedoch im Zuge dieser Messung festgestellt werden, dass die Leitfähigkeit von  $\text{LiFePO}_4$  in der Tat um einige Größenordnungen höher sein muss als für  $\text{LiMnPO}_4$ , da bereits bei tiefen Temperaturen von 100-200°C Halbkreise beobachtet werden konnten. Für  $\text{LiCoPO}_4$  konnten bei höheren Temperaturen Halbkreise gemessen und angepasst werden, jedoch sind diese recht flach ( $n \approx 0.6$ ) und die bestimmten Werte der Pseudokapazitäten  $Y$  (und sich daraus ergebende Werte für  $\epsilon_r$ ) sind sehr hoch; Ähnliches wird für lithiumreiche Verbindungen  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  beobachtet. Solche flachen Halbkreise sind für Korneffekte sehr untypisch (üblicherweise beobachtet man für Korneffekte Werte für  $n$  nahe 1, d. h. annähernd ideale „Kondensatoren“).

Auch in der Literatur sind Leitfähigkeitsbestimmungen an den reinen Verbindungen  $\text{LiCoPO}_4$  und  $\text{LiNiPO}_4$  weitgehend unbekannt und die durchgeführten Charakterisierungen der Verbindungen als Batteriepigmente werden meist unter Beimengung leitfähiger Zusätze (z. B. Carbon Black) durchgeführt, was aus materialwissenschaftlicher Sicht (was macht das Material in der Realbatterie?) durchaus verständlich ist (z. B. [82, 84]). Von Rissouli et al. [217] existiert eine Untersuchung an den Verbindungen  $\text{LiMnPO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$  und  $\text{LiNiPO}_4$ , wobei die Gruppe aufgrund ihrer apparativen Ausstattung sehr hohe Widerstände messen konnte, was die Durchführung der Leitfähigkeitsbestimmungen bei Bedingungen nahe an Raumtemperatur deutlich erleichterte. Hier scheint die Verwendung der niedrigen Temperaturen und das Nichtsintern der Tabletten (bei Verwendung eines speziellen Halters „Novocontrol“) und isostatischem Pressen, was gegenüber uniaxialen Pressen für die Stabilität der Presslinge vorteilhaft ist, die Messung der Leitfähigkeiten zu begünstigen (Rissouli et al. beobachteten Werte für  $n$  nahe 1 (0.85 – 0.95), da die Quantifizierung der jeweiligen Effekte stark vom Temperaturbereich sowie der Probenpräparation abhängt. In den für diese Arbeit durchgeführten Versuchen besitzen die durch Pressen erzeugten

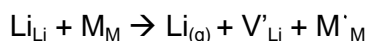
Tabletten jedoch ohne Sintern eine nur geringe Stabilität und lassen sich nicht zerstörungsfrei ungesintert zwischen die Platinelektroden einbringen. Bei niedrigen Temperaturen kann praktisch nicht gemessen werden, da die Leitfähigkeiten der Proben bei diesen Bedingungen zu gering (die Widerstände zu hoch) sind.

Rissouli et al. [217] beschreiben eine Abnahme der Leitfähigkeit von  $\text{LiMnPO}_4$  über  $\text{LiCoPO}_4$  zu  $\text{LiNiPO}_4$ . Sie deuten diese Leitfähigkeiten als „rein ionisch“ und erklären diese Tendenz durch die Abnahme des Zellvolumens von Mn über Co nach Ni und damit verbundenem erschwertem Hopping der Li-Ionen auf Zwischengitterplätze aufgrund der Zunahme der  $\text{Li}^+$ - $\text{M}^{2+}$ -Repulsion auf diesen Plätzen. Dem ist jedoch entgegenzuhalten, dass das Zellvolumen für  $\text{LiFePO}_4$  zwischen dem von  $\text{LiMnPO}_4$  und  $\text{LiCoPO}_4$  liegt, die Leitfähigkeit der Verbindung jedoch um ca. 8 Größenordnungen höher ist als die von  $\text{LiMnPO}_4$  [48] und zudem überwiegend elektronischer Natur ist.

Amin et al. gehen in deren Untersuchungen sogar einen Schritt weiter [67, 96, 97, 113, 114, 215] und beschreiben, dass die elektronische Leitfähigkeit stark verknüpft mit  $\text{O}_2$ -Verunreinigungen in der Reaktionsatmosphäre und den Reaktionsbedingungen verbunden sein kann. Demnach können Sauerstoffspuren zu einer partiellen Oxidation der Übergangsmetall-Spezies gemäß



führen. In einer zusätzlichen Reaktion mit Spuren von Feuchtigkeit könnte  $\text{Li}_2\text{O}$  dann als bei Reaktionsbedingungen leicht flüchtiges  $\text{LiOH}$  aus dem System entfernt werden. Da Li bei den verwendeten Reaktionstemperaturen einen merklichen Dampfdruck besitzt, könnte dies entsprechend



auch ohne weitere Verunreinigungen quasi entropiegetrieben aus dem System entweichen. In all diesen Fällen entstünden teilweise Gemischtvalenzen der Übergangsmetall-Spezies, was zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit durch eine Art Elektronen-Hopping zwischen den Metallatomen führen sollte. Weiterhin sind die Leerstellen laut den Untersuchungen von Amin et al. günstig für die Ionenleitfähigkeit des Materials [96, 97], was an Aluminium-dotiertem  $\text{Li}_{1-d}\text{Fe}_{1-d}\text{Al}_d\text{PO}_4$  untersucht wurde. Die Gruppe stellte jedoch weiterhin fest, dass sich Fe auf Li-Plätzen schlecht auf die ionische Leitfähigkeit der Verbindung auswirken kann, da die Kanäle mit höchster Leitfähigkeit entlang der b-Achse blockiert werden [114]. Für das Vorliegen solcher extrinsischer synthesebedingter Einflüsse spricht auch die von Amin et al. getroffene Feststellung, dass in der Literatur für  $\text{LiFePO}_4$  stark voneinander abweichende Aktivierungsenergien und Leitfähigkeiten gefunden werden [114].



### 7 Ein „Gedankenexperiment“ zu den Leitfähigkeiten der Olivin-Typ-Verbindungen

Die in dieser Arbeit durchgeführten quantenmechanischen Untersuchungen (Kapitel 6.3, Seite 204) sowie die im selben Kapitel beschriebenen optischen Eigenschaften der Verbindungen  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ) lassen vermuten, dass die bunten Verbindungen  $\text{LiCoPO}_4$  und  $\text{LiNiPO}_4$ , da sie die kleineren Bandlücken haben (welche teilweisen Charge-Transfer-Charakter zwischen M und O besitzen), auch eine prinzipiell bessere elektronische Leitfähigkeit besitzen sollten. Die berechneten Bandlücken von  $\text{LiMnPO}_4$  und  $\text{LiFePO}_4$  sind jedoch ähnlich hoch [40] und deuten einen so deutlichen Unterschied der elektronischen Leitfähigkeiten zwischen diesen beiden Verbindungen von knapp 8 Größenordnungen auch nicht an. In der Praxis wird jedoch eine Abnahme der Leitfähigkeit in der Reihenfolge  $M = \text{Fe} \rightarrow \text{Mn} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Ni}$  (Kombination aus den Arbeiten [48, 217]) beobachtet, so dass sich vermuten lässt, dass die elektronische Leitfähigkeit möglicherweise über „Verunreinigungen“ statt rein über die Bandlücke erfolgt. Auf den folgenden Seiten soll daher ein Modell entwickelt werden, welches das Entstehen unterschiedlicher Mengen an Verunreinigungen in diesen Verbindungen erklären könnte und die experimentell beobachtete Abhängigkeit wiedergibt, auch wenn dabei für  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$  und  $\text{LiNiPO}_4$  leider nicht auf die eigenen experimentell bestimmten Leitfähigkeitsdaten dieser Verbindungen vertraut werden kann.

Die Leitfähigkeit (sowohl elektronische als auch ionische) ist proportional der Anzahl  $n$  der Ladungsträger, deren Beweglichkeit  $\mu$  und deren Ladung  $z \cdot e$ .

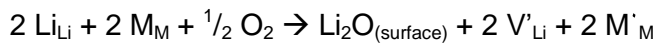
$$\sigma = n \cdot \mu \cdot z \cdot e$$

Im Falle der elektronischen Leitfähigkeit sind die Ladungsträger bewegliche Elektronen. Diese können dadurch entstehen, dass bei höheren Temperaturen teilweise höhere Zustände besetzt sind und dadurch eine Art Elektronen-Hopping entstehen kann (Leitung „via Bandlücke“). Eine weitere Entstehungsmöglichkeit beweglicher Elektronen besteht jedoch auch durch „Einbringung von Verunreinigungen“ während der Reaktion, so dass das Material nicht mehr ganz ideal der Stöchiometrie  $\text{LiMPO}_4$  folgt. Diese können für  $\text{LiMPO}_4$  z. B. höher geladene M-Spezies ( $M'_M$ ) sein; diese positive Überschuss-Ladung (ein Holon) kann dann zwischen den M-Metallen im System leicht weitergeleitet werden (Hopping-Leitung).

Für die ionische Leitfähigkeit ist es im Olivin-Typ ein wenig komplizierter. Ein vollständig lithiiertes, stöchiometrisch ideales Material  $\text{LiMPO}_4$  in der Olivin-Struktur enthält Li auf der von Sauerstoff oktaedrisch koordinierten Lage (0, 0, 0), wobei solche Kanäle kantenverknüpfter Oktaeder entlang der b-Achse entstehen, entlang derer die Verbindung die höchste ionische Leitfähigkeit besitzt (wenn auch entlang der c-Achse ebenfalls Mobilität der Ionen gegeben ist [114]). Sind alle Positionen entlang eines Kanals besetzt, so kann jedoch keine Leitung entlang dieser Richtung erfolgen. Daher wird die Leitfähigkeit in einem

solchen Kanal stark vom Entstehen von Leerstellen  $V'_{Li}$  auf der Li-Position abhängen, welche dann leicht weitergereicht werden können. Die Doppelbesetzung einer Oktaederlücke durch Li ist praktisch auszuschließen.

Nehmen wir an, dass Sauerstoff-Spuren in der Reaktionsatmosphäre gemäß



zum Entstehen der mobilen elektronischen Ladungsträger  $M'_M$  und Leerstellen  $V'_{Li}$  führen können. Für eine solche Reaktion lässt sich eine Gleichgewichtskonstante  $K$  wie folgt formulieren:

$$K = \frac{V'_{Li}{}^2 \cdot M'_M{}^2 \cdot a(Li_2O)_{surface}}{Li_{Li}{}^2 \cdot M_M{}^2 \cdot [O_2]^{\frac{1}{2}}}$$

Aufgrund der unterschiedlichen Redox-Eigenschaften von  $M$  ist zu erwarten, dass der Wert für  $K$  für unterschiedliche  $M$  unterschiedlich groß ist, d. h. unterschiedliche Mengen an  $V'_{Li}$  und  $M'_M$  entstehen. Es stellt sich daher die Frage, ob sich die unterschiedlichen  $K$ -Werte dieser Reaktion anhand bekannter thermodynamischer Größen für  $LiMPO_4$  (wie z. B. der Spannung der Materialien gegen Li) abschätzen lassen und daraus dann die Konzentration der mobilen Ladungsträger  $ML$  ( $V'_{Li}$  und  $M'_M$ ) berechnet oder relativ zueinander bestimmt werden kann. Eine solche Abschätzung wird auf den folgenden Seiten versucht.

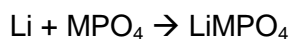
Da aus stöchiometrischen Gründen  $[V'_{Li}] = [M'_M] = [ML]$  und  $[Li_{Li}] = [M_M]$  gilt, lässt sich  $K$  zu

$$K = \frac{ML^4 \cdot a(Li_2O)}{Li_{Li}{}^4 \cdot [O_2]^{\frac{1}{2}}}$$

„Gleichgewicht 1“

vereinfachen.

Die Batteriereaktion

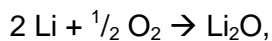


ist prinzipiell eine Festkörperreaktion und lässt sich daher eigentlich nicht als GGW-Reaktion gemäß

$$K_1 = \frac{a(LiMPO_4)}{a(Li) \cdot a(MPO_4)}$$

## 7 Ein „Gedankenexperiment“ zu den Leitfähigkeiten der Olivin-Typ-Verbindungen

ausdrücken (es soll hier aber als Näherung getan werden). Vergleicht man  $M_M$  und  $M'_M$ , so lässt sich die lokale Umgebung der ersten Spezies mit der „Situation in  $\text{LiMPO}_4$ “ näherungsweise vergleichen; für die zweite Spezies entspricht die lokale Umgebung näherungsweise der in  $\text{MPO}_4$  (delithiertem Olivin-Typ  $\text{LiMPO}_4$ ).  $K_1$  steht über  $\Delta G = -F \cdot U = -RT \ln K_1$  mit der Zellspannung in Zusammenhang (je eher der Zustand  $\text{LiMPO}_4$  bevorzugt wird desto größer ist die Spannung). Unter Verwendung der Näherungen  $a(\text{LiMPO}_4) \approx [M_M]$  und  $a(\text{MPO}_4) \approx [M'_M]$  ergibt sich, wenn zusätzlich analog die Oxidation von Li durch Sauerstoff als



mit

$$K_2 = \frac{a(\text{Li}_2\text{O})}{a(\text{Li})^2 \cdot a(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}}}$$

formuliert wird, dass sich K als

$$K = \frac{M_M^{\circ 2} \cdot a(\text{Li}_2\text{O})}{M_M^2 \cdot a(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{V_{\text{Li}}'^2}{Li_{\text{Li}}^2} = \frac{\frac{a(\text{Li}_2\text{O})}{a(\text{Li})^2 \cdot a(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}}}}{\frac{a(\text{LiMPO}_4)^2}{a(\text{Li})^2 \cdot a(\text{MPO}_4)^2}} \cdot \frac{V_{\text{Li}}'^2}{Li_{\text{Li}}^2} = \frac{K_2}{K_1^2} \cdot \frac{ML^2}{Li_{\text{Li}}^2}$$

„Gleichgewicht 2“

schreiben lässt. Durch Kombination von „Gleichgewicht 1“ und „Gleichgewicht 2“ erhält man

$$\frac{ML^4 \cdot a(\text{Li}_2\text{O})}{Li_{\text{Li}}^4 \cdot a(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}}} = \frac{K_2}{K_1^2} \cdot \frac{ML^2}{Li_{\text{Li}}^2}$$

und nach Umformen und Kürzen

$$ML = \frac{\overline{K_2}}{K_1} \cdot a(\text{O}_2)^{\frac{1}{4}} \cdot \frac{Li_{\text{Li}}}{a(\text{Li}_2\text{O})}$$

Da  $[Li_{\text{Li}}]$  unter der Voraussetzung, dass nicht allzu viele mobile Ladungsträger gebildet werden, näherungsweise konstant bleibt,  $K_2$  unabhängig von der Art von M ist und auch die Aktivität des auf der Oberfläche gebildeten  $\text{Li}_2\text{O}$  als unabhängig von der Art von M betrachtet werden kann, ergibt sich die Konzentration der mobilen Ladungsträger ML näherungsweise als:

$$ML = K' \cdot O_2^{\frac{1}{4}} \cdot \frac{1}{K_1} = K' \cdot O_2^{\frac{1}{4}} \cdot e^{-\frac{F \cdot U}{R \cdot T}}$$

Wurden die Verbindungen  $\text{LiMPO}_4$  unter gleichen Reaktionsbedingungen hergestellt, so lässt sich eine durch Sauerstoffspuren (aber auch gemäß der Redox-Eigenschaft von M) verursachte Konzentration an Defektstellen relativ zu  $\text{LiFePO}_4$  (oder jedem anderen Repräsentanten) gemäß

$$\frac{ML_{\text{LiMPO}_4}}{ML_{\text{LiFePO}_4}} = e^{\frac{F \cdot (U_{\text{LiFePO}_4} - U_{\text{LiMPO}_4})}{R \cdot T}}$$

formulieren, wobei unter Verwendung einer Reaktionstemperatur T und der Standardspannungen U der verschiedenen Verbindungen gegen Li eine relative Konzentration an mobilen Ladungsträgern, die durch oxidative Verunreinigungen der Reaktionsatmosphäre mit Sauerstoff bei gleichen Reaktionsbedingungen entstehen, abgeschätzt werden kann (siehe Tabelle 58). Die so erhaltenen Werte dürfen auf keinen Fall als quantitativ richtig und exakt verstanden werden, zeigen jedoch einen qualitativen Trend der beobachteten Leitfähigkeiten und erklären die von Rissouli et al. [217] beobachteten Leitfähigkeiten von  $\text{LiMnPO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$  und  $\text{LiNiPO}_4$  relativ zueinander sowie den experimentellen Befund von Delacourt et al. [48], dass  $\text{LiFePO}_4$  eine um einige Größenordnungen ( $\sim 8$ ) höhere Leitfähigkeit als  $\text{LiMnPO}_4$  besitzt. So entstehen laut dieser Berechnungen z. B. für  $\text{LiMnPO}_4$  bei einer Reaktionstemperatur von  $800^\circ\text{C}$  nur knapp  $1.5 \text{ ‰}$  an mobilen Ladungsträgern ML im Vergleich zu  $\text{LiFePO}_4$ .

**Tabelle 58. Defektkonzentrationen der Verbindungen  $\text{LiMPO}_4$  (M = Mn, Co, Ni) relativ zu  $\text{LiFePO}_4$  bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen**

Material	U gegen Li [V]	Defektkonzentration relativ zu $\text{LiFePO}_4$		
		T [ $^\circ\text{C}$ ]	25	800
$\text{LiMnPO}_4$	4.1		7.1E-11	1.5E-03
$\text{LiCoPO}_4$	4.8		1.0E-22	7.8E-07
$\text{LiNiPO}_4$	5.2		1.8E-29	1.0E-08

Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass für die bunten Verbindungen  $\text{LiCoPO}_4$  und  $\text{LiNiPO}_4$  vermutlich auch teilweise eine Leitfähigkeit der Elektronen „über die Bandlücke“ erfolgt. Solche Effekte können jedoch im Zuge dieser Überlegungen nicht abgeschätzt werden. Auch ist nicht auszuschließen, dass die dominierenden Defektarten sich für die unterschiedlichen Materialien unterscheiden. Für  $\text{LiCoPO}_4$  und  $\text{LiNiPO}_4$  ist die Oxidationsempfindlichkeit so gering, dass diese Verbindungen auch an Luft problemlos dargestellt werden können, was nicht unbedingt für die Entstehung von deren Leitfähigkeit über einen solchen Mechanismus spricht.

*7 Ein „Gedankenexperiment“ zu den Leitfähigkeiten der Olivin-Typ-Verbindungen*

Diese Betrachtung sagt weiterhin nichts über die Mobilität  $\mu$  der einzelnen Ladungsträger-Spezies aus, welche weiterhin einen Beitrag zur Gesamt-Leitfähigkeit  $\sigma$  leistet. So wäre z. B. für  $\text{LiMnPO}_4$  zu erwarten, dass sich für die  $[\text{Mn}'_{\text{Mn}}]$  Spezies eine niedrige Mobilität ergibt, da dieses Kation zu starker Jahn-Teller-Verzerrung neigt und eine Leitung der Spezies über „Hopping“ eine lokale Deformation des Gitters verlangt („Polaronen unterstützt“).

Analog ließen sich solche Abschätzungen auch über Ionisierungsenergien statt Zellspannungen machen.

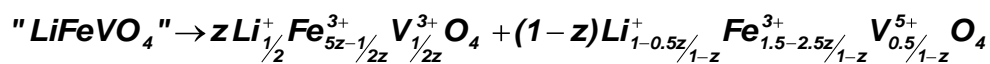


## 8 Zusammenfassung

In der hier vorgelegten Arbeit erfolgte erstmals die systematische kristallographische Untersuchung der Dotierung der Li-Position mit dem entsprechenden Übergangsmetall M in den Olivin-Typ-Verbindungen  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{RG } Pnma$ ). Eine solche Dotierbarkeit wurde in der Literatur aufgrund theoretischer Berechnungen sowie auch von experimentell tätigen Gruppen als kaum möglich erachtet und nur unzureichend erforscht [60, 61]. Die Untersuchung der Dotierbarkeitsgrenzen kann dabei durch eine detaillierte Analyse der quasibinären Systeme  $\text{LiMPO}_4 - \text{M}_{1.5}\text{PO}_4$  (kurz  $\text{Li}_x\text{M}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ ) erfolgen. Hierbei konnte mithilfe röntgenographischer Charakterisierung und Quantifizierung der Phasen mittels Rietveld-Analyse gezeigt werden, dass der Dotierungsgrad stark vom verwendeten Übergangsmetall M abhängt. Dies wird durch die unterschiedlichen Strukturen der reinen Übergangsmetallphosphate  $\text{M}_{1.5}\text{PO}_4$  ( $= \text{M}_3(\text{PO}_4)_2$ ) bedingt; für  $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$  existieren Modifikationen, die eine Olivin-analoga Struktur besitzen, wobei diese sich von der „Aristo-Struktur“ von  $\text{LiMPO}_4$  insofern unterscheidet, dass sich in den „Lithiumkanälen“ entlang der b-Achse M-Atome und Leerstelle abwechseln. Die Symmetrie dieser Verbindungen wird durch die Ausordnung von Leerstellen und M-Atomen herabgesetzt (RG  $P112_1/a$ ). Im Falle der Ni-Verbindung ist diese Modifikation bei Raumtemperatur stabil (für Co metastabil, für Fe eine Hochdruckmodifikation) und unterscheidet sich bezüglich des Volumens pro Elementarzelle nur geringfügig von dem von  $\text{LiNiPO}_4$ . Dies begünstigt die Bildung einer lückenlosen Mischkristallreihe zwischen  $\text{LiNiPO}_4$  und  $\text{Ni}_{1.5}\text{PO}_4$ , wobei ein Übergang von orthorhombisch zu monoklin bei ungefähr  $x = 0.7$  erfolgt. Auch die anisotrope Änderung der Gitterparameter mit  $x$  kann durch Zuhilfenahme einfacher Überlegungen zur Coulomb-Repulsion innerhalb der Kanäle entlang der b-Achse erklärt werden. Für die Co- und Fe-haltigen Verbindungen können 20 bzw. 10 % der Li-Atome in  $\text{LiMPO}_4$  gegen ein entsprechendes Ladungsäquivalent an M-Atomen ausgetauscht werden. Beim Versuch höhere Substitutionsgrade von  $\text{Li}^+$  mit  $\text{M}^{2+}$  in  $\text{LiMPO}_4$  zu erzielen wurde zusätzlich ein anderer monoklin verzerrter Olivin-Typ vorgefunden, welcher als  $\text{Li}_{0.47-0.42}\text{Co}_{1.265-1.29}\text{PO}_4$  und  $\text{Li}_{0.14-0.12}\text{Fe}_{1.43-1.44}\text{PO}_4$  identifiziert werden konnte und in beiden Fällen signifikante Mengen an Li enthält. Zwischen diesen Verbindungen und der jeweiligen Verbindung mit Randlöslichkeit im orthorhombischen Olivin-Typ erfolgt keine Mischkristallbildung, was vermutlich darin begründet liegt, dass sich die Volumina dieser monoklinen  $\text{Li}_x\text{M}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$ -Verbindungen über Co nach Fe immer stärker von dem von  $\text{LiMPO}_4$  unterscheiden. Dies begünstigt die Bildung „maßgeschneiderter“ neuer Phasen statt lückenloser Mischkristallsysteme. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass das Oktaeder um eine Leerstelle auf der Li-Position expandiert, wohingegen das Polyeder um ein eindotiertes M-Atom auf der Li-Lage kontrahiert und dies schließlich die monokline Verzerrung verursacht. Im Falle der Mn-Verbindung sind die  $\text{Mn}^{2+}$ -

Ionen jedoch deutlich größer als die Li<sup>+</sup>-Ionen, so dass eine gleichzeitige Expansion um eindotiertes Mn<sup>2+</sup> und Leerstelle zur Stabilisierung der Dotierung vonnöten wäre. Da dies nicht ohne weiteres möglich ist, kann LiMnPO<sub>4</sub> wenn überhaupt nur äußerst geringfügig mit Mn<sub>1.5</sub>PO<sub>4</sub> dotiert werden (bereits bei kleinen Dotiergraden tauchen Nebenphasen auf, auch wenn eine geringe Volumenänderung zu erkennen ist) und eine Olivin-analoge Modifikation von Mn<sub>1.5</sub>PO<sub>4</sub> ist ebenfalls nicht bekannt. Für lithiumärmere Zusammensetzungen im System Li<sub>x</sub>Mn<sub>1.5-x/2</sub>PO<sub>4</sub> taucht eine bislang unbekannt Verbindung auf, deren Struktur zwar nicht gelöst, deren Reflexe jedoch in der Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c* indiziert werden konnten. Theoretische Berechnungen ergaben zusätzlich, dass eindotierte M-Atome und Leerstellen in Li<sub>x</sub>M<sub>1.5-x/2</sub>PO<sub>4</sub> am energetisch günstigsten in Nachbaroktaedern entlang b lokalisiert werden sollten.

In dieser Arbeit konnte weiterhin erstmals beschrieben werden, warum ein einphasiges Material LiFeVO<sub>4</sub> bei Normalbedingungen nicht existiert. Diese Untersuchungen, ergänzt durch EXAFS/XANES-Messungen, zeigen, dass Fe<sup>2+</sup> gegenüber V<sup>5+</sup> nicht stabilisiert werden kann, so dass formal eher von Fe<sup>3+</sup> und V<sup>4+</sup> ausgegangen werden muss. Letzteres neigt jedoch zusätzlich zur Disproportionierung in V<sup>3+</sup> und V<sup>5+</sup> und diese beiden Ionensorten separieren dann in unterschiedliche Spinell-Typ-Phasen gemäß



mit  $z \sim 0.45 - 0.46$ . Im Zuge dieser Untersuchungen konnte weiterhin die Phase Li<sub>1.375</sub>Fe<sub>0.75</sub>V<sub>0.875</sub>O<sub>4</sub> reinphasig dargestellt werden, welche die Übergangsmetalle in den Oxidationsstufen Fe<sup>3+</sup> und V<sup>5+</sup> enthält und von Wickham [116] bereits im Jahre 1967 beschrieben wurde. Ebenso wurde gezeigt, dass es sich bei den von Ram et al. [132, 133] beschriebenen Verbindungen „LiFeVO<sub>4</sub>“ um zweiphasige Mischungen aus LiVO<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> handelt und damit die Elementarzusammensetzung dieses Gemenges LiFeVO<sub>4.5</sub> lautet. Diese Ergebnisse zu „LiFeVO<sub>4</sub>“ wurden in Clemens et al. [115] beschrieben.

Bei der Untersuchung des Systems LiMnVO<sub>4</sub> – Mn<sub>1.5</sub>VO<sub>4</sub> (= Li<sub>x</sub>Mn<sub>1.5-x/2</sub>VO<sub>4</sub>, veröffentlicht in Clemens et al. [164]) musste zuerst eine detaillierte Untersuchung der lithiumfreien Verbindung Mn<sub>1.5</sub>VO<sub>4</sub> erfolgen. Neben der erstmals nahezu phasenreinen Synthese der orthorhombischen Tieftemperaturmodifikation von Mn<sub>1.5</sub>VO<sub>4</sub> (RG *Cmca*) konnte ebenso erstmalig die sich bei Temperaturen oberhalb von 950°C bildende, zu Co<sub>1.5</sub>AsO<sub>4</sub> und Mg<sub>1.5</sub>AsO<sub>4</sub> isotype [179, 180] Hochtemperaturmodifikation ht-Mn<sub>1.5</sub>VO<sub>4</sub> (RG *I4̄2d*) identifiziert werden, deren Zusammensetzung zuvor als Mn<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>9</sub> [170, 171] vermutet wurde, zu damaligen Zeiten jedoch weder strukturell noch hinsichtlich der Zellmetrik charakterisiert werden konnte. In der Hochtemperaturmodifikation von Mn<sub>1.5</sub>VO<sub>4</sub> wird ein Teil der Mn-



## 8 Zusammenfassung

Kationen in einer ungewöhnlichen [4+4]-Koordination von Sauerstoff umgeben, welche als Hoard-Dodekaeder oder Stella Quadrangula [179, 185] bekannt ist, wobei diese Lage von  $\text{Mn}^{2+}$  nur halb besetzt ist. Dies ermöglicht den Austausch von einem  $\text{Mn}^{2+}$ -Kation gegen 2  $\text{Li}^+$ -Kationen bis zu einer Zusammensetzung von  $\text{Li}_{0.22}\text{Mn}_{1.39}\text{VO}_4$ ; eine Phase mit hypothetisch höchstmöglichem Li-Gehalt  $\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{4/3}\text{VO}_4$  konnte jedoch nicht einphasig dargestellt werden. Untersuchungen mittels Neutronenbeugung und theoretischen Rechnungen zeigen weiterhin, dass in dieser tetragonalen Phase  $\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  eine deutliche Kontraktion der Struktur um die Mn-Ionen der Hoard-Position im Vergleich zu denen der Leerstellenposition erfolgen muss. Dies kann an den Neutronendaten mit Splitpositionen für die Sauerstoff-Anionen beschrieben werden. In  $\text{LiMnVO}_4$ , welches in der  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ -Struktur kristallisiert, sind knapp 30% der Li-Ionen gegen entsprechende Ladungsäquivalente an  $\text{Mn}^{2+}$  substituierbar und die eindotierten  $\text{Mn}^{2+}$ -Kationen finden sich in der Tat auf der tetraedrisch koordinierten Li-Lage. Zusätzlich konnte im Zuge der Untersuchungen an den Manganvanadaten die Verbindung  $\text{Mn}_{20}\text{V}_4\text{O}_{32}$  erstmalig hergestellt und strukturell charakterisiert werden, wobei diese Mn sowohl in zwei- als auch in dreiwertiger Oxidationsstufe enthält. Die Zuordnung der verschiedenen Mn-Spezies zu den unterschiedlichen kristallographischen Lagen kann mittels Bader-Analyse und/oder der partiellen DOS der Mn-Atome aus quantenmechanischen Berechnungen sowie einfachen Abstandsüberlegungen aus Ionenradien erfolgen. Der bislang völlig unbekannt Strukturtyp wurde dabei aus Pulver-Daten mithilfe der Methode des Simulated Annealing nach vorangegangener Indizierung des Diffraktogramms bestimmt.

Die Spinelle  $\text{LiCoVO}_4$  und  $\text{LiNiVO}_4$  kristallisieren in der kubischen Spinellstruktur ( $Fd\bar{3}m$ ) und lassen ebenfalls hohe Dotierungsgrade mit ihren entsprechenden Vanadaten  $\text{M}_{1.5}\text{VO}_4$  (sprich: Austausch von  $\text{Li}^+$  gegen  $\text{M}^{2+}$ ) bis zu Zusammensetzungen von ungefähr  $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{1.25}\text{VO}_4$  bzw.  $\text{Li}_{0.6}\text{Ni}_{1.20}\text{VO}_4$  zu. Im Falle von  $\text{LiNiVO}_4$  bleibt die hohe Symmetrie des Spinell-Typs im Zuge des Austauschs von  $\text{Li}^+$  gegen  $\text{Ni}^{2+}$  erhalten. Für das Co-haltige System wird jedoch eine Symmetrie-Erniedrigung der Spinell-Struktur beobachtet, welche durch Ausordnung der Co-Ionen auf den Oktaederplätzen resultiert. Eine solche Symmetrierniedrigung in die Raumgruppen  $C2/m$  bzw.  $R\bar{3}m$  war bislang für Verbindungen der Spinell-Klasse nicht bekannt [5]. Dies könnte die Verbesserung der ionischen Leitfähigkeit der Verbindung (wenn auch unter Erniedrigung der theoretischen Kapazität) bewirken, da hierdurch Kanäle in der Struktur entstehen, entlang derer die Leitung der Li-Ionen begünstigt sein könnte (entsprechende experimentelle Charakterisierung der Proben erfolgte im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht). Im Gegensatz zu  $\text{ht-Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  können in den Verbindungen  $\text{Co}_{1.5}\text{VO}_4$  und  $\text{tt-Mn}_{1.5}\text{VO}_4$  nicht entsprechende Mengen an  $\text{M}^{2+}$  gegen  $\text{Li}^+$  ausgetauscht werden. Dies ist durch deren Struktur begründet ist, welche keine weiteren

günstigen kristallographischen Lagen oder halbbesetzte Lagen besitzt (für das isotype  $\text{Ni}_{1.5}\text{VO}_4$  kann keine sichere Aussage getroffen werden).

Im Zuge dieser Arbeit wurde gezeigt, dass sich  $\text{LiMnPO}_4$  mit hohen Mengen von knapp 20% an  $\text{LiMnVO}_4$  dotieren lässt, wohingegen die Dotierung der Verbindungen  $\text{LiCoPO}_4$  und  $\text{LiNiPO}_4$  mit ihren entsprechenden Vanadaten um ein vielfaches geringer ausfällt. Dies liegt darin begründet, dass die Spinelle  $\text{LiCoVO}_4$  und  $\text{LiNiVO}_4$  durch die hohe Gitterenergie der Spinell-Struktur stark stabilisiert sind und die Bildung dieser Phasen daher auch bei geringen Vanadatgehalten begünstigt wird. Dahingegen kann der  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ -Typ für  $\text{LiMnVO}_4$  vermutlich leichter aufgelöst werden, da hier eine solche Stabilisierung vermutlich deutlich geringer ausfällt.

Für Vanadat-dotiertes  $\text{LiMnPO}_4$  ergibt sich eine deutliche Erhöhung der Leitfähigkeit (vermutlich überwiegend elektronisch) gegenüber reinem  $\text{LiMnPO}_4$  um ca. eine Größenordnung. Dies lässt sich durch Veränderung der elektronischen Struktur beschreiben: gemäß quantenmechanischer Rechnungen liegen die Zustände des eindotierten Vanadats energetisch deutlich niedriger als die unbesetzten Zustände in  $\text{LiMnPO}_4$ . Damit verbunden kommt es durch Anregungsprozesse zu einer teilweisen inneren Redox-Reaktion zwischen  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{V}^{5+}$  (dem der Bandlücke entsprechende Übergang), was letztlich zur Bildung von Gemischtvalenzen für Mn und damit verbunden einer verbesserten Hopping-Leitfähigkeit führt. Dies verbessert damit die in der Literatur bemängelte elektrische Leitfähigkeit von  $\text{LiMnPO}_4$ , welche als ein Hauptproblem in der Nutzbarmachung des Materials als Batteriewerkstoff gilt [48] ( $\text{LiMnPO}_4$  besitzt prinzipiell eine höhere Spannung gegen Li und damit verbunden eine höhere Energiespeicherdichte als  $\text{LiFePO}_4$ ).

Auch konnte gezeigt werden, dass  $\text{LiFePO}_4$  auf der Phosphor-Position nicht mit Vanadat dotierbar ist, was letztlich in der Redox-Instabilität von  $\text{Fe}^{2+}$  gegenüber  $\text{V}^{5+}$  begründet liegt. Arbeiten von Hong et al. [197], welche behaupten, solche Verbindungen synthetisiert zu haben, wurden unter Bezugnahme auf unsere veröffentlichten Ergebnisse zu  $\text{LiFeVO}_4$  [115] mittlerweile von derselben Gruppe widerrufen [198].

Während  $\text{LiMnVO}_4$  wahrscheinlich mit einem geringen Anteil an  $\text{LiMnPO}_4$  dotiert werden kann (5 %), lassen sich die Spinelle  $\text{LiCoVO}_4$  und  $\text{LiNiVO}_4$  mit keiner erkennbaren Menge an Phosphat dotieren. Stattdessen erfolgt die Bildung von  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  und es werden Verbindungen gebildet, die den bereits beschriebenen Systemen  $\text{Li}_x\text{M}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  bis zum jeweils maximal möglichen Substitutionsgrad (Austausch von  $\text{Li}^+$  gegen  $\text{M}^{2+}$ ;  $x = 0.5$  und  $0.6$ ) der Spinell-Verbindung folgen und im Falle von Co auch die charakteristische metrische Verzerrung der Verbindung aufweisen. Diese Untersuchungen, in Verbindung mit der Quantifizierung der

## 8 Zusammenfassung

auftretenden Phasen, zeigen deutlich, dass die Annahme eines quasibinären Schnitts zwischen  $\text{LiMPO}_4$  und  $\text{LiMVO}_4$  auf der Vanadat-reichen Seite nicht trägt und die Untersuchungen an den Verbindungen des Typs  $\text{Li}_x\text{M}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  bestätigen diesen Befund.

In theoretischen, quantenmechanischen Untersuchungen konnten die Zell-Spannungen der Verbindungen gegen Li in guter Näherung zu den experimentell beobachteten Werten berechnet werden. Diese Berechnungen zeigen weiterhin, dass das Eindotieren von Vanadat in die Olivin-Struktur nur einen geringen Einfluss auf die beobachtete Zellspannung (geringfügige Erniedrigung) haben sollte. Bader-Analysen der berechneten Elektronendichte zeigen weiterhin, dass sich bei der Delithierung von  $\text{LiNiPO}_4$  zu  $\text{NiPO}_4$  eine Änderung der „Ionenladung“ überwiegend für die Sauerstoff-Atome ergibt und das Redox-Paar  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  nicht das eigentlich redoxaktive System zu sein scheint. Dies erklärt dabei möglicherweise auch, warum ein delithiertes  $\text{LiNiPO}_4$  strukturell instabil ist und zu einer Phasenumwandlung (ggf. unter Zersetzung des Elektrolyten) neigt.

Amin et al. [114] beschreiben, dass die Leitfähigkeit in  $\text{LiFePO}_4$  überwiegend elektronischer Natur ist und stark von extrinsischen Effekten (teilweise Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  und dadurch bedingt Hopping-Leitfähigkeit) begünstigt werden kann, was daher auch die stark abweichenden Angaben zur Leitfähigkeit der Verbindung von unterschiedlichen Gruppen in der Literatur begründet. Durch ein theoretisch abgeleitetes, auf Prinzipien der Thermodynamik beruhendes, Gedankenexperiment lässt sich erahnen, warum die Anzahl der so entstehenden mobilen Ladungsträger für die Verbindungen  $\text{LiMnPO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$  und  $\text{LiNiPO}_4$  um viele Größenordnungen kleiner sein sollte als für  $\text{LiFePO}_4$ . Insbesondere für  $\text{LiMnPO}_4$ , welches eine ähnlich hohe Bandlücke wie  $\text{LiFePO}_4$  besitzt, erklärt sich möglicherweise darüber die um einige Größenordnungen schlechtere elektrische Leitfähigkeit dieser Verbindung [48].



## 9 Ausblick

Aus den hier durchgeführten Arbeiten ergeben sich vielfältige Fragestellungen, die zu einem tiefergehenden Verständnis der beschriebenen Verbindungen zweifelsohne hilfreich wären. Hier stünde insbesondere die elektrochemische Charakterisierung von Vanadat-dotiertem  $\text{LiMnPO}_4$  im Vordergrund. Sollte die Erhöhung der Leitfähigkeit durch die Dotierung der Verbindung ausreichend sein, so sollte sich dadurch eine deutlich verbesserte Lade- und Entlade-Charakteristik der Verbindung ergeben, ohne Spannung und reversible Kapazität der Verbindung dabei in signifikantem Maße zu beeinflussen.

Für die Systeme  $\text{Li}_x\text{M}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  wären Untersuchungen der ionischen Leitfähigkeiten sehr interessant. Diese könnten möglicherweise am Ni-haltigen System besonders aufschlussreich sein und tiefere Einblicke in die Richtungsabhängigkeit der Leitfähigkeit im Olivin-System, den Einfluss von blockierenden M-Kationen auf der Li-Position sowie die Bedeutung der Leerstellen für die Leitfähigkeit dieser Verbindungsklasse liefern. Solche Erkenntnisse besäßen eine hohe Relevanz, da insbesondere bei der Verwendung von Tieftemperaturen-Routen oftmals Platzwechsel zwischen Li und M und damit verbunden verschlechterte Materialcharakteristiken beobachtet werden. Wie für  $\text{LiFePO}_4$  von Amin et al. beschrieben [67, 96, 97, 113, 215] sind solche getrennten Bestimmungen der elektronischen und ionischen Leitfähigkeiten jedoch höchst kompliziert (Verwendung spezieller ionisch und elektronisch blockierender Elektroden) und konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

Weiterhin konnte das System  $\text{LiMnPO}_4\text{-Mn}_{1.5}\text{PO}_4$  nur recht qualitativ verstanden werden. Hier wäre die Ausweitung der Untersuchungen auf Zusammensetzungen, die nicht innerhalb des Systems  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  liegen, zur Identifikation der neuen  $P2_1/c$ -Phase bezüglich deren Zusammensetzung bzw. Struktur notwendig.

Für die monoklin verzerrten Verbindungen des Systems  $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  stellt sich die Frage, ob diese tatsächlich ein besseres Material als Batteriewerkstoff ergeben (verbesserte ionische Leitfähigkeit, untersch. Redox-Aktivität der Co-Ionen auf den unterschiedlichen kristallographischen Lagen, etc.), so wie es Ozawa et al. für geordnete Spinelle vermuten [5]. Hierbei sollte jedoch berücksichtigt werden, dass im Zuge dieser Dotierung die theoretisch erzielbare deinterkalierbare Menge an  $\text{Li}^+$ -Ionen sinkt.

Da  $\text{LiFeVO}_4$  bislang immer noch nicht reinphasig erhalten werden konnte, stellt sich natürlich die Frage in welche Richtung Untersuchungen zur Darstellung eines einphasigen Materials gehen sollten. Hierbei würde sich die Untersuchung des in dieser Arbeit beschriebenen „Spinell-Gemischs“ unter hohen Drucken anbieten, da durch die unterschiedliche

Kompressibilität und zu erwartende Erhöhung der Koordinationszahlen der einzelnen Ionen möglicherweise Zwänge zur Ausbildung einer einzigen Phase entstünden.

Von batterietechnischen Abwendungen abgesehen könnte auch eine Untersuchung der Verbindung  $\text{Mn}_{20}\text{V}_4\text{O}_{32}$ , welche Mangan gemischtvalent enthält, z. B. für katalytische Anwendungen, interessant sein. Untersuchungen mittels Neutronenbeugung könnten weiterhin aufschlussreich für eine zusätzliche Unterscheidung von Mn und V in der Verbindung sein, da bei dieser Methode beide einen hohen Streukontrast besitzen und sie wären wichtig für eine bessere Lokalisierung der Sauerstoffanionen (z. B. zur genauen Untersuchung der Verzerrung um  $\text{Mn}^{3+}$ ).

## 10 Anhang

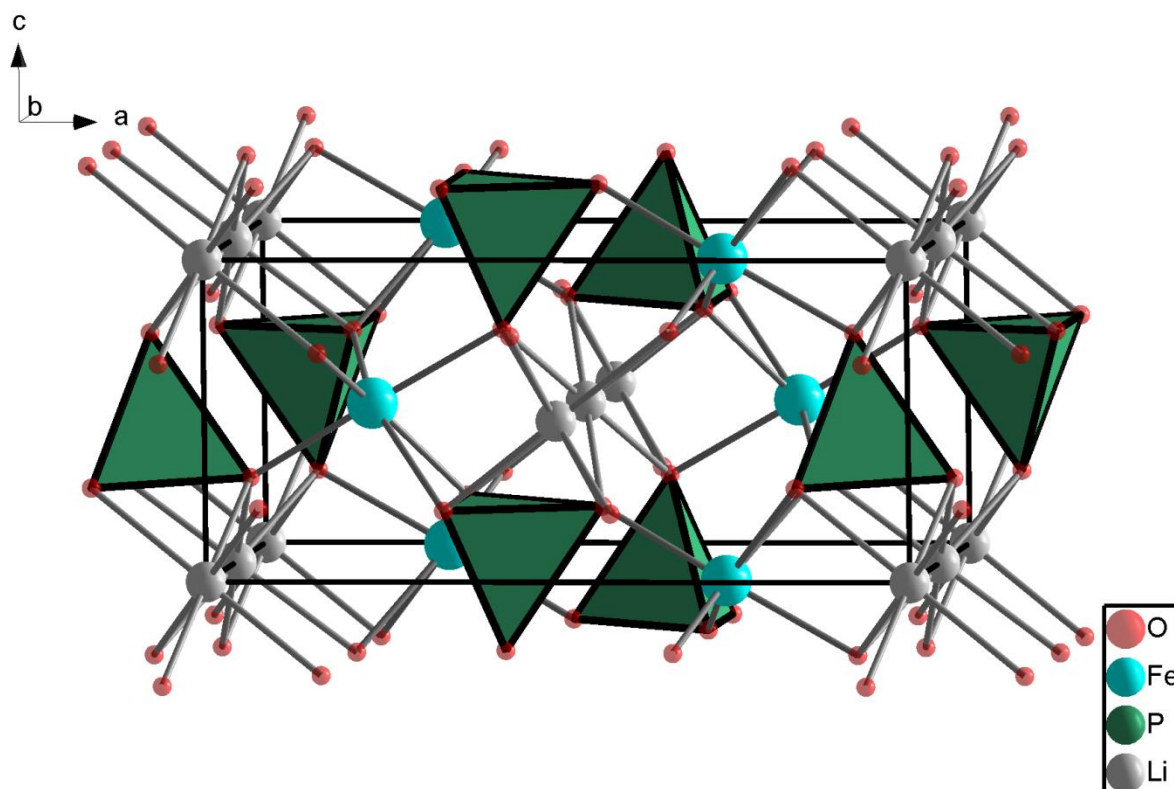
### 10.1 Strukturdaten zu in dieser Arbeit vorkommenden Strukturen

#### 10.1.1 Die Olivin-Struktur

am Beispiel  $\text{LiFePO}_4$ , Raumgruppe  $Pnma$

$a = 10.3306(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.0079(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.6917(2) \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$

Wyckoff-Symbol	Atomsorte	x	y	z	Besetzung
<b>4a</b>	<b><math>\text{Li}^+</math></b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>1</b>
<b>4c</b>	<b><math>\text{Fe}^{2+}</math></b>	0.2176(1)	$\frac{1}{4}$	0.5251(3)	<b>1</b>
<b>4c</b>	<b><math>\text{P}^{5+}</math></b>	0.4051(2)	$\frac{1}{4}$	0.0829(4)	<b>1</b>
<b>4c</b>	<b><math>\text{O}^{2-}</math></b>	0.4009(4)	$\frac{1}{4}$	0.7538(7)	<b>1</b>
<b>4c</b>	<b><math>\text{O}^{2-}</math></b>	0.0463(5)	$\frac{1}{4}$	0.2914(5)	<b>1</b>
<b>8d</b>	<b><math>\text{O}^{2-}</math></b>	0.3336(3)	0.0421(5)	0.2153(5)	<b>1</b>



In dieser Struktur kristallisieren weiterhin:

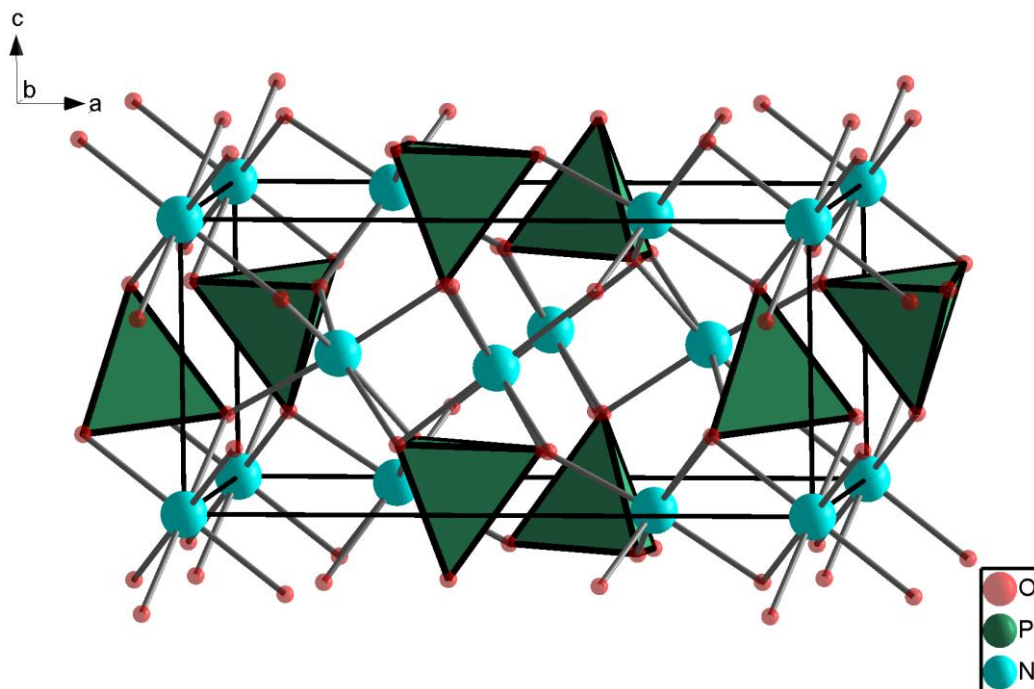
$\text{Li}_x\text{Fe}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  ( $0.9 \leq x \leq 1$ ),  $\text{LiMnPO}_4$ ,  $\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  ( $0.8 \leq x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{PO}_4$  ( $0.7 \leq x \leq 1$ )

### 10.1.2 Die Sarcopsid-Struktur

„Olivin-analog“, am Beispiel von  $\text{Ni}_{1.5}\text{PO}_4$ , Raumgruppe  $P112_1/a$

$a = 10.1062(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.8307(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.6963(2) \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 91.106(2)^\circ$ ,  $Z = 4$

Wyckoff-Symbol	Atomsorte	x	y	z	Besetzung
<b>2a</b>	<b><math>\text{Ni}^{2+}</math></b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	1
<b>4e</b>	<b><math>\text{Ni}^{2+}</math></b>	0.2251(1)	0.2581(1)	0.5148(2)	1
<b>4e</b>	<b><math>\text{P}^{5+}</math></b>	0.4046(2)	0.2487(1)	0.0796(3)	1
<b>4e</b>	<b><math>\text{O}^{2-}</math></b>	0.3968(4)	0.2270(6)	0.7486(6)	1
<b>4e</b>	<b><math>\text{O}^{2-}</math></b>	0.0515(4)	0.2454(7)	0.3064(5)	1
<b>4e</b>	<b><math>\text{O}^{2-}</math></b>	0.3365(4)	0.0299(7)	0.2351(6)	1



In dieser Struktur kristallisieren weiterhin:

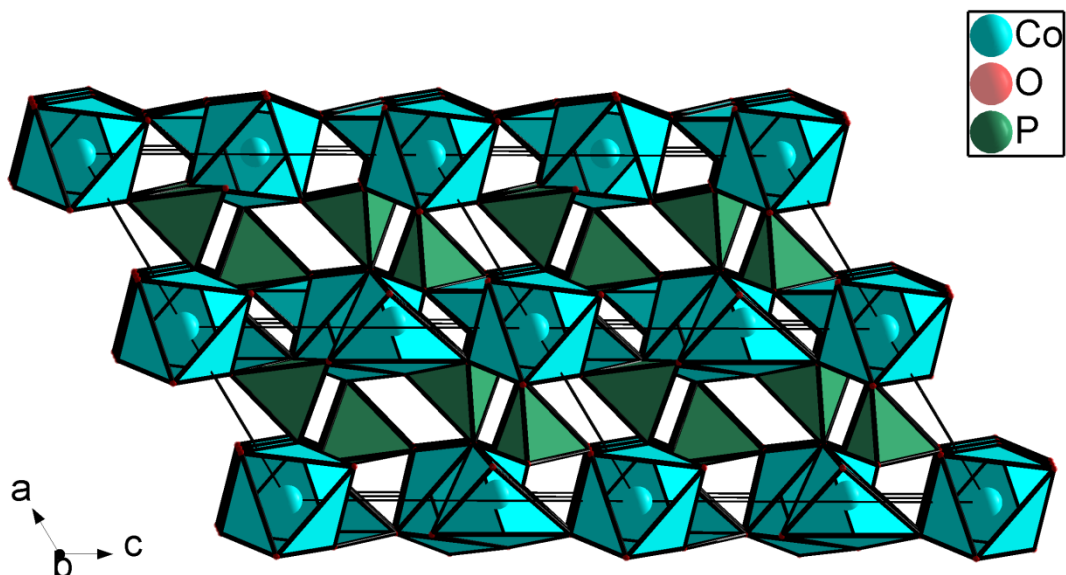
$\text{Co}_{1.5}\text{PO}_4$  (metastabil),  $\text{Fe}_{1.5}\text{PO}_4$  (Sarcopsid),  $\text{Li}_{0.14-0.16}\text{Fe}_{1.43-1.42}\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_{0.42-0.47}\text{Co}_{1.29-1.265}\text{PO}_4$



## 10 Anhang

10.1.3 Die Struktur von  $\text{Co}_{1.5}\text{PO}_4$ Raumgruppe  $P12_1/c1$  $a = 5.0644(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.3668(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.7934(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 121.005(4)^\circ$ ,  $Z = 4$ 

Wyckoff-Symbol	Atomsorte	x	y	z	Besetzung
2a	$\text{Co}^{2+}$	0	0	0	1
4e	$\text{Co}^{2+}$	0.0231(6)	0.6408(3)	0.1153(4)	1
4e	$\text{P}^{5+}$	0.3417(10)	0.3081(6)	0.3030(7)	1
4e	$\text{O}^{2-}$	0.6963(20)	0.3012(11)	0.3784(14)	1
4e	$\text{O}^{2-}$	0.1794(15)	0.1285(11)	0.2434(10)	1
4e	$\text{O}^{2-}$	0.1892(20)	0.4128(10)	0.1360(12)	1
4e	$\text{O}^{2-}$	0.2851(17)	0.3597(11)	0.4514(12)	1

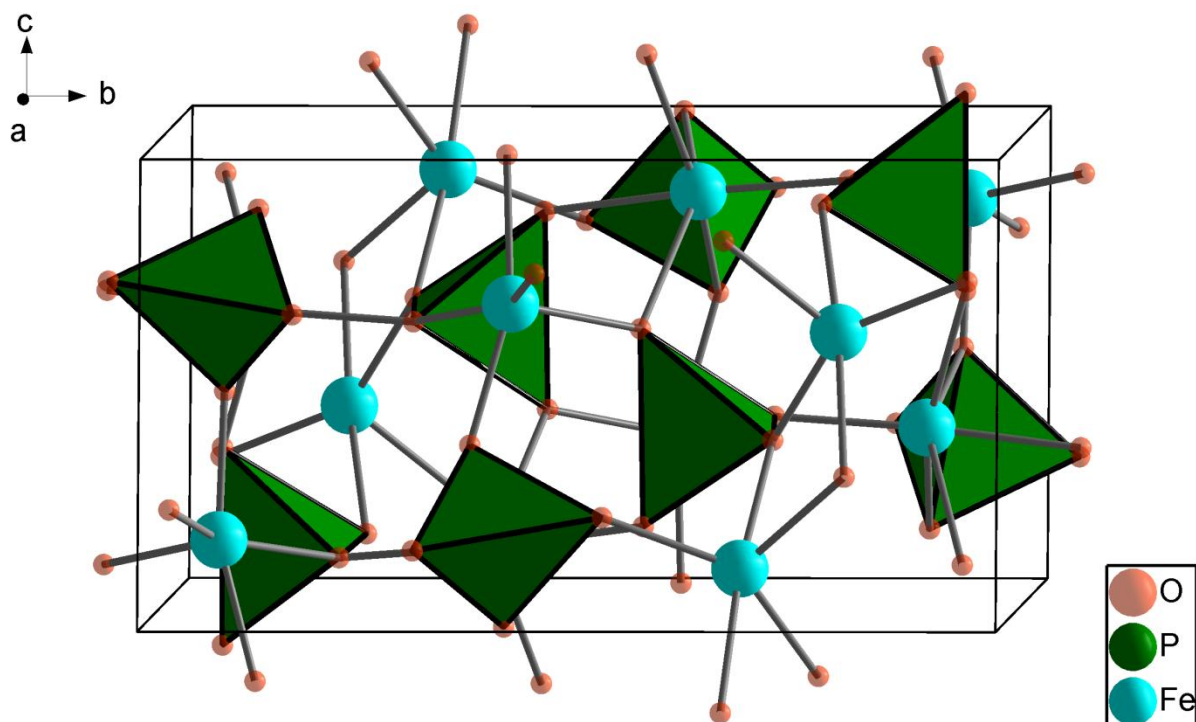


### 10.1.4 Die Graftonit-Struktur

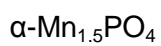
am Beispiel  $\text{Fe}_{1.5}\text{PO}_4$ , Raumgruppe  $P12_1/c1$

$a = 8.8850(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.1774(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.1458(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99.345(4)^\circ$ ,  $Z = 8$

Wyckoff-Symbol	Atomsorte	x	y	z	Besetzung
4e	$\text{Fe}^{2+}$	0.1364(5)	0.1934(4)	0.3843(6)	1
4e	$\text{Fe}^{2+}$	0.2235(5)	0.5806(4)	0.3326(6)	1
4e	$\text{Fe}^{2+}$	0.5715(5)	0.3826(4)	0.1331(6)	1
4e	$\text{P}^{5+}$	0.103(1)	0.9101(6)	0.302(1)	1
4e	$\text{P}^{5+}$	0.406(1)	0.1347(6)	0.111(1)	1
4e	$\text{O}^{2-}$	0.020(2)	0.315(1)	0.176(2)	1
4e	$\text{O}^{2-}$	0.032(2)	0.041(1)	0.258(2)	1
4e	$\text{O}^{2-}$	0.202(2)	0.871(1)	0.124(2)	1
4e	$\text{O}^{2-}$	0.230(2)	0.583(1)	0.019(2)	1
4e	$\text{O}^{2-}$	0.274(2)	0.218(1)	0.125(2)	1
4e	$\text{O}^{2-}$	0.369(2)	0.437(1)	0.398(2)	1
4e	$\text{O}^{2-}$	0.427(2)	0.061(1)	0.331(2)	1
4e	$\text{O}^{2-}$	0.549(2)	0.209(1)	0.096(2)	1



In dieser Struktur kristallisiert weiterhin:

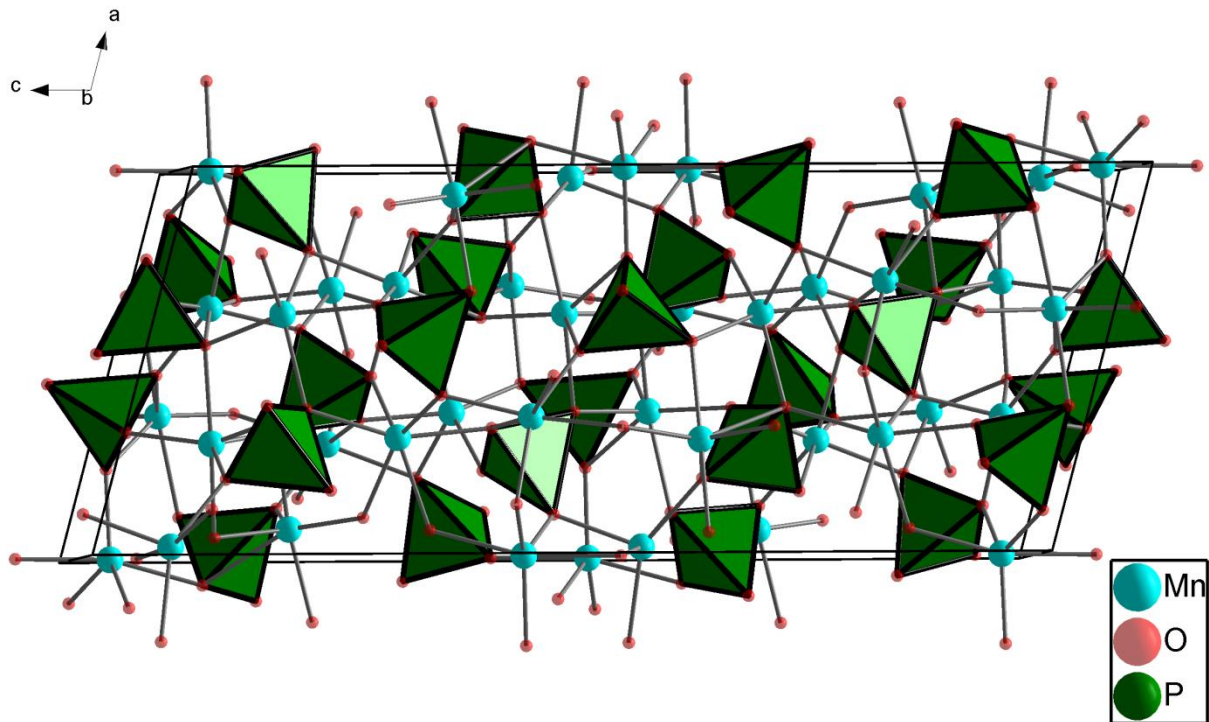


**10.1.5 Die Struktur von  $\beta'$ - $\text{Mn}_{1.5}\text{PO}_4$** Raumgruppe  $P12_1/c1$  $a = 8.9624(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.0571(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 21.496(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105.050(6)$ ,  $Z = 24$ 

Lagen nach El-Baki et al. [108]

Wyckoff-Symbol	Atomsorte	x	y	z	Besetzung
4e	$\text{Mn}^{2+}$	0.0008	0.7802	0.4579	1
4e	$\text{Mn}^{2+}$	0.0253	0.3898	0.4147	1
4e	$\text{Mn}^{2+}$	0.0784	0.9167	0.2833	1
4e	$\text{Mn}^{2+}$	0.3519	0.3855	0.0789	1
4e	$\text{Mn}^{2+}$	0.2952	0.1037	0.3954	1
4e	$\text{Mn}^{2+}$	0.2998	0.6155	0.2569	1
4e	$\text{Mn}^{2+}$	0.2987	0.2099	0.2046	1
4e	$\text{Mn}^{2+}$	0.6246	0.2872	0.3594	1
4e	$\text{Mn}^{2+}$	0.6238	0.0954	0.0593	1
4e	$\text{P}^{5+}$	0.2697	0.0596	0.0606	1
4e	$\text{P}^{5+}$	0.2744	0.3677	0.3257	1
4e	$\text{P}^{5+}$	0.0319	0.6450	0.3246	1
4e	$\text{P}^{5+}$	0.5588	0.4250	0.2185	1
4e	$\text{P}^{5+}$	0.6443	0.3557	-0.0022	1
4e	$\text{P}^{5+}$	0.0802	0.5720	0.1089	1
4e	$\text{O}^{2-}$	0.0041	0.6851	0.0573	1
4e	$\text{O}^{2-}$	0.1017	0.0578	0.2134	1
4e	$\text{O}^{2-}$	0.1070	0.1082	0.0173	1
4e	$\text{O}^{2-}$	0.1142	0.5653	0.3899	1
4e	$\text{O}^{2-}$	0.1263	0.4592	0.0700	1
4e	$\text{O}^{2-}$	0.1332	0.7078	0.2951	1
4e	$\text{O}^{2-}$	0.1646	0.4211	0.2662	1
4e	$\text{O}^{2-}$	0.1968	0.3023	0.3748	1
4e	$\text{O}^{2-}$	0.2123	0.6331	0.1554	1
4e	$\text{O}^{2-}$	0.2236	0.5667	0.5972	1
4e	$\text{O}^{2-}$	0.3736	0.0207	0.0210	1
4e	$\text{O}^{2-}$	0.3777	0.2597	0.3088	1
4e	$\text{O}^{2-}$	0.3826	0.4848	0.3578	1
4e	$\text{O}^{2-}$	0.4106	0.3838	0.1760	1
4e	$\text{O}^{2-}$	0.4660	0.0515	0.2434	1
4e	$\text{O}^{2-}$	0.5238	0.2960	0.0407	1
4e	$\text{O}^{2-}$	0.5465	0.1495	0.4279	1
4e	$\text{O}^{2-}$	0.6429	0.3187	0.2633	1

4e	$O^{2-}$	0.6755	0.4668	0.1755	1
4e	$O^{2-}$	0.6756	0.4985	0.0185	1
4e	$O^{2-}$	0.7654	0.2586	0.0151	1
4e	$O^{2-}$	0.0526	0.0299	0.3623	1
4e	$O^{2-}$	0.0647	0.2573	0.1470	1
4e	$O^{2-}$	0.3290	0.1692	0.1071	1



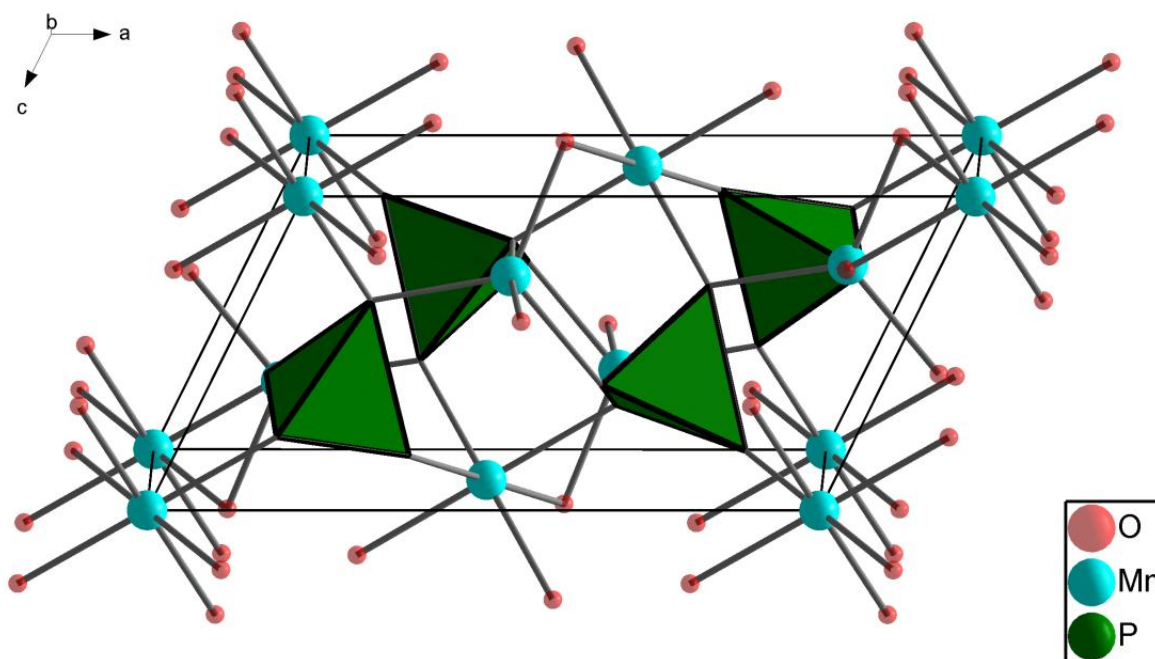
## 10 Anhang

10.1.6 Die Struktur von  $\gamma\text{-Mn}_{1.5}\text{PO}_4$ 

nach Massa et al. [110]

Raumgruppe  $P12_1/a1$  $a = 9.960 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.674 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.234 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 116.28^\circ$ ,  $Z = 4$ 

Wyckoff-Symbol	Atomsorte	x	y	z	Besetzung
<b>2a</b>	<b><math>\text{Mn}^{2+}</math></b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	1
<b>4e</b>	<b><math>\text{Mn}^{2+}</math></b>	0.3729	0.1558	0.2845	1
<b>4e</b>	<b><math>\text{P}^{5+}</math></b>	0.1932	0.1660	0.6559	1
<b>4e</b>	<b><math>\text{O}^{2-}</math></b>	0.1434	0.7088	0.1330	1
<b>4e</b>	<b><math>\text{O}^{2-}</math></b>	0.3622	0.4844	0.2364	1
<b>4e</b>	<b><math>\text{O}^{2-}</math></b>	0.1827	0.1279	0.3565	1

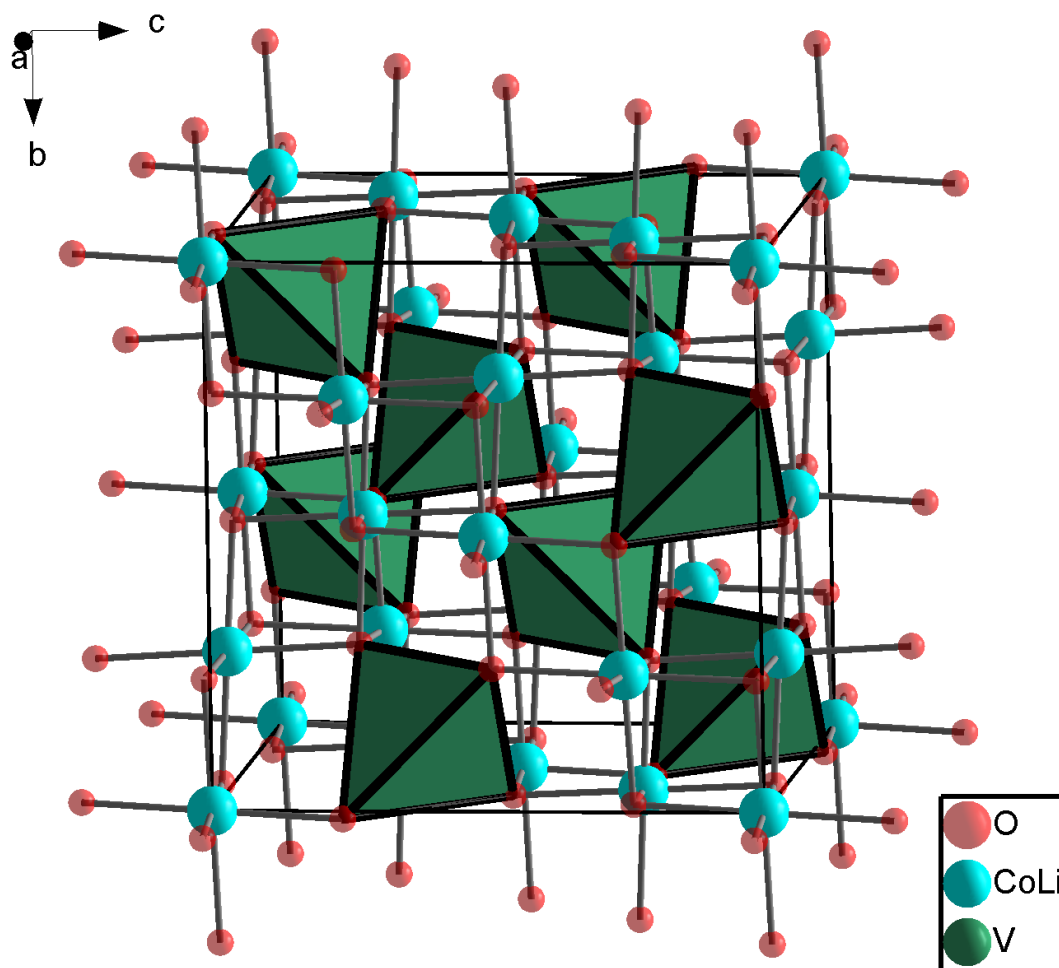


### 10.1.7 Die Spinell-Struktur

am Beispiel  $\text{LiCoVO}_4$ , Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$ , Setting 2

$a = 8.2804(4)$ ,  $Z = 8$

Wyckoff-Symbol	Atomsorte	x	y	z	Besetzung
16c	$\text{Li}^+$	0	0	0	0.5
	$\text{Co}^{2+}$				0.5
8b	$\text{V}^{5+}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{3}{8}$	1
32e	$\text{O}^{2-}$	0.255(10)	0.255(10)	0.255(10)	1



In dieser Struktur kristallisieren weiterhin:

$\text{Li}_x\text{Co}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  ( $0.8 \leq x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.5-x/2}\text{VO}_4$  ( $0.6 \leq x \leq 1$ ),  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.39}\text{V}_{1.11}\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{1.41}\text{Fe}_{0.68}\text{V}_{0.91}\text{O}_4$ ,

$\text{Li}_{1.375}\text{Fe}_{0.75}\text{V}_{0.875}\text{O}_4$

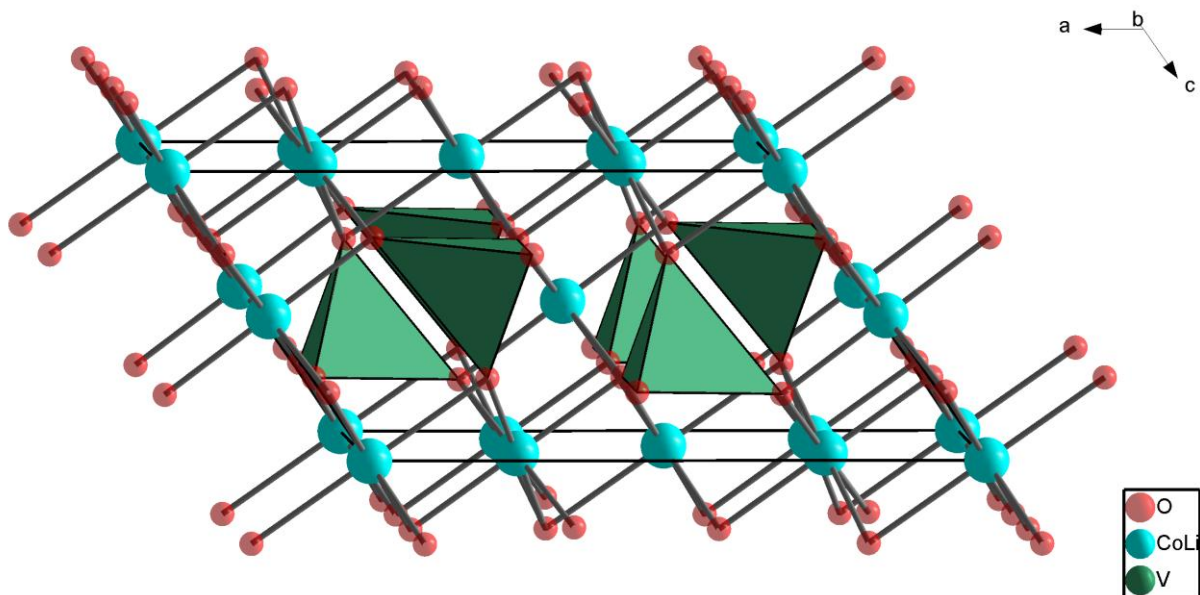
### 10.1.8 Die monokline Verzerrungsvariante der Spinnellstruktur

am Beispiel der für den Ansatz  $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{1.25}\text{VO}_4$  verfeinerten Struktur, Raumgruppe  $C2/m$

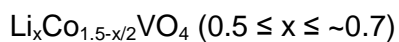
$a = 10.140(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.9301(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.813(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 125.06(1)^\circ$ ,  $Z = 4$

Die Struktur enthält weiterhin entsprechende Ladungsäquivalente  $\text{Li}^+$  welche den einzelnen Positionen jedoch nicht zugeordnet werden konnten.

Wyckoff-Lage	Atom-sort	x	y	z	Besetzungs-dichte
2a	$\text{Co}^{2+}$	0	0	0	0.69(6)
2c	$\text{Co}^{2+}$	0	0	$1/2$	0.32(4)
4e	$\text{Co}^{2+}$	$1/4$	$1/4$	0	0.70(2)
4i	$\text{V}^{+5}$	0.376(4)	0	0.628(6)	1
4i	$\text{O}^{2-}$	0.256(1)	0	0.770(2)	1
4i	$\text{O}^{2-}$	0.284(8)	0	0.285(1)	1
8j	$\text{O}^{2-}$	0.507(6)	0.254(1)	0.262(1)	1



In dieser Struktur kristallisieren weiterhin:



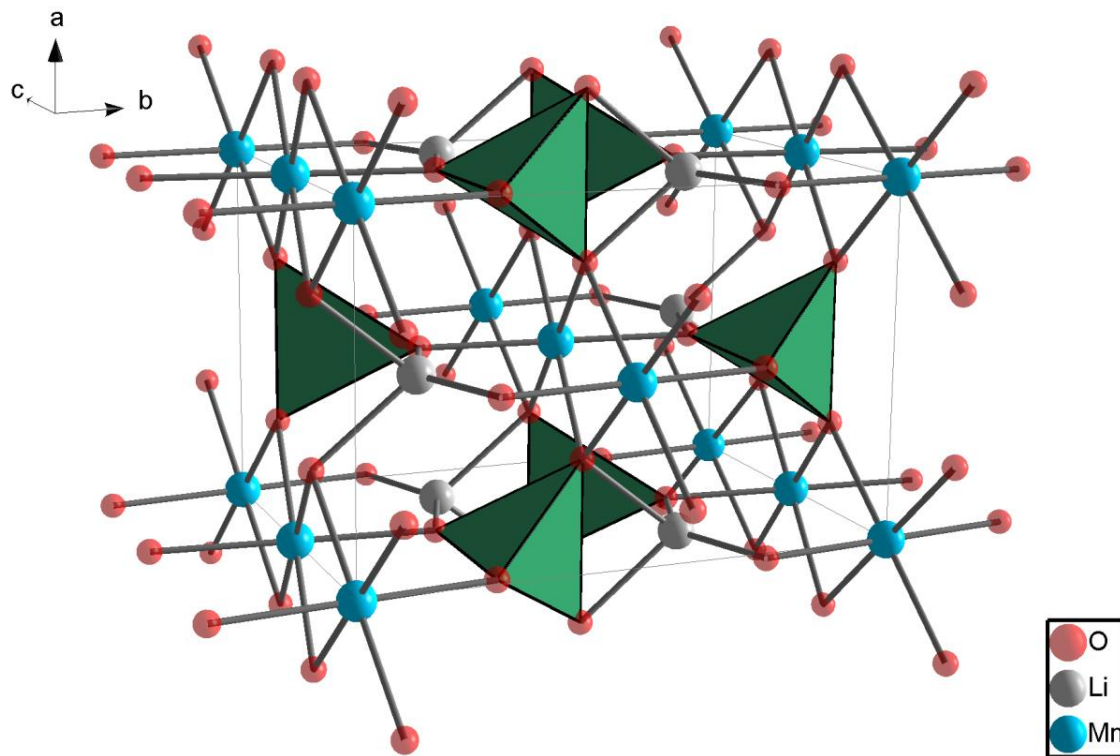


### 10.1.9 Die $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ -Struktur

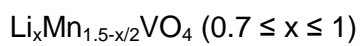
am Beispiel  $\text{LiMnVO}_4$ ,  $Cmcm$

$a = 5.7632(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.7474(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.3502(4) \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$

Wyckoff-Symbol	Atomsorte	x	y	z	Besetzung
4c	$\text{Li}^+$	0	0.666	$\frac{1}{4}$	1
4a	$\text{Mn}^{2+}$	0	0	0	1
4c	$\text{V}^{5+}$	0	0.3578(2)	$\frac{1}{4}$	1
8g	$\text{O}^{2-}$	0.2350(4)	0.4786(4)	$\frac{1}{4}$	1
8f	$\text{O}^{2-}$	0	0.2496(3)	0.0353(5)	1



In dieser Struktur kristallisieren weiterhin:



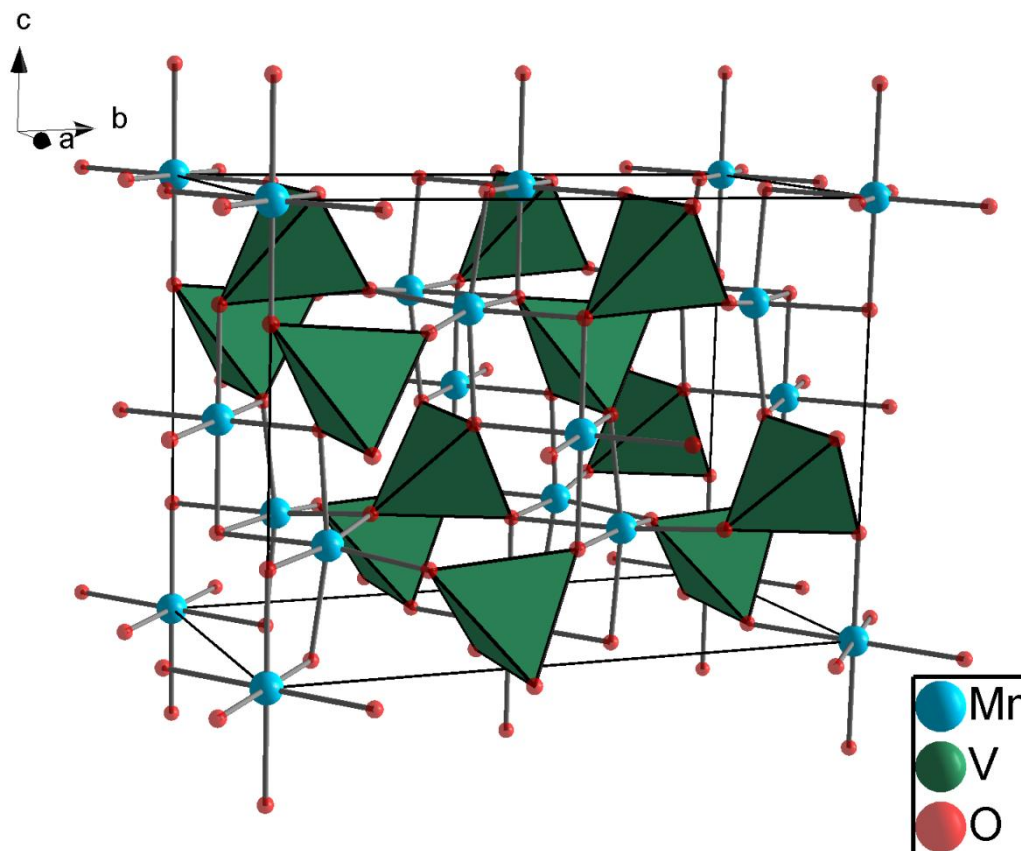


### 10.1.10 Die Struktur von Tieftemperatur-Mn<sub>1.5</sub>VO<sub>4</sub>

Raumgruppe *Cmca*

$a = 6.2595(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.7254(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.4938(2) \text{ \AA}$ ,  $Z = 8$

Wyckoff-Symbol	Atomsorte	x	y	z	Besetzung
4a	Mn <sup>2+</sup>	0	0	0	1
8e	Mn <sup>2+</sup>	1/4	0.1376(1)	1/4	1
8f	V <sup>5+</sup>	0	0.3795(1)	0.1217(2)	1
8f	O <sup>2-</sup>	0	0.2565(3)	0.2234(3)	1
8f	O <sup>2-</sup>	0	0.9997(3)	0.2496(4)	1
16g	O <sup>2-</sup>	0.2802(3)	0.1174(2)	0.9927(2)	1



In dieser Struktur kristallisieren weiterhin:

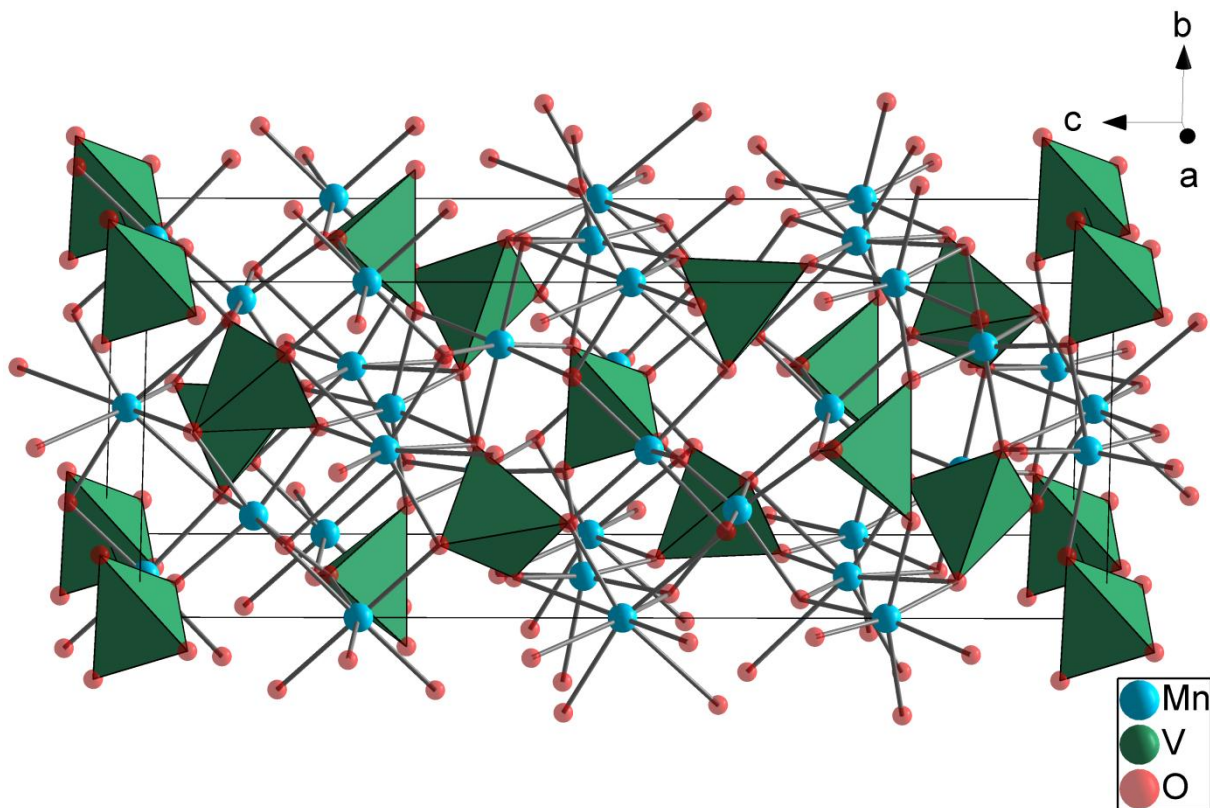
Co<sub>1.5</sub>VO<sub>4</sub>, Ni<sub>1.5</sub>VO<sub>4</sub>

### 10.1.11 Die Struktur von Hochtemperatur-Mn<sub>1.5</sub>VO<sub>4</sub>

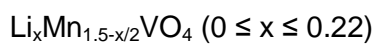
Raumgruppe  $I\bar{4}2d$

$a = 7.0073(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.6981 \text{ \AA}$ ,  $Z = 12$

Wyckoff-Lage	Atom-sort	x	y	z	Besetzung
8c	Mn <sup>2+</sup>	0	0	0.2269(1)	1
8d	Mn <sup>2+</sup>	0.2403(2)	1/4	1/8	1
4b	Mn <sup>2+</sup>	0	0	1/2	0.491(3)
4a	V <sup>5+</sup>	0	0	0	1
8d	V <sup>5+</sup>	0.6540(2)	1/4	1/8	1
16e	O <sup>2-</sup>	0.0515(5)	0.1976(4)	0.0438(1)	1
16e	O <sup>2-</sup>	0.0523(4)	0.2720(5)	0.3968(1)	1
16e	O <sup>2-</sup>	0.4979(5)	0.2166(5)	0.0585(2)	1



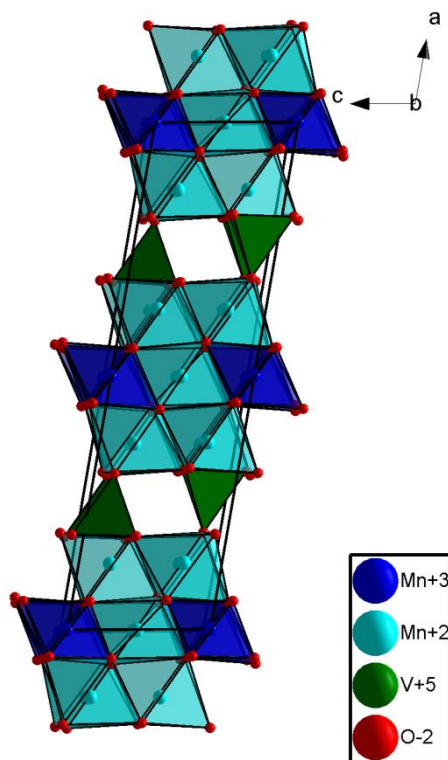
In dieser Struktur kristallisieren weiterhin:



### 10.1.12 Die monokline Struktur von $\text{Mn}_5\text{VO}_8$ ( $\text{Mn}_{20}\text{V}_4\text{O}_{32}$ )

Raumgruppe  $C2/m$ 
 $a = 19.5677(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.2177(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.4282(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100.059(4)$ ,  $Z = 4$ 

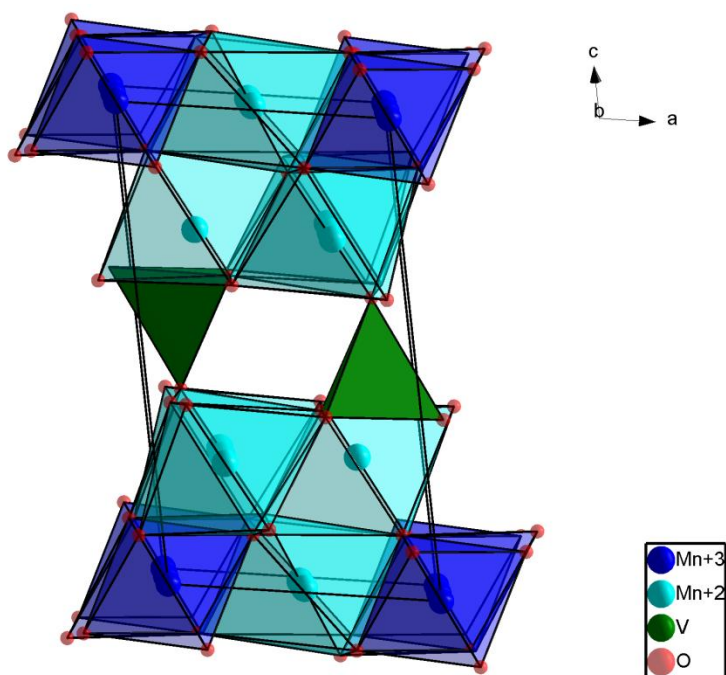
Wyckoff-Lage	Atom-sorte	X	y	z	Besetzung
2a	$\text{Mn}^{3+}$	0	0	0	1
2b	$\text{Mn}^{3+}$	0	$\frac{1}{2}$	0	1
4i	$\text{Mn}^{2+}$	0.632(3)	0	0.756(1)	1
4h	$\text{Mn}^{2+}$	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1
8j	$\text{Mn}^{2+}$	0.632(1)	0.740(1)	0.254(1)	1
4i	$\text{V}^{5+}$	0.214(1)	0	0.801(1)	1
8j	$\text{O}^{2-}$	0.187(1)	0.780(2)	0.643(2)	1
8j	$\text{O}^{2-}$	0.554(1)	0.220(2)	0.895(2)	1
4i	$\text{O}^{2-}$	0.432(1)	0	0.618(3)	1
4i	$\text{O}^{2-}$	0.944(1)	0	0.668(3)	1
4i	$\text{O}^{2-}$	0.189(1)	0	0.078(3)	1
4i	$\text{O}^{2-}$	0.698(1)	0	0.138(3)	1



### 10.1.13 Die trikline Struktur von $\text{Mn}_5\text{VO}_8$ ( $\text{Mn}_{20}\text{V}_4\text{O}_{32}$ )

Raumgruppe  $P\bar{1}$ 
 $a = 5.4320(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.2066(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.2443(4) \text{ \AA}$ 
 $\alpha = 107.035(3)^\circ$ ,  $\beta = 99.469(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90.422(4)^\circ$ ,  $Z = 2$ 

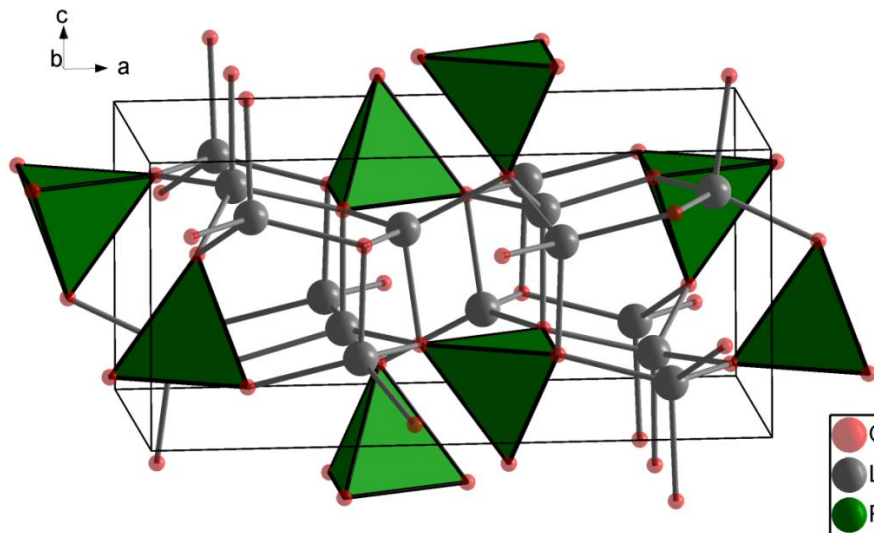
Wyckoff-Lage	Atom-sort	x	y	z	Besetzung
1a	$\text{Mn}^{3+}$	0	0	0	1
1b	$\text{Mn}^{3+}$	0	$\frac{1}{2}$	0	1
2c	$\text{Mn}^{2+}$	0.756(1)	0.638(1)	0.2685(3)	1
2c	$\text{Mn}^{2+}$	0.497(1)	0.751(1)	0.9989(5)	1
2c	$\text{Mn}^{2+}$	0.257(1)	0.892(1)	0.2629(4)	1
2c	$\text{Mn}^{2+}$	0.746(1)	0.625(1)	0.7368(4)	1
2c	$\text{V}^{5+}$	0.796(1)	0.212(1)	0.4259(3)	1
2c	$\text{O}^{2-}$	0.639(2)	0.405(2)	0.368(1)	1
2c	$\text{O}^{2-}$	0.354(2)	0.041(2)	0.630(1)	1
2c	$\text{O}^{2-}$	0.887(2)	0.357(2)	0.120(1)	1
2c	$\text{O}^{2-}$	0.093(2)	0.216(2)	0.895(1)	1
2c	$\text{O}^{2-}$	0.613(2)	0.426(2)	0.862(1)	1
2c	$\text{O}^{2-}$	0.667(2)	0.943(2)	0.887(1)	1
2c	$\text{O}^{2-}$	0.081(2)	0.184(2)	0.372(1)	1
2c	$\text{O}^{2-}$	0.134(2)	0.694(2)	0.387(1)	1



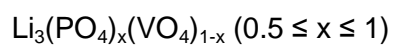
**10.1.14 Die Struktur von ht-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**Raumgruppe *Pnma*

a = 10.4745(3) Å, b = 6.1176(2) Å, c = 4.9261(2) Å

Wyckoff-Symbol	Atomsorte	x	y	z	Besetzung
<b>8d</b>	<b>Li<sup>+</sup></b>	0.338	0.495	0.305	<b>1</b>
<b>4c</b>	<b>Li<sup>+</sup></b>	0.422	1/4	0.696	<b>1</b>
<b>4c</b>	<b>P<sup>5+</sup></b>	0.0886(1)	1/4	0.3085(2)	<b>1</b>
<b>4c</b>	<b>O<sup>2-</sup></b>	0.4514(2)	1/4	0.2921(3)	<b>1</b>
<b>4c</b>	<b>O<sup>2-</sup></b>	0.0893(2)	1/4	0.6228(3)	<b>1</b>
<b>8d</b>	<b>O<sup>2-</sup></b>	0.1590(1)	0.0440(2)	0.2052(2)	<b>1</b>



In dieser Struktur kristallisieren weiterhin:

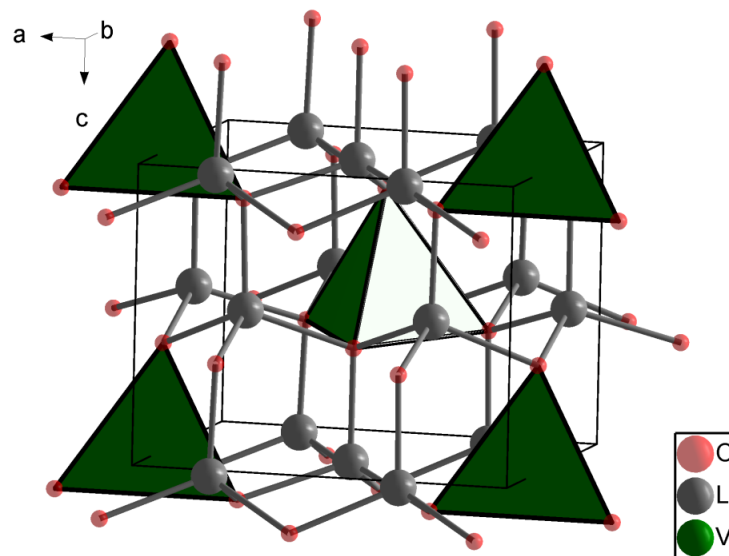


### 10.1.15 Die Struktur von $\text{Li}_3\text{VO}_4$

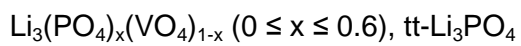
Raumgruppe  $Pmn2_1$

$a = 6.3275(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.4477(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.9483(1) \text{ \AA}$

Wyckoff-Symbol	Atomsorte	x	y	z	Besetzung
4b	$\text{Li}^+$	0.2522	0.1742	0.4919	1
2a	$\text{Li}^+$	0	0.6533	0.5005	1
2a	$\text{V}^{6+}$	0	0.3297(2)	0.997(2)	1
2a	$\text{O}^{2-}$	0	0.3253(7)	0.661(2)	1
2a	$\text{O}^{2-}$	0	0.6179(6)	0.102(2)	1
4b	$\text{O}^{2-}$	0.2191(3)	0.1894(4)	0.103(2)	1



In dieser Struktur kristallisieren weiterhin:



**10.2 Abkürzungsverzeichnis**

a. u.	arbitrary unit (willkürliche Einheit)
bzw.	beziehungsweise
CN	Coordination Number (Koordinationszahl)
Constraints	Randbedingungen
CPE	Constant Phase Element
d. h.	das heißt
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DTA	Differentialthermoanalyse
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
FE	Formeleinheit
f.u.	formula unit (Formeleinheit)
GGA	Generalized Gradient Approximation
GOF	Goodness Of Fit (Güte des Fits)
hdP	hexagonal dichteste Packung
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (höchstes besetztes Molekülorbital)
IR	Ionenradius
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
kdP	kubisch dichteste Packung
LDA	Local Density Approximation
LIB	Lithiumionenbatterie
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
MABW	Mittlere Abweichung vom Mittelwert
n-BuLi	n-Butyllithium

NPD	Neutron Powder Diffraction (Neutronenpulverbeugung)
ps. kub.	pseudo kubisch
RG	Raumgruppe
rpm	rounds per minute (Umdrehungen pro Minute)
$R_{\text{Bragg}}$	Residual Bragg
$R_{\text{wp}}$	Residual weighted pattern
STDABW	Standardabweichung
$V_{\text{FE}}$ bzw. $V_{\text{f.u.}}$	Volumen pro Formeleinheit bzw. englische Bezeichnung
vs.	versus
wt-%	weight percent (Gewichtsprozent)
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure
XRD	X-ray Diffraction (Röntgenbeugung)
z. B.	zum Beispiel



### 10.3 Verwendete Chemikalien

*Alle Chemikalien wurden vor der Verwendung röntgendiffraktometrisch charakterisiert und die Phasenreinheit verifiziert.*

$\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 99%+, Aldrich

$\text{LiH}_2\text{PO}_4$ , 99%+, Aldrich

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , p.a., Merck

$\text{V}_2\text{O}_5$ , 99.6%+, Aldrich

Fe-Pulver, 99.%+, Merck

$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 99%+, Riedel-de Haen

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  99%+, Merck

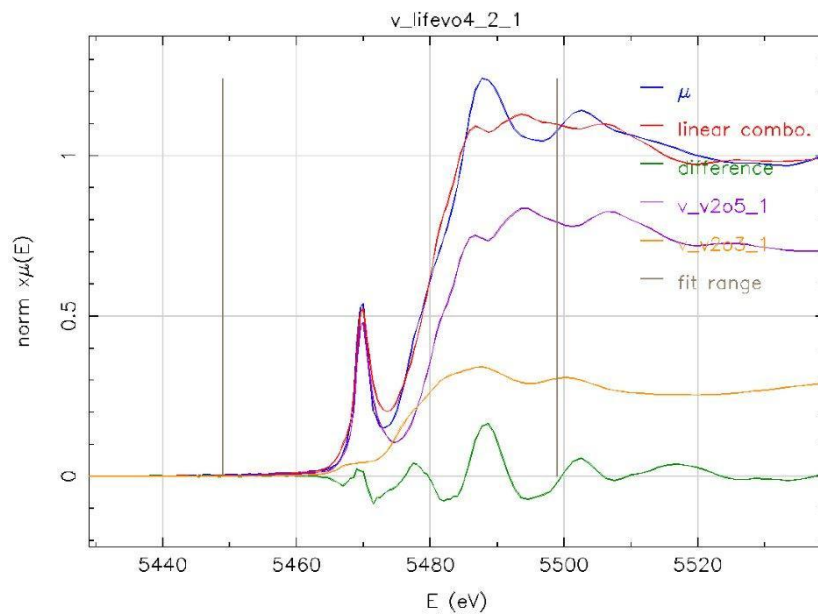
MnO, 99%, Alfa Aesar

$\text{Mn}_2\text{O}_3$ , 99.9%, Chempur

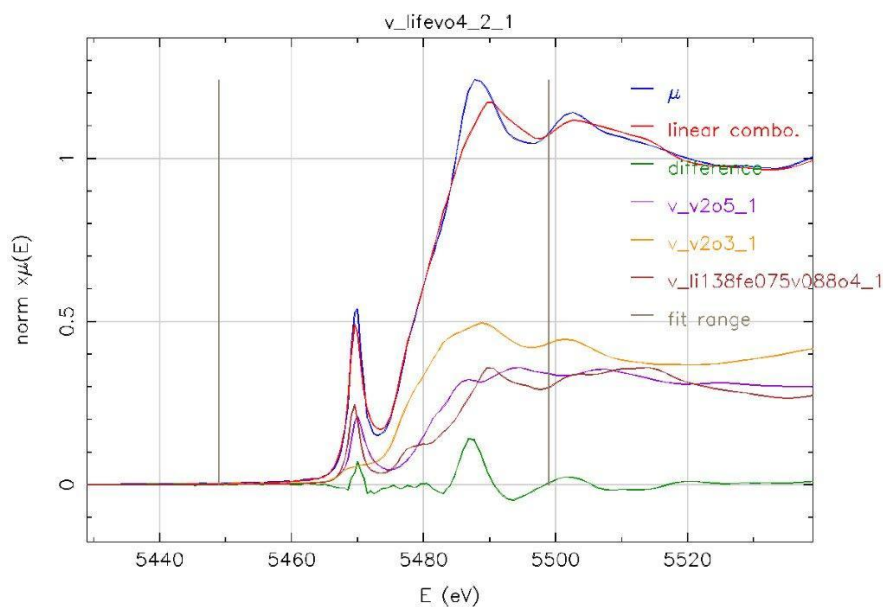
$\text{Co}_3\text{O}_4$ , rein, Merck

NiO, 99.995%, Kristallhandel Kelpin

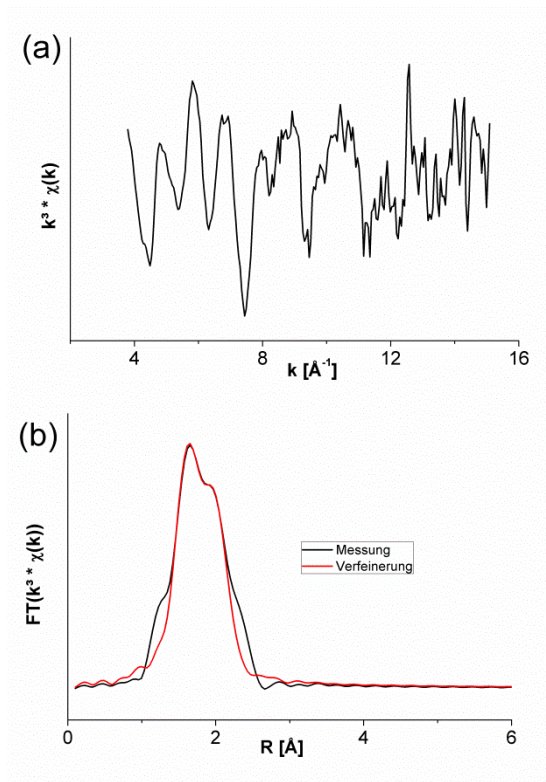
## 10.4 Zusätzliche Materialien zum Kapitel 5.1.4.2, EXAFS und XANES Messungen der Produkte der Syntheseansätze von „LiFeVO<sub>4</sub>“ und Li<sub>1.375</sub>Fe<sub>0.75</sub>V<sub>0.875</sub>O<sub>4</sub>



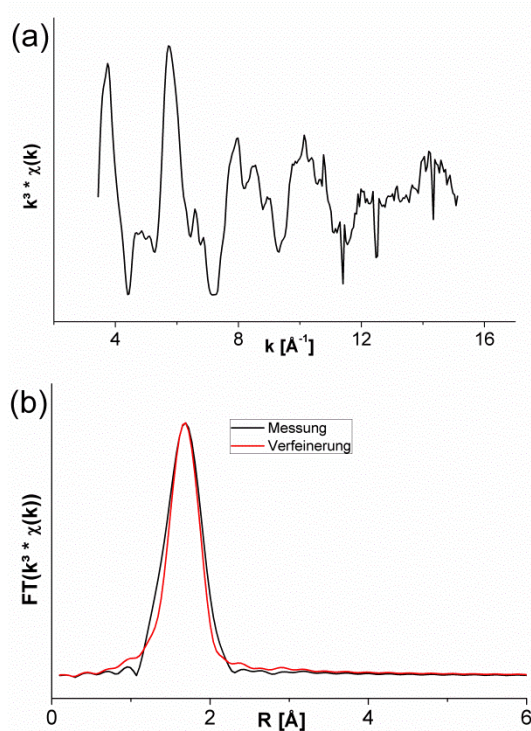
Anhang Abbildung 1. Linear-Kombinations-Fit der „LiFeVO<sub>4</sub>“-Probe unter Verwendung der Referenzspektren von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Zuordnung der Kurven sind der Abbildung zu entnehmen, die aus der Abbildung zu ziehenden Schlüsse sind in 5.1.4.2 ausführlich diskutiert.



Anhang Abbildung 2. Linear-Kombinations-Fit der „LiFeVO<sub>4</sub>“-Probe unter Verwendung der Referenzspektren von Li<sub>1.375</sub>Fe<sub>0.75</sub>V<sub>0.875</sub>O<sub>4</sub> und V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Zuordnung der Kurven sind der Abbildung zu entnehmen, die aus der Abbildung zu ziehenden Schlüsse sind in 5.1.4.2 ausführlich diskutiert.



Anhang Abbildung 3. Experimentelle EXAFS Funktion  $k^3 \cdot \chi(k)$  von „LiFeVO<sub>4</sub>“ (a) sowie das Fourier gefilterte V-O-Signal inkl. Verfeinerung des in Kapitel 5.1.4.2 beschriebenen Modells (b).



Anhang Abbildung 4. Experimentelle EXAFS Funktion  $k^3 \cdot \chi(k)$  von  $\text{Li}_{1.375}\text{Fe}_{0.75}\text{V}_{0.875}\text{O}_4$  (a) sowie das Fourier gefilterte V-O-Signal inkl. Verfeinerung des in Kapitel 5.1.4.2 beschriebenen Modells (b).



## 11 Literaturverzeichnis

- [1] T. Bührke, R. Wengenmar, *Erneuerbare Energien; Alternative Energiekonzepte für die Zukunft*. Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
- [2] N. Armaroli, V. Balzani, *Energy for a Sustainable World; From the Oil Age to a Sun-Powered Future*. Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [3] M.S. Whittingham, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* 104 (2004) 4271-4302.
- [4] H. Jung, M. Park, Y.-G. Yoon, G.-B. Kim, S.-K. Joo, *J. Power Sources* 115 (2003) 346-351.
- [5] K. Ozawa, *Lithium Ion Rechargeable Batteries*. WILEY-VCH, Weinheim, 2009.
- [6] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1188-1194.
- [7] C. Masquelier, A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* 135 (1998) 228-234.
- [8] A.K. Padhi, W.B. Archibald, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* 128 (1997) 267-272.
- [9] K. Rissouli, K. Benkhouja, M. Touaiher, A.A. Salah, K. Jaafari, M. Fahad, C. Julien, *J. Phys. IV* 123 (2005) 265–269.
- [10] R.S. Liu, Y.C. Cheng, R. Gundakaram, L.Y. Jang, *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 1479-1486.
- [11] N. Van Landschoot, C. Kwakernaak, W.G. Sloof, E.M. Kelder, J. Schoonman, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 3469-3477.
- [12] S. Selvasekarapandian, M.S. Bhuvaneshwari, S. Fujihara, S. Koji, *Acta Mater.* 54 (2006) 1767-1776.
- [13] J. Shirakawa, M. Nakayama, H. Ikuta, Y. Uchimoto, M. Wakihara, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004) A27-A29.
- [14] H.M. Rietveld, *Acta Crystallogr.* 22 (1967) 151-152.
- [15] H.M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65-71.
- [16] R.A. Young, *The Rietveld Method*. Oxford University Press, Oxford, 2002.
- [17] R.W. Cheary, A.A. Coelho, J.P. Cline, *J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol.* 109 (2004) 1-25.
- [18] *Topas V2.1, General profile and structure analysis software for powder diffraction data, User Manual*. Bruker AXS, Karlsruhe, 2003.
- [19] *Topas V4.2, General profile and structure analysis software for powder diffraction data, User's Manual*. Bruker AXS, Karlsruhe, 2008.
- [20] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie, Dritte korrigierte Auflage*. Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [21] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie, Fünfte, vollständig überarbeitete Auflage*. Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [22] A.A. Coelho, *J. Appl. Crystallogr.* 36 (2003) 86-95.
- [23] A.A. Coelho, *J. Appl. Crystallogr.* 33 (2000) 899-908.
- [24] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mat. Sci.* 6 (1996) 15.
- [25] R.M. Martin, *Electronic Structure - Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, Cambridge, 2004.
- [26] M. Springborg, *Methods of Electronic-Structure Calculations - From Molecules to Solids*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2000.
- [27] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864-871.
- [28] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133-1138.

- [29] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [30] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244-13249.
- [31] R. Dronskowski, *Computational Chemistry of Solid State Materials*. WILEY-VCH, Weinheim, 2005.
- [32] F. Bloch, *Z. Phys.* 52 (1928) 555.
- [33] P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953.
- [34] O.K. Andersen, *Physical Review B* 12 (1975) 3060-3083.
- [35] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758.
- [36] M.R. Norman, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 10632-10634.
- [37] P. Tang, N.A.W. Holzwarth, *Physical Review B* 68 (2003) 165107.
- [38] Y.-N. Xu, S.-Y. Chung, J.T. Bloking, Y.-M. Chiang, W.Y. Ching, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004) A131-A134.
- [39] F. Zhou, M. Cococcioni, K. Kang, G. Ceder, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 1144-1148.
- [40] F. Zhou, K. Kang, T. Maxisch, G. Ceder, D. Morgan, *Solid State Commun.* 132 (2004) 181-186.
- [41] J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. London, series A* 285 (1965) 542.
- [42] A.I. Liechtenstein, V.I. Anisimov, J. Zaanen, *Physical Review B* 52 (1995) R5467.
- [43] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawa, A.I. Lichtenstein, *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997) 767.
- [44] U. Amador, J.M. Gallardo-Amores, G. Heymann, H. Huppertz, E. Morán, M.E. Arroyo y de Dompablo, *Solid State Sci.* 11 (2009) 343-348.
- [45] L. Wang, T. Maxisch, G. Ceder, *Physical Review B* 73 (2006) 195107.
- [46] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*. Clarendon Press, Oxford, 1994.
- [47] M. Bauer, H. Bertagnolli, *Bunsen-Magazin* 6 (2007) 216-231.
- [48] C. Delacourt, L. Laffont, R. Bouchet, C. Wurm, J.B. Leriche, M. Morcrette, J.M. Tarascon, C. Masquelier, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A913-A921.
- [49] N. Dietrich, *Herstellung und Charakterisierung von  $\beta$ -Eukryptit und modifizierten Eukryptit-Keramiken  $\text{LiAl}_{1-y}\text{MySiO}_4$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ ) für die Verwendung als Hochleistungswerkstoffe*. Dissertation, Universität Saarbrücken, 2007.
- [50] T.C. Hansen, P.F. Henry, H.E. Fischer, J. Torregrossa, P. Covert, *Meas. Sci. Technol.* 19 (2008) 034001.
- [51] N. Binsted, S.S. Hasnain, *J. Synchrotron. Rad.* 3 (1996) 185.
- [52] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, *Numerical Recipes*. Cambridge University Press, New York, 1986.
- [53] P. Pulay, *Chem. Phys. Lett* 73 (1980) 393-398.
- [54] A. Liivat, J.O. Thomas, *Computational Materials Science* 50 (2010) 191-197.
- [55] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.* A32 (1976) 751-767.
- [56] B.A. Boukamp, *Equivalent Circuit V1.2* University of Twente (2004).
- [57] J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy - Emphasizing Solid Materials and Systems*. Wiley-Interscience, New York, 1987.
- [58] N. Meethong, Y.-H. Kao, W.C. Carter, Y.-M. Chiang, *Chem. Mater.* 22 (2009) 1088-1097.
- [59] N. Meethong, Y.-H. Kao, S.A. Speakman, Y.-M. Chiang, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 1060-1070.
- [60] C.A.J. Fisher, V.M. Hart Prieto, M.S. Islam, *Chem. Mater.* 20 (2008) 5907-5915.

- [61] K. Zaghbi, A. Mauger, J.B. Goodenough, F. Gendron, C.M. Julien, *Chem. Mater.* 19 (2007) 3740-3747.
- [62] M.S. Islam, D.J. Driscoll, C.A.J. Fisher, P.R. Slater, *Chem. Mater.* 17 (2005) 5085-5092.
- [63] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*. B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, 2004.
- [64] A. Yamada, H. Koizumi, S. Nishimura, N. Sonoyama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Nakamura, Y. Kobayashi, *Nat. Mater.* 5 (2006) 357-360.
- [65] N.N. Bramnik, K.G. Bramnik, K. Nikolowski, M. Hinterstein, C. Baetz, H. Ehrenberg, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (2005) A379-A381.
- [66] C. Delacourt, C. Wurm, L. Laffont, J.B. Leriche, C. Masquelier, *Solid State Ionics* 177 (2006) 333-341.
- [67] R. Amin, P. Balaya, J. Maier, *Electrochem. Solid-State Lett.* 10 (2007) A13-A16.
- [68] J.-K. Kim, C.-R. Shin, J.-H. Ahn, A. Matic, P. Jacobsson, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 1105-1108.
- [69] T.N.L. Doan, Z. Bakenov, I. Taniguchi, *Advanced Powder Technology* 21 (2010) 187-196.
- [70] S.-M. Oh, S.W. Oh, S.-T. Myung, S.-M. Lee, Y.-K. Sun, *J. Alloys Compd.* 506 (2010) 372-376.
- [71] Z. Bakenov, I. Taniguchi, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 1311-1314.
- [72] J.-W. Lee, M.-S. Park, B. Anass, J.-H. Park, M.-S. Paik, S.-G. Doo, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 4162-4169.
- [73] T. Drezen, N.-H. Kwon, P. Bowen, I. Teerlinck, M. Isono, I. Exnar, *J. Power Sources* 174 (2007) 949-953.
- [74] D. Wang, C. Ouyang, T. Drzen, I. Exnar, A. Kay, N.H. Kwon, P. Gouerec, J.H. Miners, M. Wang, M. Grätz, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A225-A229.
- [75] Z. Bakenov, I. Taniguchi, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 75-78.
- [76] V. Koleva, R. Stoyanova, E. Zhecheva, *Mater. Chem. Phys.* 121 (2010) 370-377.
- [77] Z. Bakenov, I. Taniguchi, *J. Power Sources* 195 (2010) 7445-7451.
- [78] H. Ehrenberg, N.N. Bramnik, A. Senyshyn, H. Fuess, *Solid State Sci.* 11 (2009) 18-23.
- [79] A. Eftekhari, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1456-A1460.
- [80] B. Jin, H.-B. Gu, K.-W. Kim, *J. Solid State Electrochem.* 12 (2004) 105-111.
- [81] K. Amine, H. Yasuda, M. Yamachi, *Electrochem. Solid-State Lett.* 3 (2000) 178-179.
- [82] J.M. Lloris, C.P. Vicente, J.L. Tirado, *Electrochem. Solid-State Lett.* 5 (2002) A234-A237.
- [83] J.L. Allen, T.R. Jow, J. Wolfenstine, *J. Power Sources* 196 (2011) 8656-8661.
- [84] J. Wolfenstine, J. Read, J.L. Allen, *J. Power Sources* 163 (2007) 1070-1073.
- [85] J. Wolfenstine, *J. Power Sources* 158 (2006) 1431-1435.
- [86] J. Wolfenstine, U. Lee, B. Poese, J.L. Allen, *J. Power Sources* 144 (2005) 226-230.
- [87] J. Wolfenstine, B. Poese, J.L. Allen, *J. Power Sources* 138 (2004) 281-282.
- [88] M. Prabu, S. Selvasekarapandian, A. Kulkarni, S. Karthikeyan, G. Hirankumar, C. Sanjeeviraja, *Ionics* 17 (2011) 201-207.
- [89] J. Wolfenstine, J. Allen, *J. Power Sources* 142 (2005) 389-390.
- [90] J. Wolfenstine, J. Allen, *J. Power Sources* 136 (2004) 150-153.
- [91] M. Yonemura, A. Yamada, Y. Takei, N. Sonoyama, R. Kanno, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1352-A1356.

- [92] A. Yamada, Y. Kudo, K.-Y. Liub, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A747-A754.
- [93] A. Yamada, Y. Takei, H. Koizumi, N. Sonoyama, R. Kanno, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 252503.
- [94] A. Yamada, Y. Kudo, K.-Y. Liu, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A1153-A1158.
- [95] O. Clemens, Institut für Anorganische und Analytische Chemie und Radiochemie, Diplomarbeit, University of Saarland, Saarbrücken, 2008.
- [96] R. Amin, C. Lin, J. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 3519-3523.
- [97] R. Amin, C. Lin, J. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 3524-3529.
- [98] S.-Y. Chung, J.T. Bloking, Y.-M. Chiang, *Nat. Mater.* 1 (2002) 123-128.
- [99] B.L. Ellis, M. Wagemaker, F.M. Mulder, L.F. Nazar, *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 186-188.
- [100] J. Escobal, J.L. Pizarro, J.L. Mesa, J.M. Rojo, B. Bazan, M.I. Arriortua, T. Rojo, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 2626-2634.
- [101] J.B. Anderson, E. Kostiner, M.C. Miller, J.R. Rea, *J. Solid State Chem.* 14 (1975) 372-377.
- [102] G. Berthet, J.C. Joubert, E.F. Bertaut, *Z. Kristallogr.* 136 (1972) 98-105.
- [103] E. Kostiner, J.R. Rea, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 2876-2880.
- [104] J.K. Warner, A.K. Cheetham, A.G. Nord, R.B. Von Dreele, M. Yethiraj, *J. Mater. Chem.* 2 (1992) 191-196.
- [105] O. Garcia-Moreno, M. Alvarez-Vega, F. Garcia-Alvarado, J. Garcia-Jaca, J.M. Gallardo-Amores, M.L. Sanjuan, U. Amador, *Chem. Mater.* 13 (2001) 1570-1576.
- [106] P. Axmann, C. Stinner, M. Wohlfahrt-Mehrens, A. Mauger, F. Gendron, C.M. Julien, *Chem. Mater.* 21 (2009) 1636-1644.
- [107] T. Ericsson, A.G. Nord, *Am. Mineral.* 69 (1984) 889-895.
- [108] B. El-Bali, A. Boukhari, R. Glaum, M. Gerk, K. Maaß, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 626 (2000) 2557-2562.
- [109] A.G. Nord, H. Annersten, *Acta Chem. Scand Ser. A* 41 (1987) 56.
- [110] W. Massa, O.V. Yakubovich, O.V. Dimitrova, *Solid State Sci.* 7 (2005) 950-956.
- [111] P. Villars, K. Cenzual, *Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds*. Version 1.0 ed.; ASM International®, Materials Park, Ohio, 2007.
- [112] M. Bouchdoug, A. Courtois, R. Gerardin, J. Steinmetz, C. Gleitzer, *J. Solid State Chem.* 42 (1982) 149-157.
- [113] R. Amin, J. Maier, *Solid State Ionics* 178 (2008) 1831-1836.
- [114] R. Amin, J. Maier, P. Balaya, D.P. Chen, C.T. Lin, *Solid State Ionics* 179 (2008) 1683-1687.
- [115] O. Clemens, M. Bauer, R. Haberkorn, H.P. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 637 (2011) 1036-1044.
- [116] D.G. Wickham, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29 (1967) 2545-2549.
- [117] C. Greaves, *J. Solid State Chem.* 49 (1983) 325-333.
- [118] G.T.-K. Fey, D.-L. Huang, *Electrochim. Acta* 45 (1999) 295-314.
- [119] G. Bergerhoff, I.D. Brown, *Crystallographic Databases*. International Union of Crystallography, Chester, 1987.
- [120] S. Suzuki, M. Tomita, S. Okadas, H. Arai, *J. Phys. Chem. Solids* 58 (1997) 799-805.
- [121] M. Sugahara, A. Yoshiasa, T. Yamanaka, H. Takei, *Acta Crystallogr.* E59 (2003) i161-i163.
- [122] L.L.Y. Chang, F.Y. Wang, *J. Am. Ceram. Soc.* 71 (1988) 689-693.



- [123] H. Saji, *J. Phys. Soc. Jpn.* 33 (1972) 671-680.
- [124] M. Azrou, L. El Ammari, W. Depmeier, B. Elouadi, *Annales de Chimie Science des Matériaux* 23 (1998) 251-254.
- [125] D. Capsoni, M. Bini, V. Massarotti, P. Mustarelli, F. Belotti, P. Galinetto, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 5409-5415.
- [126] G. Blasse, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 25 (1963) 230-231.
- [127] M. Lenglet, *Rev. Chim. minér.* 2 (1965) 217.
- [128] M. Hayashibara, M. Eguchi, T. Miura, T. Kishi, *Solid State Ionics* 98 (1997) 119-125.
- [129] R.J. Cava, A. Santoro, D.W. Murphy, S. Zahurak, R.S. Roth, *Solid State Ionics* 5 (1981) 323-326.
- [130] R.J. Cava, A. Santoro, D.W. Murphy, S. Zahurak, R.S. Roth, *J. Solid State Chem.* 48 (1983) 309-317.
- [131] M. Lenglet, M. Lensen, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1964 (1964) 262-264.
- [132] M. Ram, *Mater. Chem. Phys.* 109 (2008) 465-468.
- [133] M. Ram, R.N.P. Choudhary, A.K. Thakur, *Adv. Appl. Ceram.* 105 (2006) 140-147.
- [134] M. Ram, *Solid State Ionics* 178 (2008) 1922-1929.
- [135] M. Ram, *J. Alloys Compd.* 488 (2009) 306-309.
- [136] M. Ram, *Solid State Sci.* 11 (2009) 1206-1210.
- [137] M. Ram, *Physica B* 405 (2010) 2205-2207.
- [138] M. Ram, *J. Alloys Compd.* 492 (2010) L69-L71.
- [139] M. Ram, *Solid State Sci.* 12 (2010) 350-354.
- [140] M. Ram, *Physica B* 405 (2010) 3960-3963.
- [141] M. Ram, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 1744-1748.
- [142] M. Ram, S. Chakrabarti, *J. Phys. Chem. Solids* 69 (2008) 905-912.
- [143] M. Ram, S. Chakrabarti, *J. Alloys Compd.* 462 (2008) 214-219.
- [144] M. Ram, R.N.P. Choudhary, A.K. Thakur, *Mater. Lett.* 60 (2006) 2824-2829.
- [145] C. Muller, J.C. Valmalette, J.L. Soubeyroux, F. Bourée, J.R. Gavarri, *J. Solid State Chem.* 156 (2001) 379-389.
- [146] P.B. Moore, *Am. Mineral.* 57 (1972) 24-35.
- [147] H.B. Yahia, M. Shikano, K. Tatsumi, *Mater. Chem. Phys.* 128 (2011) 16-18.
- [148] A. Kazakopoulos, O. Kalogirou, *Ionics* 16 (2010) 289-295.
- [149] A. Kazakopoulos, O. Kalogirou, *Ionics* 17 (2011) 669-670.
- [150] A. Yamada, M. Yonemura, Y. Takei, N. Sonoyama, R. Kanno, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (2005) A55-A58.
- [151] H. Fjellvåg, F. Grønvold, S. Stølen, B. Hauback, *J. Solid State Chem.* 124 (1996) 52-57.
- [152] Y.D. Tretyakov, N.N. Oleynikov, Y.G. Metlin, A.P. Erastova, *J. Solid State Chem.* 5 (1972) 191-199.
- [153] R. Famery, F. Queyroux, J.-C. Gilles, P. Herpin, *J. Solid State Chem.* 30 (1979) 257-263.
- [154] S. Scharner, W. Weppner, P. Schmid-Beurmann, *J. Solid State Chem.* 134 (1997) 170-181.
- [155] B.L. Chamberland, *J. Solid State Chem.* 7 (1973) 377-384.
- [156] M.I. Aivazov, T.V. Rezchikova, S.V. Gurov, *Inorg. Mater.* 13 (1977) 1147-1151.
- [157] C. Chieh, B.L. Chamberland, A.F. Wells, *Acta Crystallogr.* B37 (1981) 1813-1816.
- [158] R. Ueda, K. Hasegawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* 17 (1962) B2-B391.

- [159] J. Wong, F.W. Lytle, R.P. Messmer, D.H. Maylotte, *Phys. Rev. B.* 30 (1984) 5596.
- [160] T. Ressler, *J. Phys. IV C2-7* (1997) 269.
- [161] G. Blasse, E.W. Gorter, *J. Phys. Soc. Jpn.* 17 (1962) B1-176.
- [162] M. Wang, A. Navrotsky, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 1230-1240.
- [163] M. Wenzel, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 568 (1989) 95-105.
- [164] O. Clemens, R. Haberkorn, H.P. Beck, *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 2640-2647.
- [165] M.-T. Paques-Ledent, *Chem. Phys. Lett.* 35 (1975) 375-378.
- [166] M. Sato, S. Kano, S. Tamaki, M. Misawa, Y. Shirakawa, M. Ohashi, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 1191-1194.
- [167] M.T. Paques-Ledent, P. Tarte, *Spectrochim. Acta, Part A* 30 (1974) 673-689.
- [168] M. Xing, W. Chun-Zhong, F. Hou-Gang, H. Fang, W. Ying-Jin, H. Zu-Fei, M. Xing, C. Gang, *J. Phys.: Condens. Matter* (2008) 395204.
- [169] M. Touboul, A. Popot, *J. Solid State Chem.* 65 (1986) 287-292.
- [170] G.M. Clark, R. Morley, A.N. Pick, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 39 (1977) 1841-1843.
- [171] C. Brisi, *Ann. Chim. Rome* 48 (1958) 270.
- [172] X. Wang, Z. Liu, A. Ambrosini, A. Maignan, C.L. Stern, K.R. Poeppelmeier, V.P. Dravid, *Solid State Sci.* 2 (2000) 99-107.
- [173] A.G. Nord, G. Aberg, *Chemica Scripta* 25 (1985) 212-216.
- [174] A.G. Nord, P.-E. Werner, *Z. Kristallogr.* 149 (1991) 49-55.
- [175] P.L. Wang, P.-E. Werner, A.G. Nord, *Z. Kristallogr.* 198 (1992) 271-276.
- [176] E.E. Sauerbrei, R. Faggiani, C. Calvo, *Acta Crystallogr.* B29 (1973) 2304-2306.
- [177] H. Fuess, E.F. Bertaut, R. Pauthenet, A. Durif, *Acta Crystallogr.* B26 (1970) 2036-2046.
- [178] E. Morosan, J. Fleitman, T. Klimczuk, R.J. Cava, *Physical Review B* 76 (2007) 144403.
- [179] R. Gopal, J.S. Rutherford, B.E. Robertson, *J. Solid State Chem.* 32 (1980) 29-40.
- [180] N. Krishnamachari, C. Calvo, *Acta Crystallogr.* B29 (1973) 2611-2613.
- [181] H.A. Anissa, A. Brahim, H. Hamor, *Acta Crystallogr.* E60 (2004) i77-i79.
- [182] B.V. Slobodin, L.L. Surat, *Inorg. Mater.* 40 (2004) 188-194.
- [183] A.P. Tyutyunnik, V.G. Zubkov, L.L. Surat, B.V. Slobodin, *Russ. J. Inorg. Chem.* 49 (2004) 610-616.
- [184] G. Torres-Trevino, E.E. Lachowski, A.R. West, *J. Mater. Sci. Lett.* 5 (1986) 615-616.
- [185] J.L. Hoard, J.V. Silverton, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 235-242.
- [186] H. Nyman, S. Andersson, *Acta Crystallogr.* A35 (1979) 934-937.
- [187] U. Wedig, V. Saltykov, J.r. Nuss, M. Jansen, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 12458-12463.
- [188] G.R. Rossman, R.D. Shannon, R.K. Waring, *J. Solid State Chem.* 39 (1981) 277-287.
- [189] E.V. Pannunzio-Miner, J.M. De Paoli, R.D. Sánchez, R.E. Carbonio, *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 1586-1591.
- [190] *Powder Diffraction File 2 Database (PDF2)*. International Centre for Diffraction Data (ICDD), Philadelphia, 2001.
- [191] I.D. Brown, *The chemical bond in inorganic chemistry: the bond valence model*. Oxford University Press Inc., New York, 2002.
- [192] W.H. Baur, *Trans. Amer. Cryst. Assoc.* 6 (1970) 129.
- [193] G.T.-k. Fey, C.-s. Wu, *Pure Appl. Chem.* 69 (1997) 2329-2333.

- [194] W.C. Hamilton, *Phys. Rev.* 110 (1958) 1050-1057.
- [195] W.A.v. Schalkwijk, B. Scrosati, *Kluwer Academic Publishers* (2002).
- [196] J.O. Besenhard, *Handbook of Battery Materials*. Viley-VCH, New York, 1999.
- [197] J. Hong, C.S. Wang, X. Chen, S. Upreti, M.S. Whittingham, *Electrochem. Solid-State Lett.* 12 (2009) A33-A38.
- [198] F. Omenya, N.A. Chernova, S. Upreti, P.Y. Zavalij, K.-W. Nam, X.-Q. Yang, M.S. Whittingham, *Chem. Mater.* 23 (2011) 4733-4740.
- [199] D. Kellerman, N. Mukhina, V. Gorshkov, B. Tsarev, N. Zhuravlev, E. Zabolotskaya, *Adv. Sci. Technol. (Stafa-Zuerich, Switz.)* 65 (2010) 269-274.
- [200] A. Onda, S. Ogo, K. Kajiyoshi, K. Yanagisawa, *Mater. Lett.* 62 (2008) 1406-1409.
- [201] B.C. Bauer, J.-G. Eon, R.A. Malta, d.C.P.C. Andre, d.S.S.G.R. Aguiar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 4225-4230.
- [202] I.A. Leonidov, M.Y. Khodos, A.A. Fotiev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 24 (1988) 97-9.
- [203] V.K. Wadhawan, A.M. Glazer, *Phase Transitions* 2 (1981) 75-84.
- [204] K.L. Idler, C. Calvo, *Can. J. Chem.* 53 (1975) 3665-8.
- [205] L.H. Brixner, R.B. Flippen, W. Jeitschko, *Mater. Res. Bull.* 10 (1975) 1327-34.
- [206] M. Jia, X. Song, R. Chen, *Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng* 29 (2000) 258-261.
- [207] C. Keffer, A.D. Mighell, F. Mauer, H. Swanson, S. Block, *Inorg. Chem. (Washington, DC, U. S.)* 6 (1967) 119-125.
- [208] B. Wang, B.C. Chakoumakos, B.C. Sales, B.S. Kwak, J.B. Bates, *J. Solid State Chem.* 115 (1995) 313-323.
- [209] R.D. Shannon, C. Calvo, *J. Solid State Chem.* 6 (1973) 538-549.
- [210] W. Grochala, R. Hoffmann, J. Feng, Neil W. Ashcroft, *Angew. Chem.* 119 (2007) 3694-3717.
- [211] K. West, B. Zachau-Christiansen, T. Jacobsen, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 1829-1833.
- [212] R.J.D. Tilley, B.G. Hyde, *J. Phys. Chem. Solids* 31 (1970) 1613-1619.
- [213] V. Baron, J. Gutzmer, H. Rundlöf, R. Tellgren, *Solid State Sci.* 7 (2005) 753-759.
- [214] B. Cros, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1976) 1381-1387.
- [215] R. Amin, C. Lin, J. Peng, K. Weichert, T. Acartürk, U. Starke, J. Maier, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 1697-1704.
- [216] J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* 2 (1990) 132-138.
- [217] K. Rissouli, K. Benkhouja, J.R. Ramos-Barrado, C. Julien, *Mater. Sci. Eng., B* B98 (2003) 185-189.
- [218] A.F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Auflage*. deGruyter, Berlin, 1995.
- [219] A.J. Dekker, *Solid State Physics*. The Macmillan Press Ltd., London and Basingstoke, 1975.