

Martin Philipp, BSc

**Ladungsträgertransport in Na_2O_2 und
elektrochemische Leistungsfähigkeit des
Festelektrolyten $\text{LiBH}_4\cdot\text{LiI}$**

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades

Master of Science

Masterstudium Chemie

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Martin Wilkening

Institut für Chemie und Technologie von Materialien

Dipl.- Ing. Marlena Uitz, BSc

Graz, November 2016

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....

Unterschrift

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....

date

.....

signature

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mich im Rahmen dieser Masterarbeit begleitet, motiviert und unterstützt haben.

Ganz besonders bedanke ich mich bei Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Martin Wilkening für seine Unterstützung und Betreuung während der Arbeit. Weiters gilt mein Dank meiner Betreuerin Dipl.-Ing. Marlena Uitz, die stets ein offenes Ohr für mich hatte und mir bei vielen Fragen mit Rat und Tat zur Seite stand. Außerdem danke ich Dr. Ilie Hanzu für seine Hilfe bei aufgetretenen Problemen.

Danke für die herzliche Aufnahme in der gesamten Arbeitsgruppe Wilkening, besonders durch meine BürokollegInnen Patrick Posch und Sarah Lunghammer.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie, insbesondere meinen Eltern für die moralische und finanzielle Unterstützung während meines gesamten Studiums. Ohne sie wäre dies nicht möglich gewesen.

Abschließend möchte ich auch allen FreundInnen danken, die mir während der Studienzzeit beistanden.

Kurzfassung

Hexagonales Lithiumborhydrid (LiBH_4) als Festkörperelektrolyt ist eine vielversprechende Alternative zu flüssigen Elektrolyten. Die hexagonale Phase von LiBH_4 kann bei Temperaturen niedriger als 100 °C durch die Zugabe von Lithiumiodid stabilisiert werden. Das erste Ziel dieser Arbeit ist es, die elektrochemischen Eigenschaften von hexagonalen $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ mit verschiedenen elektrochemischen Methoden, wie z.B. Cyclovoltammetrie und galvanostatisches Zyklieren, und unterschiedlichen Arbeitselektroden (nanokristallines $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, mikrokristallines $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ und TiO_2) zu untersuchen.

Das zweite Ziel dieser Arbeit ist es, die elektronische Leitfähigkeit von Natriumperoxid zu bestimmen. Na_2O_2 ist das Hauptabbauprodukt der Natrium-Luft-Batterie. Um diese weiterentwickeln zu können, ist es von Bedeutung, alle Eigenschaften des Natriumperoxids zu kennen. Teile dieser Eigenschaften wurden bereits untersucht, wobei die elektronische Leitfähigkeit bisher nur theoretisch ermittelt wurde.

Abstract

Hexagonal lithium borohydride (LiBH_4) represents a solid (ceramic) electrolyte being a promising alternative to liquid electrolytes. The hexagonal phase can be stabilized at temperatures lower than $100\text{ }^\circ\text{C}$ by adding lithium iodide. The first aim of this thesis is to determine the electrochemical properties of this phase. This is done with the help of different electrochemical methods, e.g. cyclic voltammetry and galvanostatic cycling, and various working electrodes, e.g. nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, microcrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and TiO_2 .

The second aim of this thesis is to determine the electronic conductivity of sodium peroxide. Since Na_2O_2 is the main reaction product in sodium-air batteries, it is essential to know its electrochemical characteristics in order to be able to further develop sodium-air batteries. Some of these properties were already investigated; however, the electronic conductivity was so far only calculated theoretically.

Inhaltsverzeichnis

1. Lithium-Ionen-Batterien	1
1.1. Einführung	1
1.2. Kathodenmaterialien.....	3
1.2.1. Übersicht	3
1.2.2. LiCoO_2 und LiNiO_2	4
1.2.3. Spinellkathoden (LiMn_2O_4)	4
1.3. Anodenmaterialien.....	5
1.3.1. Übersicht	5
1.3.2. Kohlenstoffmaterialien.....	6
1.3.3. Übergangsmetalloxide	6
1.4. Elektrolyte	7
1.4.1. Flüssige Elektrolyte.....	7
1.4.2. Festkörperelektrolyte.....	8
1.4.3. LiBH_4 und $\text{LiBH}_4\cdot\text{LiI}$	9
2. Luft-Batterien	10
2.1. Lithium-Luft-Batterien.....	10
2.2. Natrium-Luft-Batterien	10
3. Messmethoden	12
3.1. Röntgendiffraktometrie	12
3.2. Rasterelektronenmikroskop.....	13
3.3. Cyclovoltammetrie	14
3.4. Galvanostatisches Zyklieren mit Potentiallimitierung.....	15
3.5. Elektrochemische Impedanzspektroskopie.....	16
4. Experimenteller Teil	18
4.1. Strukturanalyse und Bestimmung der elektronischen Leitfähigkeit von Na_2O_2	18
4.2. Untersuchung von $\text{LiBH}_4\cdot\text{LiI}$ als Festkörperelektrolyt	19
4.2.1. Chronopotentiometrie (CP) einer symmetrischen Zelle	20
4.2.2. CV von $\text{LiBH}_4\cdot\text{LiI}$ gegen eine blockierende Elektrode	21
4.2.3. CV und GCPL mit nanokristallinen LTO	21
4.2.4. GCPL von mikrokristallinen LTO	22
4.2.5. PEIS von mikrokristallinen LTO.....	22
4.2.6. CVA, GCPL und PEIS mit Rutil	23
5. Ergebnisse und Diskussion	24
5.1. Na_2O_2	24
5.1.1. Reinheitsbestimmung von Na_2O_2 mittels XRD	24

5.1.2.	Bestimmung der Oberflächenstruktur mittels SEM	25
5.1.3.	NMR.....	26
5.1.4.	Bestimmung der elektronischen Leitfähigkeit	27
5.2.	LiBH ₄ ·LiI.....	29
5.2.1.	Chronopotentiometrie	29
5.2.2.	CV gegen eine blockierende Elektrode	30
5.2.3.	CV mit nanokristallinem LTO	31
5.2.4.	CV Rutil	34
5.2.5.	GCPL	35
5.2.6.	PEIS.....	41
6.	Zusammenfassung der Ergebnisse	43
	Abbildungsverzeichnis	45
	Tabellenverzeichnis	47
	Literaturverzeichnis	48

1. Lithium-Ionen-Batterien

1.1. Einführung

Aufgrund der erhöhten Nachfrage nach Strom spielen in unserer heutigen Gesellschaft Energieumwandlung und Energiespeicherung eine immer wichtigere Rolle. Eine große Aufmerksamkeit bekommen elektrochemische Energiespeicher, welche die Basis der Batterietechnik darstellen. Besonders Lithium-Ionen-Batterien rücken in das Zentrum des Interesses, da diese bessere Leistungsfähigkeiten als die meisten anderen Energiespeicher vorweisen. Diese Eigenschaften sind unter anderem gute Lade-/Entlade-Effizienzen, lange Lebensdauern, hohe spezifische Energiedichten und hervorragende Entladungsraten. Lithium-Ionen-Batterien wurden von Sony im Jahr 1991 kommerzialisiert und in einer Videokamera eingesetzt. Seitdem werden sie großflächig als Stromquellen für Laptops, verschiedene tragbare Geräte wie Mobiltelefone, Kameras und kabellose Werkzeuge verwendet. Mittlerweile wurden enorme Fortschritte in ihrer Entwicklung erzielt, wodurch sie beinahe überall eingesetzt werden. So auch bei speziellen Anwendungen wie in elektrischen Automotoren, Elektrofahrrädern und Batterie-Speicherkraftwerken. In Batterie-Speicherkraftwerken wird der überschüssige Strom gespeichert, der meist durch erneuerbare Energien produziert und bei Bedarf ins Netz gespeist wird. Aufgrund ihrer signifikanten Rolle in der globalen Energieumwandlung und Energiespeicherung wird für ihre Weiterentwicklung viel Kapital von der Industrie, der Regierung und der Öffentlichkeit bereitgestellt [1].

Der Weltmarkt für Lithium-Batterien wird zur Zeit auf ein Volumen von 10 Milliarden Dollar pro Jahr geschätzt. Hauptgründe für dieses rapide Wachstum sind beispielsweise die hohen Energiedichten und die Zyklenstabilität der Lithium-Ionen-Batterien, welche von keinen anderen Energiespeichern erreicht werden. Vor allem in Bereich der Elektrofahrzeuge und der Energiespeicherkraftwerke für erneuerbare Ressourcen sind Lithium-Ionen-Batterien interessant, da die Nachfrage nach Energie und Umweltverträglichkeit beständig weiter steigt [1].

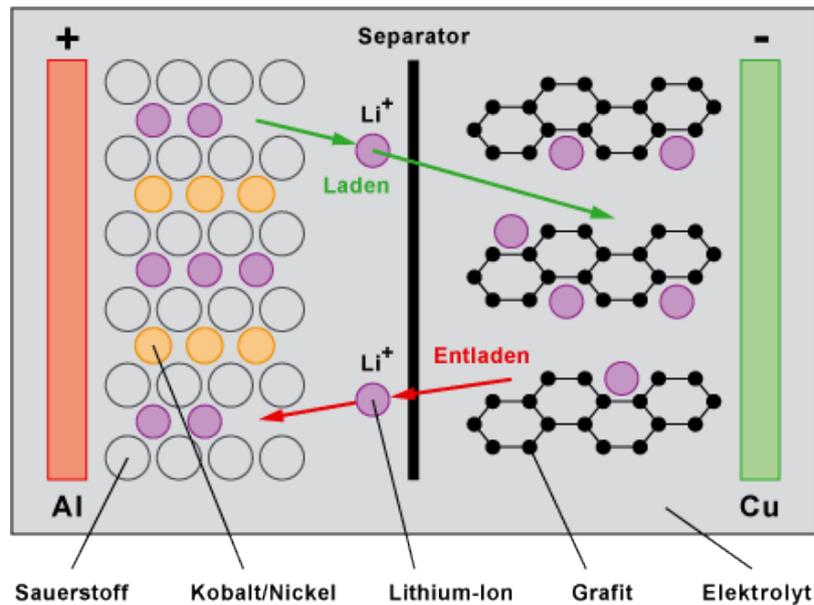
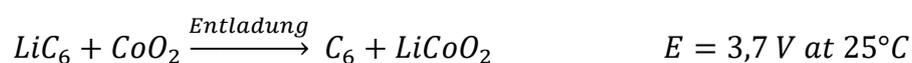
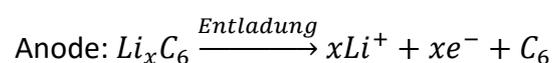


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Batterie [2]

Der Energiespeicherprozess in Lithium-Ionen-Batterien funktioniert nach einem einfachen Prinzip: Die elektrische Energie wird in Elektroden gespeichert, die unter anderem aus Lithium-Interkalationsverbindungen bestehen. Diese wird freigesetzt, wenn gleichzeitig an zwei verschiedenen Elektroden eine Oxidation und eine Reduktion stattfinden. Eine Lithium-Ionen-Batterie besteht meist aus einer negativen Graphitelektrode (Anode), einem nichtwässrigen flüssigen Elektrolyten und einer positiven mit LiCoO_2 beschichteten Elektrode (siehe Abbildung 1). Beim Laden des Akkumulators werden Li^+ -Ionen in die Graphitelektrode interkaliert. Diese werden zuvor aus der beschichteten LiCoO_2 -Elektrode deinterkaliert und durch den Elektrolyten zur Anode transportiert. Bei der Entladung wird dieser Prozess reversiert und es können verschiedene Systeme mit Strom versorgt werden. Infolge der Entdeckung von Interkalationsverbindungen, wie zum Beispiel Li_xMO_2 ($\text{M} = \text{Kobalt}$ oder Nickel), konnten Lithium-Ionen-Batterien als fortschrittliche Energiespeicher entwickelt werden. Kommerzialisiert wurden sie im Jahre 1991 von Sony als $\text{Li}_x\text{C}_6/\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ -Zellen. Ermöglicht wurde dies durch die Entdeckung kohlenstoffhaltiger Materialien, die Lithium interkalieren, gute Energiedichten haben und hoch reversibel sind. In einer typischen Lithium-Ionen-Batterie mit einer Graphitanode und einer LiCoO_2 -Kathode finden folgende Reaktionen statt:



Typische Lithium-Ionen-Zellen haben eine Spannung von ca. 3,7 V, eine spezifische Kapazität von ungefähr 150 Ah/kg und eine spezifische Energiedichte von über 200 Wh/kg. Trotz der verbleibenden Herausforderungen führten ihre guten Energie- und Leistungsdichten und ihre Vorteile in ihrer Herstellung zu einem großen Erfolg für mobile Geräte [1].

1.2. Kathodenmaterialien

1.2.1. Übersicht

Wie bereits erwähnt, wurden Lithium-Ionen-Batterien 1991 von Sony kommerziell in die Marktwirtschaft eingeführt. Dabei wurde LiCoO_2 als Kathode verwendet und sogar heute noch ist dies das bevorzugte Kathodenmaterial. Es wird aber weiterhin nach alternativen Materialien geforscht. Zum Beispiel wurden einige andere Materialien, meist Derivate von LiCoO_2 , wie $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ ($x + y < 0,25$, $M = \text{Mg}$ oder Al), als wichtige Alternativen entwickelt. Auch konnte in den letzten 10 Jahren die spezifische Energie von 80 auf 165 Wh/kg in LiCoO_2 -Verbindungen erhöht werden.

Während dieser Forschungsperiode konnten viele Informationen gewonnen werden: zum Beispiel wie sich Grenzflächen, verschiedene Synthesetechniken und Reaktionsmechanismen und verschiedene Partikelgrößen auf die thermische und elektrochemische Stabilität auswirken. Mit diesem Wissen konnten Kriterien für effiziente Kathoden aufgestellt werden:

- Die Kathode muss Li^+ interkalieren können.
- Sie muss stabil gegenüber dem Elektrolyten über den ganzen Arbeitsspannungsbereich sein.
- Das Elektrodenpotential sollte mit Änderung des Li^+ -Gehalts variieren.
- Um gute Entladungsraten erzielen zu können, muss die Diffusion von Li^+ und Elektronen in das Material schnell ablaufen.
- Für eine hohe Leerlaufspannung (OCV) muss sie einen geringen Einlagerungswiderstand für Li^+ aufweisen.
- Um eine gute Zyklierbarkeit zu erreichen, muss die Li^+ -Interkalation reversibel sein. Daher sollten entweder keine oder nur reversible Strukturänderungen stattfinden, da ansonsten mit jedem Lade-/Entladeschritt das Material verändert werden würde.
- Li^+ sollte sich an möglichst vielen Stellen in der Kathode anlagern können und das Material sollte eine geringe Masse und eine hohe Dichte haben.
- Sie sollten möglichst billig, ungiftig und leicht synthetisierbar sein.

Des Weiteren muss bei der Wahl der Kathode die Art der Verwendung beachtet werden. Zum Beispiel können in transportablen Geräten Materialien verwendet werden, die teurer sind, bei hohen Raten jedoch nur eine durchschnittliche Leistung bieten. Das Gegenbeispiel dazu bilden

Hochstromanwendungen, beispielsweise Elektromotoren, in welchen Kathoden billig und belastungsfähig sein müssen. In Tabelle 1 sind verschiedene Kathodenmaterialien mit ihren Arbeitsspannungsbereichen aufgeführt, die in den letzten Jahren untersucht wurden [3].

Tabelle 1: Verschiedene Kathodenmaterialien mit ihren Spannungsbereichen [3]

Spannungsbereich [V]	Kathodenmaterialien
5	$\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($x \geq 0,5$)
4	LiNiO_2 , LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{M}_y\text{O}_2$, LiMN_2O_4 , $\text{Li}_{1+y}\text{MN}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$
3-4	LiMnO_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$, $\text{Li}[\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{1-x-y}]\text{O}_2$
3,5	LiFePO_4
3	Mn-Spinellen, Li_xMnO_2 , $\text{Li}_x\text{V}_y\text{O}_z$
2	S und Polysulfide
1,5	FeS_2

1.2.2. LiCoO_2 und LiNiO_2

Es können zwei Arten von LiCoO_2 bei der Synthese gewonnen werden: hochgetempertes und niedergetempertes LiCoO_2 . Ersteres wird häufiger in wiederaufladbaren Lithium-Batterien verwendet und bei Temperaturen von über 800 °C synthetisiert. Es ist leicht zu synthetisieren, hat eine geringe Selbstentladung und ist stabil. Außerdem haben LiCoO_2 -Kathoden eine hohe Arbeitsspannung von 4,1 V und eine reversible Kapazität von 140 mAh/g. Dies entspricht der De-Insertion und Insertion von weniger als 0,5 Lithium pro Mol Aktivmaterial. Wird die Entladeschlussspannung erhöht, lassen sich mehr als 0,5 Lithium pro Mol insertieren und de-insertieren. Überlädt man das LiCoO_2 Aktivmaterial jedoch und zyklisiert es mit 1 C verringert sich die Lebensdauer. Zyklisiert man die überladene Zelle mit 3 C, explodiert die Zelle.

Mittels hydrothermalen Synthese von LiCoO_2 konnte eine höhere Leistungsdichte und eine exzellente Zyklenstabilität bis 7 C erreicht werden, wobei die erste Entladungskapazität 165 mAh/g betrug und 93% der Kapazität nach 290 Zyklen erhalten blieb.

Die Nachteile von LiCoO_2 sind die hohen Kosten und seine Toxizität. Im Vergleich zu LiCoO_2 ist LiNiO_2 , bezüglich Preis und Sauberkeit, der attraktivere Vertreter. LiNiO_2 hat zwar eine geringe Arbeitsspannung von 3,7 bis 3,8 V, aber eine größere reversible Kapazität als LiCoO_2 . LiNiO_2 lässt sich jedoch schwer in reiner Phase und im richtigen stöchiometrischen Verhältnis synthetisieren. Da die elektrochemische Leistung von LiNiO_2 stark von diesen Faktoren abhängt, spielt die richtige Synthese von LiNiO_2 eine große Rolle. Es können dabei Kapazitäten von 190 mAh/g erreicht werden [1].

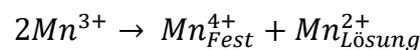
1.2.3. Spinellkathoden (LiMn_2O_4)

Spinelles Lithium-Manganoxid LiMn_2O_4 ist eine billige und ungiftige Alternative zur LiCoO_2 -Verbindung.



Wie in obenstehender Formel beschrieben, wird Lithium reversibel aus der Spinellstruktur De-Insertiert und wieder interkaliert. Parallel dazu findet die Redoxreaktion von Mn^{3+} zu Mn^{4+} und umgekehrt statt. Die elektrochemische Leistung hängt hierbei stark von der Stöchiometrie, dem Sauerstoffmangel, der Korngröße und der Morphologie des Stoffes ab. Das Material kann ein Lithium pro Mol bei Raumtemperatur interkalieren und hat eine theoretische spezifische Kapazität von 148 mAh/g.

Das derzeitige Problem ist, dass die Kapazität bei längerem Zyklisieren gegen 4 V (auf das Li/Li⁺-Paar bezogen) drastisch nachlässt. Dabei löst sich Mn^{3+} nach folgender Formel als Mn^{2+} im Elektrolyten auf:



Um dies zu verhindern, muss die Oberfläche beschichtet werden [1]. Dies kann beispielsweise mit $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ geschehen [4].

1.3. Anodenmaterialien

1.3.1. Übersicht

Im Gegensatz zu Kathodenmaterialien, die auf Interkalations- oder Insertionsverbindungen beschränkt sind, gibt es bei Anodenmaterialien ein großes Spektrum an chemischen Reaktionen, die für Lithium-Ionen-Batterien nutzbar gemacht werden können. Diese inkludieren unter anderem Interkalations-, Legierungs- und Umwandlungsreaktionen. Auch die Zusammensetzung der Anodenmaterialien ist vielfältiger. Sie können Übergangsmetalle, spätere Übergangsmetalle und verschiedene Nichtmetalle enthalten.

Obwohl die meisten Anodenmaterialien die doppelte Menge an Lithiumlagerkapazität haben als die Kathodenmaterialien, ergeben sich große Nachteile durch Zellpolarisation und Irreversibilitäten, die im ersten Zyklus entstehen. Der Kapazitätsverlust ist geringer als bei den meisten handelsüblichen Kathodenmaterialien. Von neuen Anodenmaterialien wird erwartet, dass sie sowohl in konventionellen Zellen, als auch in neueren Prototypen, wie der Lithium-Luft-Batterie oder der Lithium-Schwefel-Batterie, verbesserte Ergebnisse liefern.

Da Kohlenstoff leicht zu modifizieren ist und er eine hohe Verfügbarkeit besitzt, wurden die ersten Lithium-Ionen-Batterien mit Kohlenstoffanoden hergestellt. Die Suche nach Alternativen stellt sich jedoch als sehr fordernd heraus. Eine mögliche Alternative sind Übergangsmetalle. Bei ihnen lassen sich zwei Typen von Materialien unterscheiden: Insertions- und Konversionoxide. Zu ersteren zählen Titanverbindungen wie zum Beispiel Anatas. Dies war eine der ersten binären Oxidphasen von Titan, der nützliche

Lithiuminsertionseigenschaften nachgewiesen werden konnten. Eine der erfolgreichsten Alternativen zu Graphitelektroden ist Lithium Titanat, welches inzwischen auch in kommerziellen Produkten enthalten ist. Metalloxide konnten erst als Elektrodenmaterialien verwendet werden, als die Verdrängungsreaktion von Lithium in Übergangsmetalloxiden mit Hilfe von Nanostrukturierung reversibel gemacht wurde [1].

1.3.2. Kohlenstoffmaterialien

Im letzten Jahrzehnt hatte die Forschung an kohlenstoffhaltigen Materialien die meisten Fortschritte zu verzeichnen. Diese sind auch darauf zurückzuführen, dass Graphite und graphitförmige Kohlenstoffe, welche als Interkalationsverbindungen bekannt sind, in den letzten 30 Jahren genau studiert wurden. Die Gründe für den Erfolg von kohlenstoffhaltigen negativen Elektroden sind die geringen Kosten, die exzellente Reversibilität der Lithiuminsertion und die Formierung eines Oberflächenfilms mit vielen Elektrolyten. Wenn in eine Graphitelektrode, in einem ethylenkohlenstoffbasierten-Elektrolyten, zum ersten Mal bei negativen Potentialen Lithium eingelagert wird bildet sich ein Oberflächenfilm. Dieser besteht aus Zersetzungsprodukten der organischen Lösung und wird als „Solid Electrolyte Interphase, SEI“ bezeichnet. Die SEI passiviert die Graphitoberfläche und verhindert somit weitere Wechselwirkungen mit dem Elektrolyten sowie die etwaige weitere Zersetzung des Elektrolyten. Dabei kann die Lithium-Ionen-Migration weiterhin ungestört stattfinden. Weil Ethylenkarbonat eine hohe Viskosität aufweist, wird es oft in Kombination mit anderen Alkylkarbonaten wie beispielsweise Dimethylkarbonat verwendet.

Eine Form von Kohlenstoff ist der weiche Kohlenstoff, welcher aus Petroleum und Koks gewonnen wird. Werden diese unterhalb der Graphitisierungstemperatur hitzebehandelt, entstehen turbostratische ungeordnete Kohlenstoffe. In diese kann sich Lithium nur schwer einlagern, weshalb nur geringe Kapazitäten erreicht werden können. Wird dieser weiche Kohlenstoff graphitisiert, entsteht eine Unordnung, die einen direkten Effekt auf den Mechanismus der Reaktion mit Lithium hat. Aufgrund von Oberflächeneffekten, inneren Porositäten und freien Bindungen an der Oberfläche zeigen sie ein komplexes Verhalten. Dadurch können Kapazitäten oberhalb des theoretischen Limits von 372 mAh/g erreicht werden [2].

1.3.3. Übergangsmetalloxide

Für Anwendungen in Lithium-Ionen-Batterien sollte das Arbeitspotential der Anode ähnlich des Potentials des Li/Li^+ -Paares sein. Graphitelektroden arbeiten bei einem Potential, das nur wenige Millivolt über dem des Li/Li^+ -Paares liegt. Übergangsmetalle hingegen liefern nur eine Arbeitsspannung von einem Volt und wurden daher anfänglich verworfen.

Allerdings ist die Kapazität der Graphitelektrode auf 372 mAh/g beschränkt, da maximal ein Lithium-Ion in ein Graphitgitter eingelagert werden kann. Die „Solid Electrolyte Interphase“ ist zwar bei Raumtemperatur stabil, aber bei Temperaturen von 50°C büßt sie ihre Passivierungsfähigkeiten langsam ein. Aufgrund dessen und auch wegen gewisser anderer Sicherheitsbedenken wurden Übergangsmetalloxide wieder in Betracht gezogen.

TiO₂ zum Beispiel ist ein gut verfügbares Material, das kaum negative Einflüsse auf die Umwelt hat. Das Arbeitspotential von 1,5 V gegen Li/Li⁺ unterdrückt die Zersetzung des Elektrolyten und das Abscheiden von metallischem Lithium an der Elektrode. Rutil, die thermodynamisch stabilste Form, kann bei 20°C weniger als 0,1 Lithium in sein Kristallgitter insertieren. Allerdings kann die Effizienz der Lithiuminsertion stark erhöht werden, indem nanostrukturiertes Rutil als Elektrodenmaterial verwendet wird.

Eine andere Titan-Verbindung, die als Elektrode dient, ist Lithium Titanat, Li₄Ti₅O₁₂. Sie hat eine flache Entladekurve bei ungefähr 1,55 V, welche auf das Ti⁴⁺/Ti³⁺-Redoxpaar zurückzuführen ist. Diese höhere Spannung führt zu einer niedrigeren Zellspannung und in Folge dessen zu einer Verringerung der Energiedichte. Es wird vermutet, dass Lithium Titanate keinerlei Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten eingehen. Diese Nebenreaktionen führen bei Graphitelektroden zu irreversiblen Kapazitäten in den ersten Zyklen. Ein weiterer Vorteil ist, dass bei der Lithiuminsertion keine Struktur- bzw. Volumensänderungen stattfinden, was auch zu einer guten Reversibilität führt [1].

1.4. Elektrolyte

1.4.1. Flüssige Elektrolyte

Alle elektrochemischen Reaktionen finden in einem Medium statt, das meist eine Flüssigkeit mit gelösten Ionen enthält, welche mobil sind und den Stromfluss ermöglichen. Der Elektrolyt muss verschiedene Ansprüchen erfüllen: Er muss eine gute Löslichkeit besitzen, um Reaktanten und Produkte der Elektrodenreaktionen zu lösen. Meist muss ein weiterer Stoff zugesetzt werden, um die Viskosität zu verringern, die nicht zu groß sein sollte, damit ein schneller Transport der Reaktanten und Produkte von einer Elektrode zur anderen gewährleistet ist. Außerdem sollte der Elektrolyt nur eine geringe Reaktivität aufweisen. Bei elektrochemischen Reaktionen entstehen an den Elektroden Ionen, welche vom Elektrolyten von einer Elektrode zur anderen transportiert werden. Diese Fähigkeit wird als Leitfähigkeit bezeichnet und wird in Siemens·cm⁻¹ angegeben. Je größer die Fähigkeit des Elektrolyten ist die an den Elektroden entstehenden Ionen weiterzuleiten, desto größer ist seine Leitfähigkeit [5].

Die ersten kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien hatten als Elektrolyt eine Mischung aus Ethylenkarbonat (EC), Diethylkarbonate (DEC) und Lithiumhexafluorophosphat (LiPF₆).

Heutzutage wird noch immer eine ähnliche Mischung eingesetzt: EC mit einem linearen Karbonat, gemischt mit LiPF_6 und ausgewählten Additiven, um die Eigenschaften der SEI zu optimieren. Wobei Ethylenkarbonat zum Lösen des Salzes und zur Erhöhung der Leitfähigkeit und das lineare Karbonat zur Senkung der Viskosität dienen.

Die Energie einer Batterie hängt zwar hauptsächlich von dem Aktivmaterial der Elektroden ab, aber der Elektrolyt hat einen signifikanten Einfluss bei der Bildung der SEI und beim Ionentransport. Außerdem spielt der Elektrolyt eine zentrale Rolle bei der Batterieleistung, dem Preis, der Lebensdauer und der Sicherheit. Die begrenzte Mobilität von Li^+ -Kationen durch die SEI und durch den Elektrolyten ist der limitierende Faktor der Batterie. Auch die Lebensdauer sowie die Sicherheit der Batterie hängen von der Qualität des Elektrolyten ab. Diese ist beim Einsatz im falschen Temperaturbereich oder bei Kurzschlüssen, die z.B. durch Dendritenbildung oder Unreinheiten ausgelöst werden können, nicht mehr gegeben. Diese Ereignisse können zu einer Erhöhung der Reaktivität der Komponenten der Batterie und zu einer Erhöhung des Druckes innerhalb der Batterie führen, welches wiederum eine Entflammung oder sogar eine Explosion der Batterie auslösen könnte [1].

1.4.2. Festkörperelektrolyte

Aufgrund der Sicherheitsrisiken von Flüssigelektrolyten werden feste Elektrolyte als Alternativen erforscht. Zum Beispiel ist der Karbonatelektrolyt leicht entzündlich, sein Flammpunkt liegt unter 30°C . Das bevorzugte Salz LiPF_6 kann durch Autokatalyse zu LiF und PF_5 zerfallen. Dies reagiert dann irreversibel mit Wasser zu PF_3O und HF und bei einer Temperatur von 60°C mit dem Karbonatelektrolyten.

Der Festkörperelektrolyt sollte eine Li^+ -Ionen-Leitfähigkeit größer als 10^{-4} S/cm und eine elektronische Leitfähigkeit geringer als 10^{-10} S/cm haben. Außerdem sollte er stabil über den gesamten Arbeitstemperaturbereich, chemisch inert den Elektroden gegenüber, billig und ungiftig sein [6].

Folgende Festkörperelektrolyte werden zurzeit genauer untersucht:

- LISICON $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ mit einer relativ geringen ionischen Leitfähigkeit von 10^{-6} S/cm bei Raumtemperatur.
- NASICON mit einer Struktur von $\text{NaA}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A}^{\text{IV}}=\text{Ge}, \text{Ti}$ und Zr) und einer Li^+ -Ionen-Leitfähigkeit von $3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ bei 25°C .
- Granationenleiter wie $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Ta}, \text{Nb}$) mit einer Lithium-Ionen-Leitfähigkeit von $4 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ bei 25°C .
- Lithium-Lanthan-Titanat $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x(1/3)-2x}\text{TiO}_3$ ($0 < x < 0,16$) mit einer Li^+ -Ionen-Leitfähigkeit von bis zu 10^{-3} S/cm bei Raumtemperatur und $x=0,11$ [7].

1.4.3. LiBH_4 und $\text{LiBH}_4\cdot\text{LiI}$

Auf der Suche nach weiteren Festkörperelektrolyten, die eine gute chemische Stabilität und idealerweise eine bessere Leitfähigkeit als 10^{-3} S/cm haben, ist man auf LiBH_4 , bisher bekannt als Reduktionsmittel, gestoßen [8]. LiBH_4 hat bei Raumtemperatur eine orthorhombische ($Pnma$) Kristallstruktur, lagert sich aber bei einer Erhöhung der Temperatur auf 110°C zu einer hexagonalen Struktur ($P6_3mc$) um [9].

Die Leitfähigkeit von orthorhombischem LiBH_4 ist mit 10^{-5} - 10^{-6} S/cm eher gering, wohingegen die Leitfähigkeit des hexagonalen stark ansteigt auf 10^{-3} S/cm (siehe Abbildung 2).

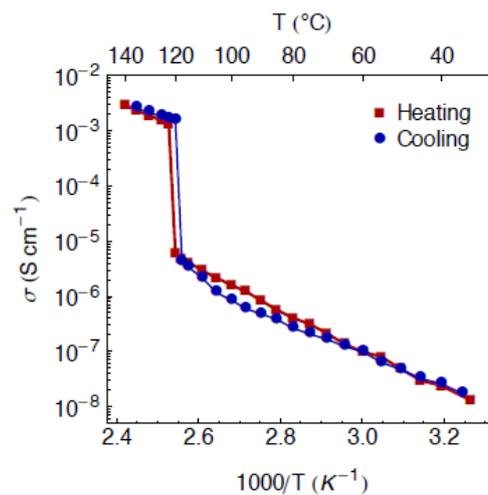


Abbildung 2: Leitfähigkeitsdarstellung von LiBH_4 bei steigender Temperatur [10]

Es wurde außerdem nachgewiesen, dass LiBH_4 bis zu fünf Volt gegen Li/Li^+ elektrochemisch stabil ist. Diese Eigenschaften machen LiBH_4 zu einem vielversprechenden Elektrolyten für Festkörperbatterien bei hohen Temperaturen [10].

Um praktikabel für die Verwendung in Batterien zu sein, sollte der Elektrolyt allerdings auch bei Raumtemperatur eine möglichst gute Ionenleitfähigkeit aufweisen. Deswegen wurde versucht die hexagonale Struktur von LiBH_4 bei Raumtemperatur durch die Beimengung von Lithiumhalogeniden (z.B. LiI , LiCl) zu stabilisieren. Dabei wurde offensichtlich, dass bei der Zugabe von Lithiumiodid diese Hochtemperaturphase bereits bei Raumtemperatur stabilisiert wird und deren Leitfähigkeit zwischen 10^{-4} und 10^{-5} S/cm liegt [11].

2. Luft-Batterien

2.1. Lithium-Luft-Batterien

Da die Ladungsspeicherung in Lithium-Ionen-Batterien auf die Kapazität der positiven Elektrode beschränkt ist, wird versucht diese zu ersetzen. Ein Ansatz ist die Interkalationselektrode durch eine poröse Kohlenstoffelektrode zu ersetzen, in welcher Li^+ vom Elektrolyten und Elektronen reversibel mit O_2 reagieren. Eine schematische Darstellung einer Lithium-Luft-Batterie ist in Abbildung 3 zu sehen.

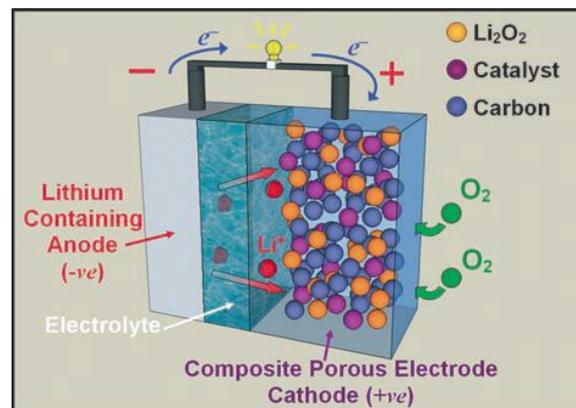


Abbildung 3: Schematische Darstellung einer Lithium-Luft-Batterie [12]

Bei der Entladung reagieren die Li^+ -Ionen und die Elektronen mit O_2 aus der Luft zu Li_2O_2 in den Poren der porösen Kohlenstoffelektrode. Wenn in die Karbonelektrode $\alpha\text{-MnO}_2$ Nanodrähte eingebaut werden, kann eine Kapazität von 505 mAh/g erreicht werden [12]. Allerdings entsteht auch das $\text{O}_2^{\cdot-}$ -Radikalanion, welches die meisten gängigen Elektrolyten zersetzen würde. Deshalb ist die Suche nach geeigneten Elektrolyten die größte Herausforderung bei der Herstellung von Lithium-Luft-Batterien [13].

2.2. Natrium-Luft-Batterien

Aufgrund der oben genannten Probleme von Lithium-Luft-Batterien und der größeren Natriumquellen in der Erdkruste (2,3%) und in den Ozeanen (1,1 %) sind Natrium-Luft-Batterien eine potentielle Alternative. Bei Natrium-Luft-Zellen ist das Hauptabbauprodukt Na_2O_2 oder NaO_2 mit Na_2O_2 [14]. Um die Natrium-Luft-Batterie weiterentwickeln zu können, ist es wichtig die Eigenschaften des Hauptabbauprodukts zu kennen. Es wurde dabei bereits festgestellt, dass nanokristallines Na_2O_2 bei Raumtemperatur eine Leitfähigkeit von 10^{-13} S/cm hat, was es zu einem schlechten elektrischen Leiter macht [14]. Die elektronische Leitfähigkeit wurde theoretisch mit 10^{-22} S/cm [15] und mit $5 \cdot 10^{-20}$ S/cm [16] berechnet. In Abbildung 4 ist die Kristallstruktur von Na_2O_2 dargestellt.

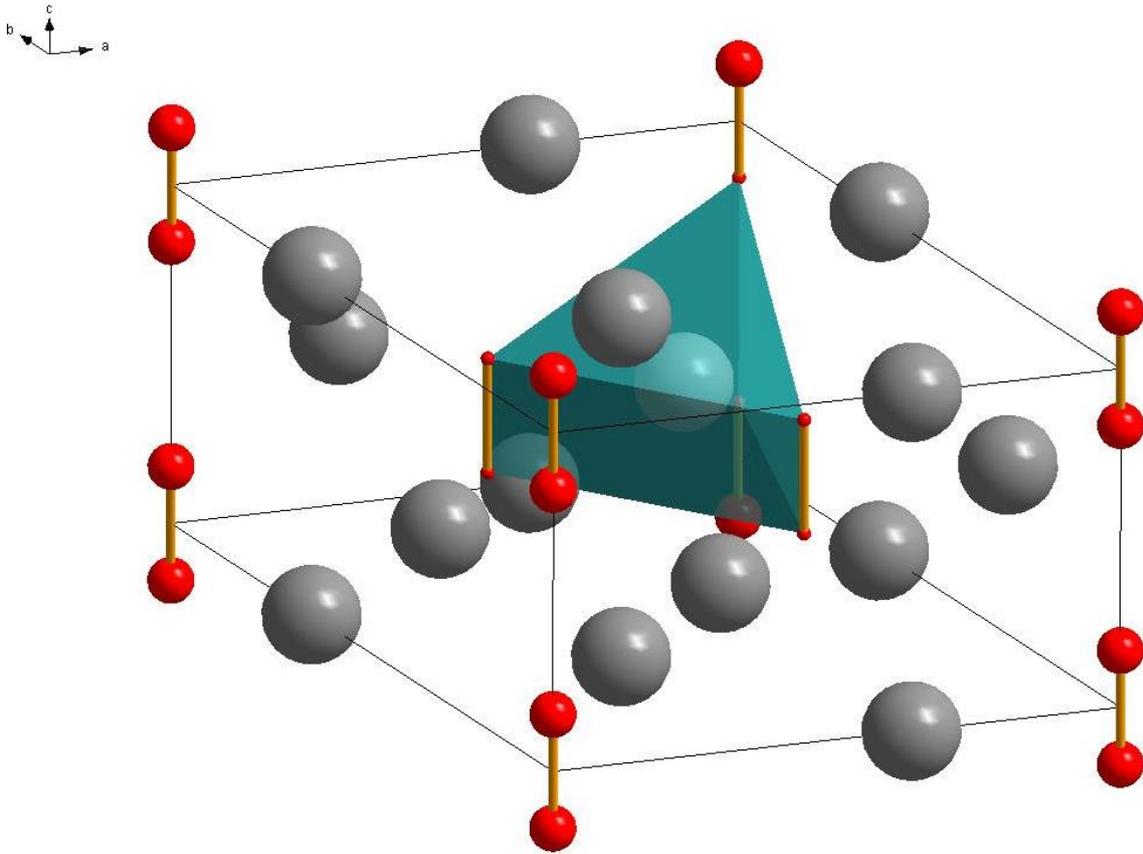


Abbildung 4: Kristallstruktur von Na_2O_2 . Die roten Kugeln stehen für Sauerstoffatome, die grauen für Natriumatome.

Die Kristallstruktur von Na_2O_2 ist eine hexagonale Raumgruppe $P62m$. Die O_2^{2-} -Ionen sind entlang der c-Achse an den Ecken angeordnet. Die Na^+ -Ionen liegen zwischen ihnen.

3. Messmethoden

In diesem Abschnitt werden die in der Arbeit verwendeten Messmethoden genauer beschrieben. Einerseits handelt es sich dabei um Methoden zur Strukturaufklärung: Röntgendiffraktometrie (XRD) und Rasterelektronenmikroskopie (SEM). Andererseits werden Messmethoden zur elektrochemischen Charakterisierung beschrieben: Cyclovoltammetrie (CV), Galvanostatisches Zyklieren mit Potentiallimitierung (GCPL) und Elektrochemische Impedanzspektroskopie.

3.1. Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktometrie (XRD) basiert auf konstruktiver Interferenz von monochromatischen Röntgenstrahlen mit einer kristallinen Probe. Die Röntgenstrahlen werden in einer Kathodenstrahlröhre erzeugt und so gefiltert, dass nur monochromatische Strahlung durchdringt und gebündelt auf die Probe gerichtet wird. Die Interaktion der einfallenden Strahlung mit der Probe erzeugt eine konstruktive Interferenz, wenn das Bragg'sche Gesetz befolgt wird:

$$n\lambda = 2d * \sin \theta \quad \text{Glg. 1}$$

Dieses Gesetz verbindet die Wellenlänge (λ) der elektromagnetischen Strahlung mit dem Beugungswinkel (θ) und dem Gitterabstand (d) der kristallinen Probe. Das charakteristische Diffraktionsspektrum, welches dabei erzeugt wird, ergibt einen einzigartigen Fingerabdruck von den in der Probe enthaltenen Kristallen [17]. Diese können in Datenbanken, wie der „Inorganic Crystal Structure Database“ (ICSD) oder der „Cambridge Crystallographic Data Center“ (CCDC), mit bereits aufgenommenen Spektren verglichen werden. Als Beispiel ist in Abbildung 5 ein XRD-Spektrum dargestellt. In diesem wird nanostrukturiertes LTO als durchgehende Linie dargestellt. Die unterbrochene Linie zeigt nanostrukturiertes LTO, welches zuerst für eine Stunde bei 400°C und danach für eine Stunde bei 700°C getrocknet wurde [18].

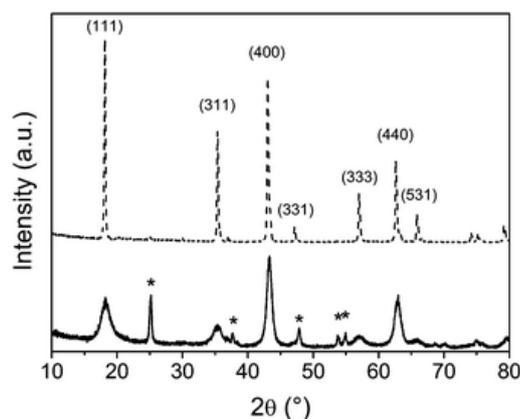


Abbildung 5: XRD-Spektrum von synthetisiertem LTO [18]

3.2. Rasterelektronenmikroskop

Bei einem Rasterelektronenmikroskop (scanning electron microscope, SEM) wird ein fokussierter Strahl von Primärelektronen benutzt, um Signale an der Oberfläche einer Probe zu erzeugen. Mit den Signalen, die über die Interaktionen der Elektronen mit der Probe erzeugt werden, können verschiedene Informationen zur Morphologie, über die chemische Zusammensetzung und über die kristalline Struktur gewonnen werden. Die Daten werden von einer zuvor ausgewählten Fläche gesammelt und als zweidimensionales Bild dargestellt. Mit konventionellen SEM-Techniken können Flächen in einer Größe von einem Zentimeter bis zu fünf Mikrometern dargestellt werden, wobei 20- bis 30000-fache Vergrößerungen verwendet werden können.

Beschleunigte Elektronen, welche meist in einer Glühkathode erzeugt werden, tragen eine große Menge an kinetischer Energie mit sich. Diese werden, wenn sie auf die Oberfläche der Probe treffen, gebremst und schlagen dabei verschiedene Arten von Elektronen aus der Oberfläche. Diese Arten umfassen Sekundärelektronen (diese produzieren die SEM-Bilder), rückgestreute Elektronen („backscattered electrons“), abgelenkte rückgestreute Elektronen (diese werden bei der Röntgendiffraktometrie verwendet, siehe Kapitel 3.1) und Photonen (charakteristische Röntgenstrahlen, welche für eine Elementaranalyse verwendet werden können). Außerdem können noch sichtbares Licht und Hitze emittiert werden. Sekundärelektronen und rückgestrahlte Elektronen werden meist für die Bilddarstellung benutzt. Der Elektronenstrahl wird dabei zeilenweise (in einem Raster) über das Objekt geführt. Die zurückgestrahlten Elektronen werden von einem Detektor eingefangen, danach wird das Signal verstärkt und zur Darstellung an einen Computer weitergeleitet [19].

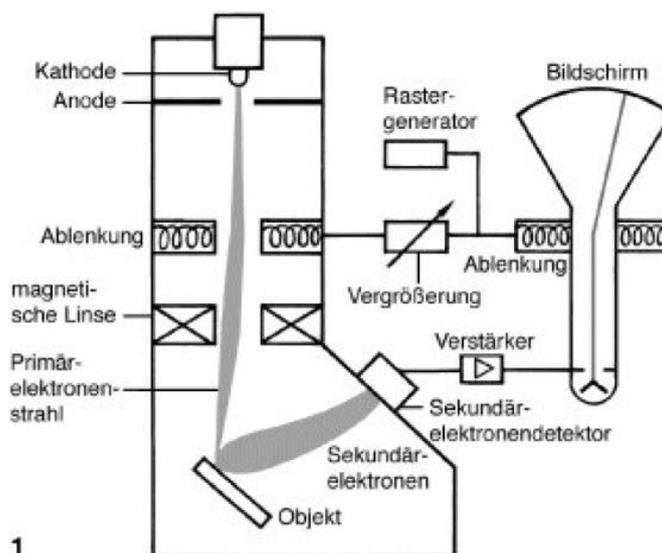


Abbildung 6: Darstellung eines Rasterelektronenmikroskops [20]

3.3. Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie (CV) ist eine Potentialänderungsmethode. Bei ihr wird der Stromverlauf aufgezeichnet, abhängig von einer vorher festgelegten Spannung. Das Startpotential E_1 und das Endpotential E_2 werden so festgelegt, dass dort weder Oxidationen noch Reduktionen erwartet werden. In der Cyclovoltammetrie (Abbildung 7) wird bei Erlangen des Endpotentials ein abfallendes Potential angelegt. Dies wird so lange ausgeführt bis das Anfangspotential wieder erreicht wird. Die Messung von Anfangspotential bis zum Endpotential und zurück wird als ein Zyklus in einem CV dargestellt, wobei das Potential auf der Abszisse und die Stromstärke auf der Ordinate aufgetragen werden. Meist werden mehrere Zyklen aufgenommen, um beobachten zu können, ob sich die Elektrodenprozesse in der Probe ändern [5].

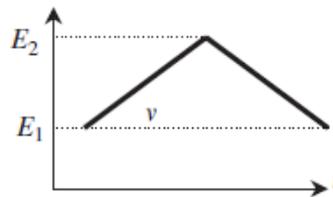


Abbildung 7: Potentialverlauf in der Cyclovoltammetrie. E_1 bezeichnet das Anfangspotential, E_2 das Endpotential. v beschreibt die Scanrate [5].

Voltammetrische Methoden produzieren Stromstärke-/Stromspannungskurven, welche charakteristisch für Reaktionsmechanismen in der Probe sind. Ist in der Lösung ein elektrochemisch aktiver Stoff vorhanden, liefert dieser Oxidations- und Reduktionspeaks. Diese Peaks entstehen durch die Oxidation bzw. Reduktion des Stoffes bei einem charakteristischen Potential. Cyclovoltammetrie ist meist die Erstanalysemethode für elektrochemische Systeme. Gründe dafür sind die relativ kurze Analysedauer und die Tatsache, dass die Parameter der Messung leicht geändert werden können. Aus der Cyclovoltammetrie lassen sich auch quantitative Informationen, wie zum Beispiel die Kapazität eines Oxidationspeaks, gewinnen.

Die Dauer des Experiments wird durch die Potentialscanrate (v) bestimmt. v wird typischerweise in mV/s angegeben. Je größer dieser Wert ist, desto schneller läuft die Messung ab. Allerdings werden genauere Ergebnisse meist mit einer langsameren Scanrate erzielt, da bei einem zu großem v -Wert die Stoffe in der Probe weniger Zeit haben sich auf das neue Potential einzustellen. Dies kann dazu führen, dass Oxidations- oder Reduktionspeaks übersprungen werden oder dass zwei Oxidationspeaks miteinander verwachsen.

Ein Beispiel eines typischen Cyclovoltammogramms ist in Abbildung 8 zu sehen [5].

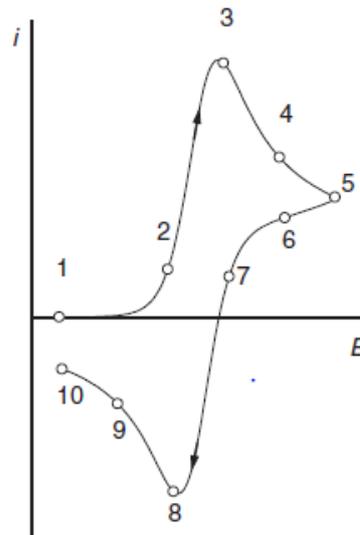


Abbildung 8: Cyclovoltammogramm [5]

In Abbildung 8 bezeichnet Punkt 1 den Start der Messung. Bei Punkt 2 wird eine Spezies in der Probe oxidiert und bei Punkt 3 wird der Oxidationspeak erreicht. Der fünfte Punkt bezeichnet das Endpotential. Ab Punkt 6 fällt die Stromstärke sehr schnell ab, da die zuvor oxidierte Spezies reduziert wird und der Reduktionspeak findet seinen Höhepunkt bei Punkt 8. Bei den Punkten 9 bis 10 stellt sich wieder ein Gleichgewicht zwischen oxidierten und reduzierter Spezies ein und die Stromstärke geht gegen 0. Sind die Oxidations- und Reduktionsprozesse reversibel, ist das Cyclovoltammogramm annähernd symmetrisch, fehlt hingegen zum Beispiel der Reduktionspeak, ist die Oxidation irreversibel [21].

3.4. Galvanostatisches Zyklisieren mit Potentiallimitierung

Bei der Chronopotentiometrie wird ein Strom angelegt und es wird die Potentialänderung über der Zeit gemessen. Das Potential verändert dabei seinen Wert um den Stromfluss zu unterstützen [5]. Eine modifizierte Version der Chronopotentiometrie ist das GCPL, welches für Batterietests verwendet wird. Der Unterschied zwischen den beiden Methoden besteht darin, dass bei GCPL das Potential limitiert wird. Das bedeutet, dass bei Erreichen des zuvor festgelegten Potentials die Messung gestoppt bzw. die Messrichtung geändert wird. Die Potentiallimitierung dient der Vermeidung von ungewollten Redoxreaktionen bei höheren Potentialen sowie der Reaktionen des Elektrolyten mit der elektroaktiven Spezies. Einmal Laden und Entladen der Zelle wird dabei als Zyklus bezeichnet. Mittels GCPL lassen sich die Langlebigkeit und die Lade- und Entladekapazitäten der Batterie bestimmen, indem die Zelle über einen längeren Zeitraum zyklisiert wird. Aus den Kapazitäten kann die Coulombeffizienz bestimmt werden. Die Coulombeffizienz, welche in Prozent angegeben wird, kann mit folgender Formel berechnet werden:

$$\eta = \frac{Q_{Ex}}{Q_{In}} * 100 \quad \text{Glg. 2}$$

Q_{De} steht für die spezifische Kapazität der De-Insertion von Lithium aus der Elektrode, angegeben in mAh/g, Q_{In} für die spezifische Kapazität der Insertion. Die Coulomb'sche Effizienz zeigt, wie effektiv die De-Insertion von Lithium im Vergleich zu der Insertion von Lithium war. Sie sagt somit aus, ob das gesamte eingelagerte Lithium auch wieder aus der Elektrode ausgelagert wurde. Idealerweise sollte die Effizienz bei 100% sein.

3.5. Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Mithilfe der Impedanzspektroskopie kann der Widerstand von Festkörperelektrolyten bestimmt werden. Wenn an einer Grenzfläche eine Polarisation stattfindet, verringert diese die elektrische Leitfähigkeit des Systems. Grenzflächen entstehen dort, wo zwei verschiedene Teile der Zelle aufeinandertreffen, zum Beispiel bei der Grenzfläche des Elektrolyten und der Elektrode. Wird die angelegte Spannung reversiert, ändert sich die Polarisation der Grenzfläche nach einer bestimmten Zeit, die einzigartig für jede Grenzfläche ist. Die Impedanzspektroskopie nützt dies aus, indem ein Wechselstromsignal an die Zelle angelegt und die Antwort der Zelle gemessen wird. Somit können Informationen über verschiedene Grenzflächen gewonnen werden, wenn diese über einen großen Frequenzbereich gemessen werden [10].

Die Impedanz Z ist hierbei ähnlich dem Widerstand R . Dieser ist bei Gleichstrom als $R=U/I$ definiert, wohingegen Z als das Verhältnis von Spannung zu Stromstärke bei einem Wechselstrom festgelegt ist.

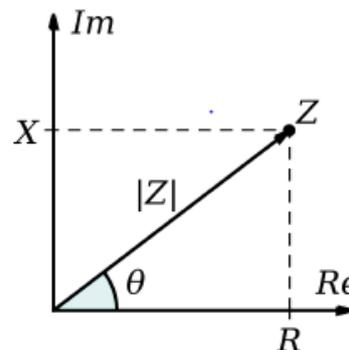


Abbildung 9: Die Impedanz Z geplottet als planarer Vektor [10].

Aus Abbildung 9 ist zu entnehmen, dass die Impedanz als komplexe Zahl geschrieben werden kann. Der reelle Part steht für den Widerstand und der imaginäre Part, genannt Reaktanz, für die Phasendifferenz. Dies lässt sich in folgender Formel für die Impedanz zusammenfassen, wobei i für die imaginäre Einheit steht [22]:

$$Z = R + iX = |Z|e^{i\theta} \quad \text{Glg. 3}$$

Die Koordinaten errechnen sich aus folgenden Werten:

$$\text{Re}(Z) \equiv R \equiv Z' = |Z| \cos \theta \quad \text{Glg. 4}$$

$$\operatorname{Im}(Z) \equiv X \equiv Z'' = |Z| \sin \theta \quad \text{Glg. 5}$$

Der Phasenwinkel und der Betrag sind folgendermaßen definiert:

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad \text{Glg. 6}$$

$$\theta = \arctan\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad \text{Glg. 7}$$

Impedanzmessungen können auf zwei Arten durchgeführt werden, potentiostatisch oder galvanostatisch. Wird eine Spannung U angelegt und die Phasenverschiebung der Stromstärke I gemessen, wird dies potentiostatische Impedanzspektroskopie genannt. In dieser Arbeit wird diese Methode, PEIS (potentiostatische elektrochemische Impedanzspektroskopie) genutzt.

Bei den potentiostatischen Messungen wird eine Wechselstromspannung angelegt:

$$u(t) = U \sin(\omega t) \quad \text{Glg. 8}$$

U steht für die Größe der Spannung und ω für die Winkelfrequenz des AC-Signals. Die resultierende Stromstärke ist:

$$i(t) = I \sin(\omega t + \phi) \quad \text{Glg. 9}$$

Wobei ϕ als die Phasenverschiebung zwischen dem Eingangs- und Ausgangssignal festgelegt ist. Die Impedanz ist, gleich wie der Widerstand R , definiert als das Verhältnis von Spannung zu Stromstärke:

$$Z = \frac{u(t)}{i(t)} = \frac{U \sin(\omega t)}{I \sin(\omega t + \phi)} \quad \text{Glg. 10}$$

Wenn ein großer Frequenzbereich ω gemessen wird, entsteht ein Impedanzspektrum. Eine Darstellungsform von Impedanzspektren ist das Nyquist-Diagramm. In diesem wird auf der Ordinate $Z'' = \operatorname{Im}(Z)$ und auf der Abszisse $Z' = \operatorname{Re}(Z)$ aufgetragen. Jeder einzelne Punkt auf dem Diagramm entspricht einer Frequenz (siehe Abbildung 10) [22].

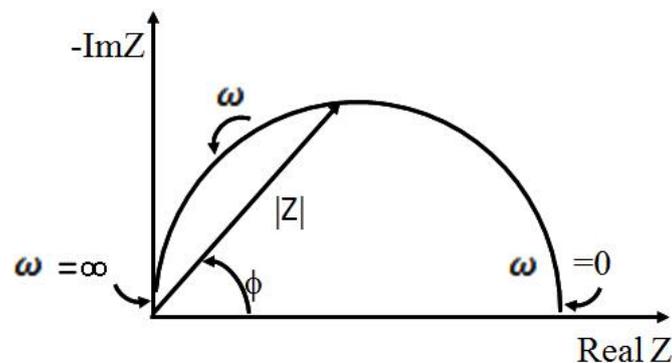


Abbildung 10: Nyquist-Plot: Auf der Y-Achse wird Z'' aufgetragen, auf der X-Achse Z' [23].

4. Experimenteller Teil

4.1. Strukturanalyse und Bestimmung der elektronischen Leitfähigkeit von Na_2O_2

Sodium Peroxid (Sigma Aldrich 97% rein; Lot: MKBR8281V; CAS: 223417-100 g) wurde in einem Mörser eine halbe Stunde lang zermahlen ($(\text{Na}_2\text{O}_2)_{\text{Micro}}$). Dieses Pulver wurde danach in einer Kugelmühle (*Fritsch Pulverisette 7*) mit 180 ZrO_2 -Kugeln bei 500 rpm (10 min mahlen, 10 min Pause) für eine weitere Stunde zerkleinert ($(\text{Na}_2\text{O}_2)_{\text{Nano}}$).

Bei Kontakt mit Luft bildet sich an der Oberfläche von Na_2O_2 NaOH, welches weiteres Wasser aus der Luft anzieht. Es erfolgt dabei eine Farbänderung der Probe. Daher wurden alle Proben mit Na_2O_2 unter Luftabschluss gehandhabt.

Tabletten von $(\text{Na}_2\text{O}_2)_{\text{Nano}}$ wurden mit einem Durchmesser von 10 mm gepresst, dabei wurden sie einer uniaxialen Kraft von 15 kN für drei Minuten ausgesetzt. Anschließend wurden die Tabletten mit einer Schichtdicke von 80-90 nm mit Gold bedampft (*SQM-160*).

Für die Bestimmung der elektronischen Leitfähigkeit wurde eine Tablette in einer Swagelokzelle (Abbildung 11 und Abbildung 12) verbaut. Bei konstanter Spannung wurde die Stromstärke mittels eines Potentiostaten (*Parstat MC*, Software: *Versa Studio*) bei Raumtemperatur (25 °C) mit folgenden Einstellungen vermessen:

Tabelle 2: Einstellungen für die Messungen der elektronischen Leitfähigkeit von Na_2O_2

Spannung (V)	0,5
Current Range	Auto
Electrometer Mode	Single Ended
E Filter (Hz)	1
I Filter (Hz)	1
iR Compensation	Disabled



Abbildung 11: Foto einer geschlossenen Swagelokzelle



Abbildung 12: Foto einer offenen Swagelokzelle

Vor jeder Messung wurde das Gerät neu kalibriert. Es wurde außerdem während der Messungen darauf geachtet die Swagelokzelle in einem Faraday-Käfig zu lagern (siehe Abbildung 13). Ohne den Faradaykäfig würden bereits Schwankungen der Messergebnisse durch das elektromagnetische Feld des Lichts auftreten, da die erwartete elektronische Leitfähigkeit sehr gering ist.

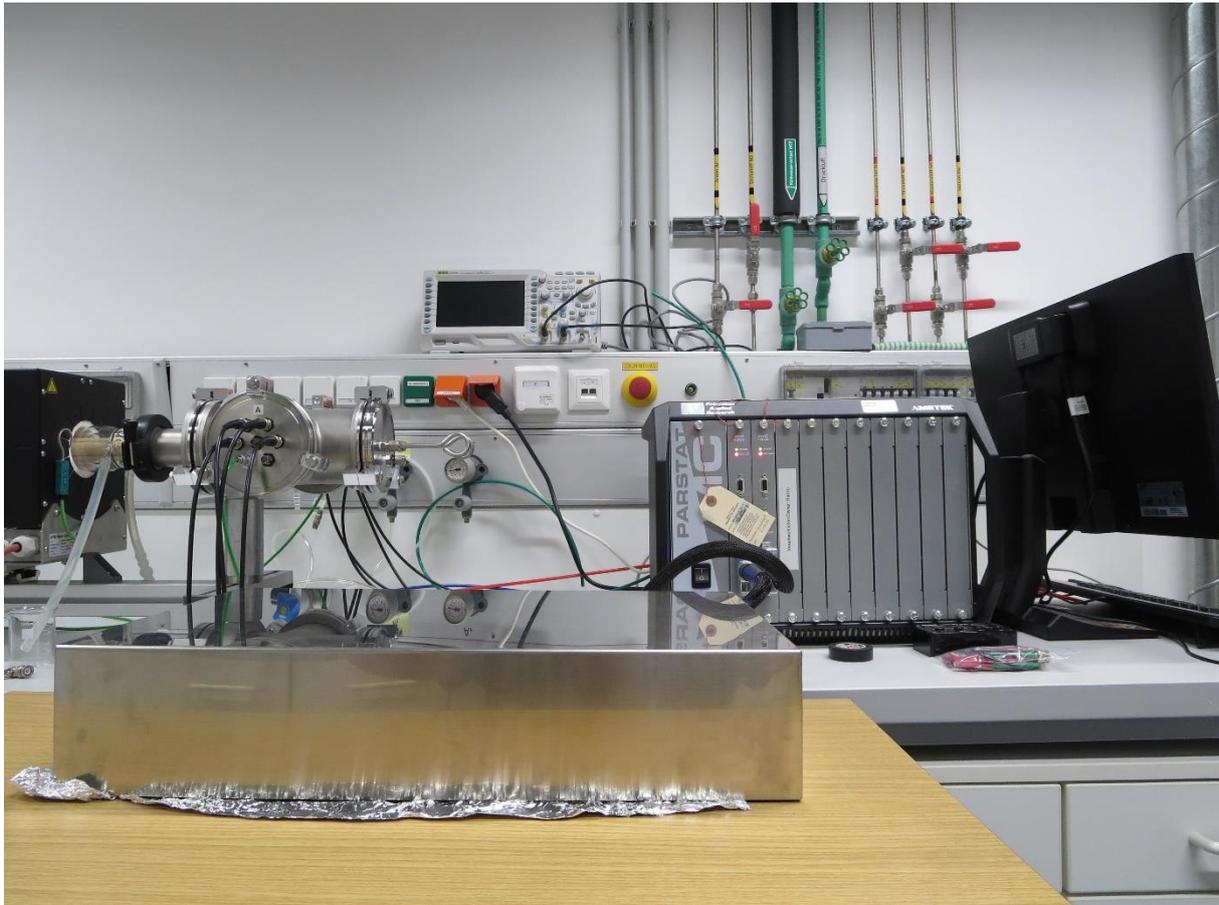


Abbildung 13: Aufbau der Messung der elektronischen Leitfähigkeit von Na_2O_2 . Rechts im Hintergrund ist der Parstat MC, links im Vordergrund der Faraday-Käfig, in dem die Swagelokzelle während der Messung gelagert wurde.

Von $(\text{Na}_2\text{O}_2)_{\text{Nano}}$ wurde ein Röntgendiffraktogramm (XRD) zur Bestimmung der Phasenreinheit aufgenommen.

Um Informationen über die Oberflächenstruktur des $(\text{Na}_2\text{O}_2)_{\text{Mikro}}$ und des $(\text{Na}_2\text{O}_2)_{\text{Nano}}$ zu gewinnen wurden Aufnahmen an einem *INCAx act* Rasterelektronenmikroskop gemacht. Hierfür wurde die Software *Vega3 Tescan* verwendet.

Es wurde ein ^{23}Na -NMR sowohl von $(\text{Na}_2\text{O}_2)_{\text{Mikro}}$ als auch von $(\text{Na}_2\text{O}_2)_{\text{Nano}}$ am *Bruker Avance III 500* Spektrometer mit *11 Tesla Kryomagneten* bei einer Resonanzfrequenz von 132,2 MHz aufgenommen.

4.2. Untersuchung von $\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ als Festkörperelektrolyt

Zur Bestimmung der Eigenschaften von $\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ als Festkörperelektrolyt wurden verschiedene Halbzellen-Tests in Swagelokzellen durchgeführt. Die Herstellung von $\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ erfolgte mittels Kugelmahlen in einer *Fritsch Pulverisette 7*. Dazu wurde LiBH_4 (Alfa Aesar 95% rein; Lot: N20B014; CAS: 16949-15-8) in einem molaren Verhältnis von 3:1 mit LiI (Alfa Aesar, ultra dry, 99,999%; Lot: U24B018; CAS: 10377-51-2) und mit 180 ZrO_2 -Kugeln bei

600 Umdrehungen (15 min Mahldauer; 15 min Pause; Reverse) für 10 bzw. 1 h Mahldauer gemahlen.

Als Leitadditiv wurde Super C65 von TimCal verwendet, welches zuvor bei 250°C über Nacht in einem BÜCHI Glasofen B-585 unter Vakuum getrocknet wurde.

Titanium Dioxide (Rutil; Nanopowder; 98% rein; Lot: 5480-080507; CAS: 13463-67-7) wurde bei 300°C über Nacht in Vakuum getrocknet.

LiBH_4 zersetzt sich bei Kontakt mit Luftfeuchtigkeit zu LiBO_2 und Wasserstoff, weshalb alle Arbeiten unter Argon-Atmosphäre (O_2 und H_2O -Gehalt kleiner als 1 ppm) durchgeführt wurden.

Kupfer (STS Olin Brass; Alloy: Cu 110; MO#: 32550-01; PO#: P0096Z21), welches als Stromableiter dient, wurde ebenfalls bei 60°C getrocknet.

Als Anode wurde metallisches Lithium (Sigma Aldrich; Lithium; LOT#: SHBB9142V; Cas: 265985-100G) verwendet. Dieses wurde mit einem Durchmesser von 0,8 cm ausgestochen. Vor Verwendung in den Zellen wurden etwaige Oberflächenfilme des Lithiums entfernt.

Die Tabletten wurden mit einem Durchmesser von 0,8 cm hergestellt. Zuerst wurde $\text{LiBH}_4\cdot\text{LiI}$ mit 0,3 t für 3 min gepresst. Darauf wurde die Arbeitselektrode händisch mit dem Stempel der Presse flachgedrückt und ein Cu-Plättchen daraufgelegt, das mit 0,5 t für 3 min festgepresst wurde. Auf die andere Seite des Elektrolyten wurden ein Li-Plättchen und ein Cu-Plättchen gelegt und nur mit wenig Kraft auf den Elektrolyten gepresst (wird zu viel Kraft aufgewendet, verteilt sich das Lithium über den Tablettenrand, was bei der Vermessung der Tabletten zu einem Kurzschluss führen könnte).

Vor dem Starten der Messung wurde immer ein OCV-Schritt mit einer Dauer von 30 min durchgeführt, um der Probe zu erlauben sich an die gewünschte Temperatur anzupassen.

Der Potentialbereich für alle Messungen von Cyclovoltammogrammen und allen GCPLs war zwischen 1 und 2 V. Die Ausnahme war das Cyclovoltammogramm gegen eine blockierende Elektrode, wo auch gegen höhere Potentiale (gegen Li/Li^+) gemessen wurde.

Die verwendete Software an den Biologic-Geräten war *EC-Lab V10.44*.

4.2.1. Chronopotentiometrie (CP) einer symmetrischen Zelle

Um die Zyklenbeständigkeit und die Leitfähigkeit von $\text{LiBH}_4\cdot\text{LiI}$ zu bestimmen, wurde eine symmetrische Tablette mit $\text{Cu}|\text{Li}|\text{LiBH}_4\cdot\text{LiI}$ (10 h gemahlen; 25,29 mg) $|\text{Li}|\text{Cu}$ gepresst. Sie wurde bei 90°C vermessen. Dabei wurden folgende Einstellungen verwendet:

Tabelle 3: Einstellungen der chronopotentiometrischen Messung

Stromstärke [μA]	-100	0	100	0	-500	0	500	0
Haltedauer [h]	5	0,5	5	0,5	5	0,5	5	0,5

4.2.2. CV von $\text{LiBH}_4\cdot\text{LiI}$ gegen eine blockierende Elektrode

Um die Stabilität von $\text{LiBH}_4\cdot\text{LiI}$ gegen metallisches Lithium zu testen wurde ein Cyclovoltammogramm gegen eine blockierende Elektrode, im konkreten Fall Stahl, aufgenommen. Dazu wurden auf 29,48 mg $\text{LiBH}_4\cdot\text{LiI}$ (10 h gemahlen) ein Li-Plättchen und ein Cu-Plättchen gepresst und diese Tablette in eine Swagelokzelle verbaut. Das CV wurde bei 90°C am *Biologic MPG-2* gemessen. Der Potentialbereich der Messung war 1-5 V.

Folgende Einstellungen wurden für das CV verwendet:

Tabelle 4: Einstellungen für das CV von $\text{LiBH}_4\cdot\text{LiI}$ gegen eine blockierende Elektrode

Zyklus	1, 2, 3	4, 5, 6	7, 8, 9	10, 11, 12
E1 [V]	1	1	1	1
E2 [V]	2	3	4	5
dE/dt [mV/s]	0,05	0,05	0,05	0,05

4.2.3. CV und GCPL mit nanokristallinen LTO

Für diese Versuche wurde LTO von Sigma Aldrich verwendet, welches (von Dr. Harald Brandstätter) bei 400 rpm mit 180 ZrO_2 -Kugeln (5 min mahlen; 5 min Pause; Reverse ein) für 5 h gemahlen wurde. Das LTO wurde mit $\text{LiBH}_4\cdot\text{LiI}$ (10 h gemahlen) und Super C65 mit einem Gewichtsverhältnis von (LTO/ $\text{LiBH}_4\cdot\text{LiI}$ /C65) 38:58:4 in einem Mörser vermischt. Dieses Gemisch wurde als Arbeitselektrode (AE1) verwendet.

Tablette 1 wurde mit 25,84 mg AE1 und 25,28 mg $\text{LiBH}_4\cdot\text{LiI}$ gepresst. Die fertige Tablette wurde in eine Swagelokzelle verbaut und bei 90°C am *Biologic MPG-2* gemessen.

In der Tablette 2 wurden 25,55 mg AE1 und 30,33 mg $\text{LiBH}_4\cdot\text{LiI}$ verwendet und ebenfalls bei 90°C am *Biologic MPG-2* vermessen.

Folgende Einstellungen wurden für die Cyclovoltammogramme verwendet:

Tabelle 5: Einstellungen für Cyclovoltammogramme von LTO

Zyklus	1, 2	3, 4	5, 6
E1 [V]	1	1	1
E2 [V]	2	2	2
dE/dt [mV/s]	0,05	0,2	0,5

Bei den GCPL-Messungen wurde zuerst die Zelle entladen, dies entspricht der Lithium-Interkalation in das LTO, und anschließend die Zelle geladen, dies entspricht der Lithium-De-Insertion aus LTO. So wurden 5 verschiedene Zykliserraten (C-Raten) gemessen, wobei mit dem langsamsten C-Faktor (C/20) begonnen wurde. Pro Rate wurden drei Wiederholungen gemessen.

Die benötigte Stromstärke, um einen C-Faktor von 1 zu erreichen, kann mit dem zweiten Faraday'schen Gesetz berechnet werden:

$$I = \frac{m \cdot z \cdot F}{M \cdot t} * C \quad \text{Glg. 11}$$

I..... Stromstärke [A]

m..... Masse des Aktivmaterials [g]

F Faraday-Konstante [C/mol]

z Ladungszahl []

M Molare Masse des Aktivmaterials [g/mol]

t..... 3600 [s]

C..... C-Faktor []

GCPL-Messungen wurden mit folgenden Einstellungen gemessen:

Tabelle 6: Allgemeine Messeinstellungen GCPL

Zyklus	1-4	5-8	9-12	13-16	17-20
C-Faktor	±C/20	±C/10	±C/5	±C/2	±C

4.2.4. GCPL von mikrokristallinen LTO

Die Arbeitselektrode setzte sich aus $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) von Südchemie EXM 1037, welches zuvor bei 250°C über Nacht in einem Büchlofen unter Vakuum getrocknet wurde, $\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ (10 h gemahlen) und Super C65 im Verhältnis von 35:60:5 wt% (Arbeitselektrode 2; AE2) zusammen. Die Tablette wurde mit 25,14 mg AE2 und 30,42 mg $\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ gepresst und am *Biologic-VMP3* bei 90°C vermessen.

4.2.5. PEIS von mikrokristallinen LTO

Unter PEIS wird die Potentiostatische elektrochemische Impedanzspektroskopie verstanden. Die verwendete Arbeitselektrode (AE3) setzte sich aus LTO, $\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ (10 h gemahlen) und Super C65 mit einem Gewichtsverhältnis von 38:58:4 zusammen. Für die Tablette wurden 25,36 mg AE3 und 30,6 mg $\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ eingewogen und bei 90°C vermessen.

Es wurde die Impedanz bei unterschiedlichen Potentialen gemessen, wobei zwischen den einzelnen Impedanz-Messungen GCPL-Schritte durchgeführt wurden um die Veränderung der Impedanz beobachten zu können. Alle PEIS-Messungen wurden zwischen 1 MHz und 1 mHz bei einer Sinus Amplitude (V_a) von 10 mV durchgeführt. Die Messungen wurden an den Endpotentialen des vorhergehenden Messschritts ausgeführt. Dies entsprach entweder 1 V, wenn die Zelle vorher entladen wurde, oder 2 V bei zuvor geladener Zelle.

Die PEIS-Messungen wurden mit folgenden Einstellungen durchgeführt:

Tabelle 7: Einstellungen der PEIS-Messungen

Sequenz	Messung	C-Factor	Startpotential [V]	Endpotential [V]	Wiederholung
1	OCV	-	-	-	0
2	PEIS	-	OCV	OCV	0
3	GCPL	-C/10	OCV	1	0
4	PEIS	-	1	1	0
5	GCPL	$\pm C/10$	1	2	4
6	PEIS	-	2	2	0
7	GCPL	$\pm C/2$	2	2	4
8	PEIS	-	2	2	0
9	GCPL	-C/2	2	1	0
10	PEIS	-	1	1	0
11	GCPL	+C/10	1	2	0

4.2.6. CVA, GCPL und PEIS mit Rutil

Die Arbeitselektrode (AE4) wurde mit Rutil, $\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ (1 h gemahlen) und Super C65 in einem Verhältnis von 20:75:5 wt% gemischt.

Tablette Rutil-1, welche für CVA und GCPL verwendet wurde, wurde mit 15,26 mg AE4 und 30,64 mg $\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ gepresst.

Für die PEIS-Messung wurde Tablette Rutil-2, welche aus 15,40 mg AE4 und 30,02 mg $\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ bestand, verwendet. Beide Tabletten wurden bei 90°C vermessen. Für das Cyclovoltammogramm wurden die Einstellungen aus Tabelle 8 verwendet.

Tabelle 8: Einstellungen für CV von $\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ mit Rutil

Zyklus	1, 2	3, 4	5, 6
E1 [V]	1	1	1
E2 [V]	2	2	2
dE/dt [mV/s]	0,05	0,2	0,5

Die GCPL- und PEIS-Messungen wurden mit denselben Einstellungen durchgeführt wie die Messungen mit LTO.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Na_2O_2

5.1.1. Reinheitsbestimmung von Na_2O_2 mittels XRD

Vor den Messungen zur Bestimmung der Leitfähigkeiten wurde eine Röntgendiffraktogramm (XRD) von nanogemahlenem Na_2O_2 durchgeführt.

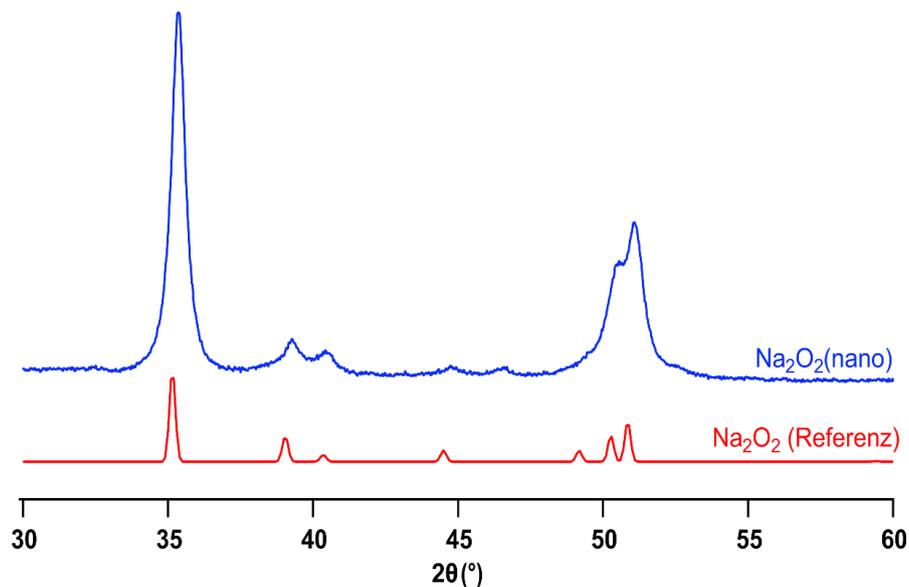


Abbildung 14: XRD von nano-gemahlenem Na_2O_2 im Vergleich mit einer Referenz [24].

Abbildung 14 zeigt ein XRD des nanogemahlenen Natriumperoxids zwischen 2θ -Werten von 30 bis 60° im Vergleich zu einer Referenz. Die Peaks des $(\text{Na}_2\text{O}_2)_{\text{Nano}}$ sind weitestgehend identisch mit denen der Referenz. Eine Abweichung zeigt sich bei 47° , hier besitzt Na_2O seinen größten Peak. Da das Produkt eine Reinheit von 97% aufweist, wird vermutet, dass noch Na_2O vom Syntheseprozess in der Probe vorhanden ist. Ansonsten zeigen sich keine Verunreinigungen im XRD. Eine leichte Verbreiterung der Peaks von $(\text{Na}_2\text{O}_2)_{\text{Nano}}$ ist vorhanden, diese lässt sich auf Veränderungen im Kristallgitter während des Mahlprozesses zurückführen, da breitere Peaks eine kleinere Kristallgröße bedeuten.

5.1.2. Bestimmung der Oberflächenstruktur mittels SEM

Um einen genaueren Einblick in die Oberflächenstruktur der nano- und mikrogemahlten Proben zu gewinnen wurden Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop gemacht.

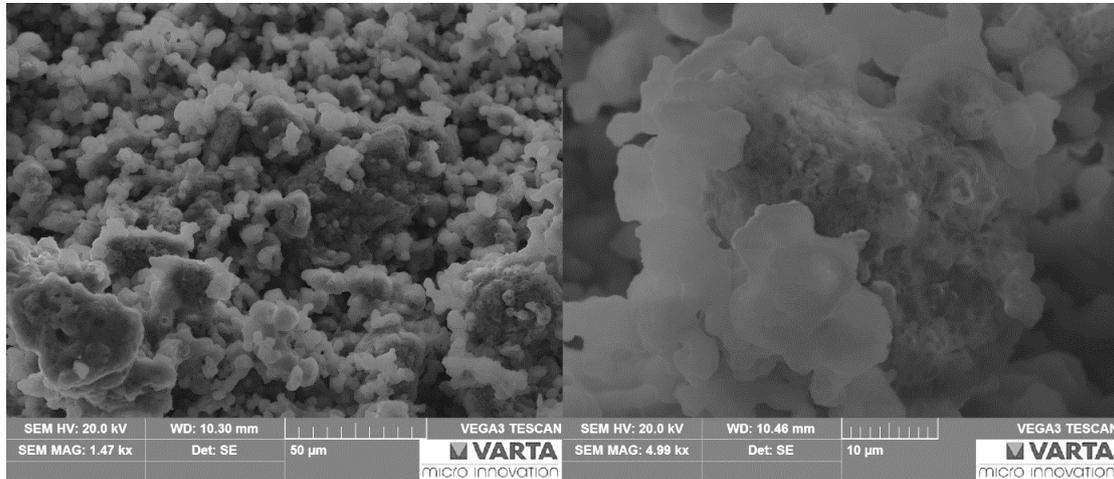


Abbildung 15: SEM-Aufnahmen von $(\text{Na}_2\text{O}_2)_{\text{Mikro}}$ links bei 1470-facher Vergrößerung, rechts bei 4990-facher

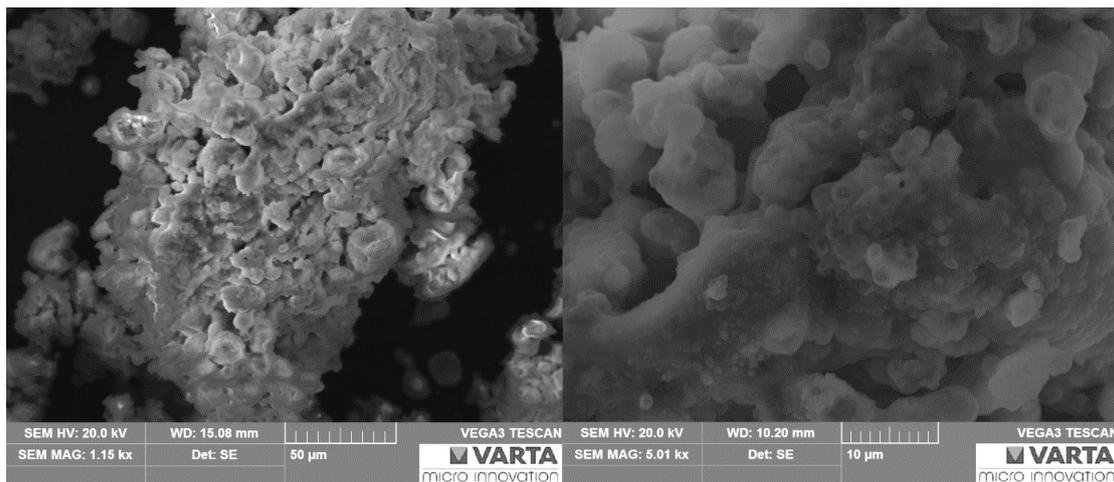


Abbildung 16: SEM-Aufnahmen $(\text{Na}_2\text{O}_2)_{\text{Nano}}$ links bei 1150-facher, rechts bei 5010-facher Vergrößerung

In allen SEM-Aufnahmen ist auf den eigentlichen Partikeln der Na_2O_2 -Proben eine Schichtbildung zu erkennen. Während der Überführung der Proben in das Vakuum des Mikroskops mussten die Proben kurzzeitig der Luftatmosphäre ausgesetzt werden. Bei Kontakt der Probe mit O_2 und H_2O bildete sich NaOH , welches zusätzlich hygroskopisch wirkt. Dies äußerte sich in der Bildung der hellen Schicht auf den SEM-Bildern.

Bei den kleineren Vergrößerungen ist in Abbildung 15 und Abbildung 16 kein Unterschied der nano- und mikrogemahlten Probe zu erkennen. Erst bei einer Vergrößerung von 5000 lässt sich ein Unterschied in der Korngröße des Na_2O_2 feststellen. Diese ist, wie in Abbildung 15 rechts und Abbildung 16 rechts zu sehen, bei $(\text{Na}_2\text{O}_2)_{\text{Mikro}}$ in etwa $20\ \mu\text{m}$ und bei $(\text{Na}_2\text{O}_2)_{\text{Nano}}$ in etwa $10\ \mu\text{m}$ groß.

5.1.3. NMR

Die T1-Relaxationszeit von $(\text{Na}_2\text{O}_2)_{\text{Nano}}$ beträgt 1,73 Sekunden während die von $(\text{Na}_2\text{O}_2)_{\text{Mikro}}$ 13,22 Sekunden beträgt. Die Nanoprobe hat, wahrscheinlich aufgrund der Korngrenzen zwischen den amorphen und den kristallinen Anteilen, die während des Mahlens entstehen, eine viel schnellere Relaxationszeit als die Mikroprobe.

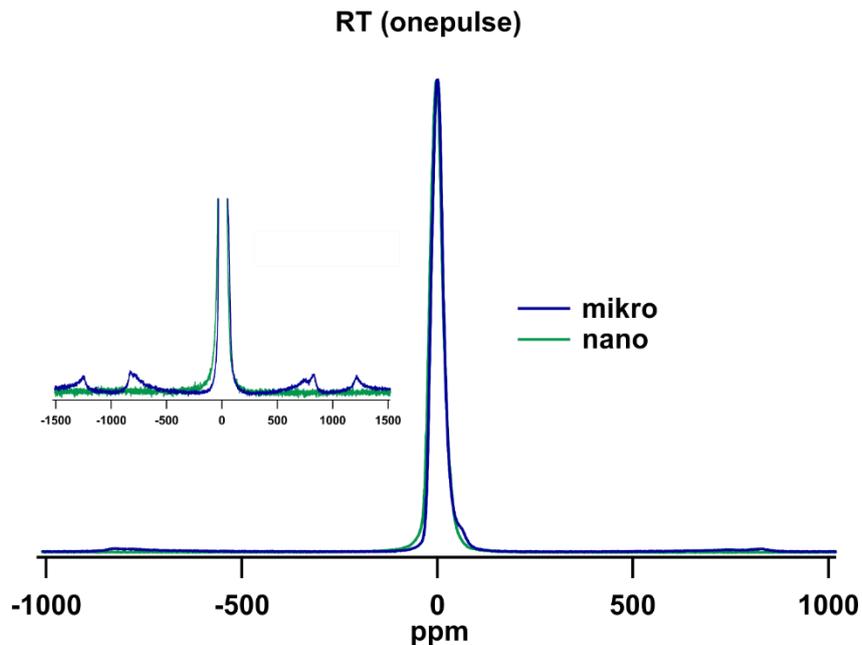


Abbildung 17: Onepulse-Messung von mikro- und nanogemahlenem Na_2O_2

In der Onepulse-Messung zeigen sich bei $(\text{Na}_2\text{O}_2)_{\text{Mikro}}$ Quadrupolsatelliten, die bei $(\text{Na}_2\text{O}_2)_{\text{Nano}}$ fehlen (siehe Abbildung 17). Diese Satelliten sind nur beim kristallinen Anteil der Probe erkennbar, welcher bei längerem Mahlen, wie es bei der Nanoprobe der Fall war, abnimmt. Gleichzeitig dazu nimmt der amorphe Anteil in der Probe zu.

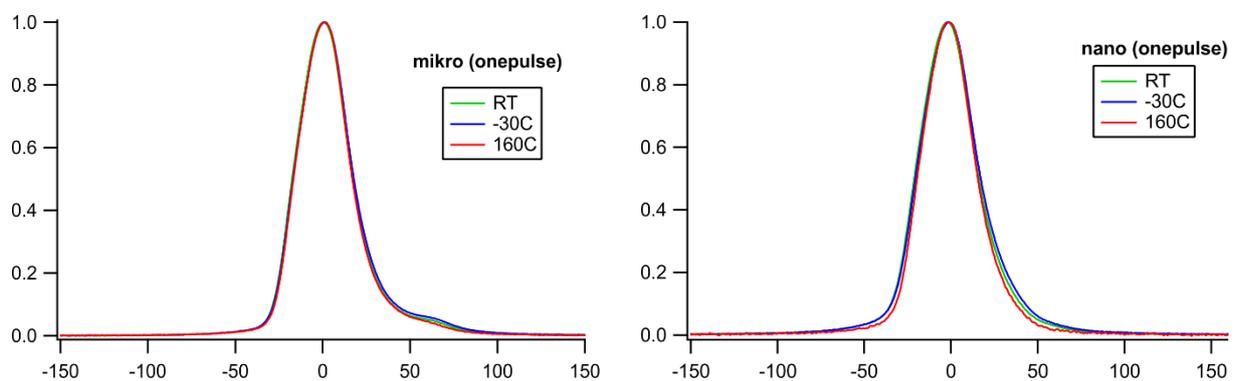


Abbildung 18: Onepuls-Messungen bei -30°C , RT und 160°C

Wie in Abbildung 18 zu sehen, verändert sich die Breite der Linienspektren mit steigender Temperatur nicht, was bedeutet, dass die sehr geringe Na-Diffusionsgeschwindigkeit bei steigender Temperatur nicht zunimmt.

5.1.4. Bestimmung der elektronischen Leitfähigkeit

Die ionische Leitfähigkeit von nanokristallinem Na_2O_2 wurde bereits untersucht und beträgt bei 100°C $5,5 \cdot 10^{-10} \text{ S/cm}$ und bei 20°C 10^{-13} S/cm [14]. Die elektronische Leitfähigkeit wurde theoretisch mit $5 \cdot 10^{-20} \text{ S/cm}$ [16] und 10^{-22} S/cm [17] berechnet. Um diese Werte praktisch zu überprüfen wurden nanokristalline Na_2O_2 -Plättchen mit Gold bedampft und am *Parstat MC* (Software: *Versa Studio*) bei 25°C vermessen. Dabei wurde eine konstante Spannung von $0,5 \text{ V}$ angelegt und die Stromstärke gemessen. Ziel der Messung war es ein Plateau auf der y-Achse zu erreichen, weshalb so lange gemessen wurde, bis die Stromstärke konstant wurde. Der Stromstärkenwert des Plateaus kann verwendet werden um die elektronische Leitfähigkeit mit folgender Formel zu berechnen:

$$\sigma_{Ele} = \frac{I}{U} * \frac{d}{r^2 * \pi} \quad \text{Glg. 12}$$

σ_{Ele} Elektronische Leitfähigkeit [S/m]

I..... Gemessene Stromstärke [A]

U Angelegte Spannung [V]

d..... Dicke der Tablette [m]

r Radius der Tablette [m]

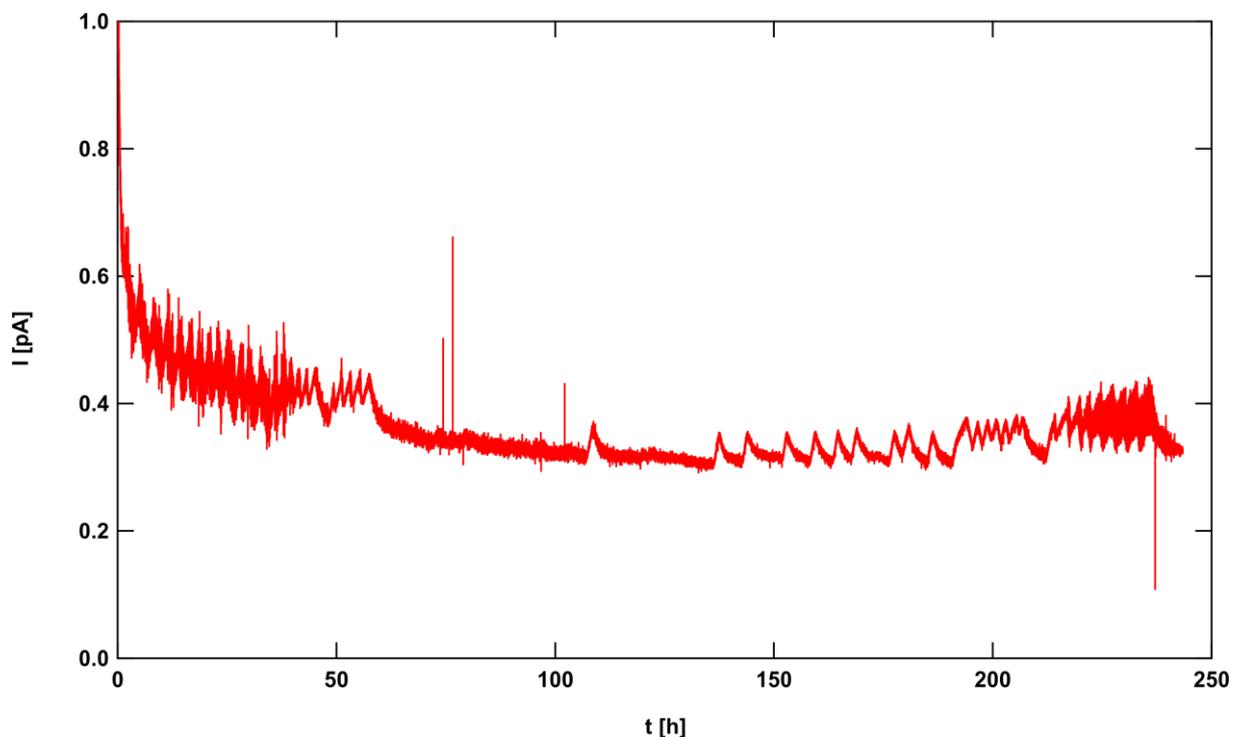


Abbildung 19: Leitfähigkeitsmessung von Tablette A

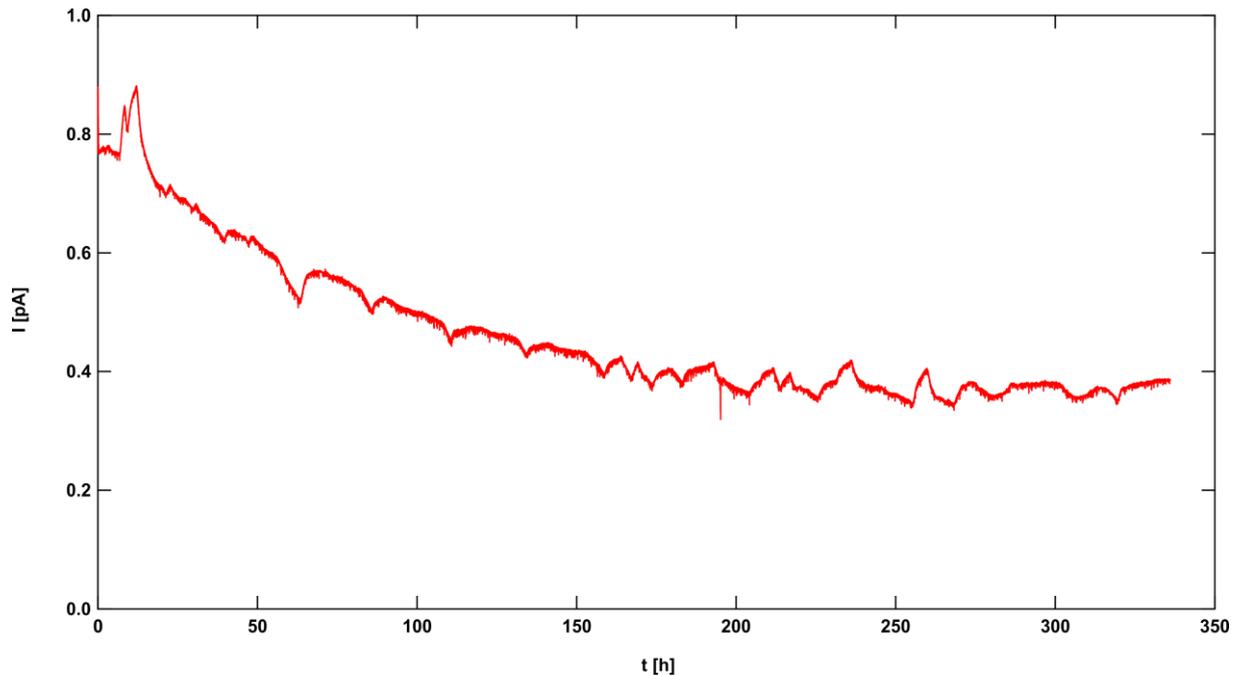


Abbildung 20: Leitfähigkeitsmessung von Tablette B

Die Tablette A hatten eine Dicke von 0,103 cm und die Tablette B von 0,110 cm. Bei der Stromstärke wurde kein gerades Plateau erreicht, da aufgrund von Undichtigkeiten der verwendeten Swagelokzellen nach einer Messdauer von zirka einer Woche Wassermoleküle zur Probe gelangen konnten. Dies ist im Spektrum an den kleinen Peaks zu sehen, die im Verlauf der Messdauer immer häufiger werden, da mehr H_2O -Moleküle die Messung störten. Daher wurde kein glattes Plateau erreicht. Ungeachtet der Peaks kann man davon ausgehen, dass die Stromstärke am Ende der Messung in etwa konstant ist. Für die Berechnung der elektronischen Leitfähigkeit wurde aus diesem Grund der niedrigste gemessene Wert herangezogen. Dieser war bei Tablette A $2,9 \cdot 10^{-13}$ A und bei Tablette B $3,4 \cdot 10^{-13}$ A.

Werden diese Werte in Gleichung 12 eingesetzt ergibt dies:

$$\text{Für Tablette A: } \sigma_{\text{Ele}} = \mathbf{7,6 \cdot 10^{-14} \text{ S/cm}}$$

$$\text{Für Tablette B: } \sigma_{\text{Ele}} = \mathbf{9,5 \cdot 10^{-14} \text{ S/cm}}$$

Diese Werte sind um sechs bzw. um acht Zehnerpotenzen größer, als die theoretisch berechneten. Die ionische Leitfähigkeit liegt in der Größenordnung der elektronischen, daher ist feststellbar, dass die ionische Leitfähigkeit zum größten Teil aus der elektronischen besteht. Da Natriumperoxid das Hauptabbauprodukt der Natrium-Luft-Batterie und ein sehr schlechter ionischer Leiter ist, schränkt dies die Effizienz der Natrium-Luft-Batterie ein.

5.2. LiBH₄·LiI

5.2.1. Chronopotentiometrie

Das Ziel dieses Versuches ist es einen Einblick in die Stabilität und die Zyklenbeständigkeit von LiBH₄·LiI zu gewinnen. In der Chronopotentiometrie wird abwechselnd ein positiver und ein negativer Strom vorgegeben und das Potential wird als Funktion der Zeit gemessen. Die Leitfähigkeit des Elektrolyten kann mit folgender Formel errechnet werden:

$$\sigma = \frac{I \cdot d}{U \cdot A} \quad \text{Glg. 13}$$

σ..... Leitfähigkeit [S/m]
 I..... Stromstärke [A]
 d..... Dicke des Elektrolyten [m]
 U Spannung [V]
 A..... Fläche der Tablette [m²]

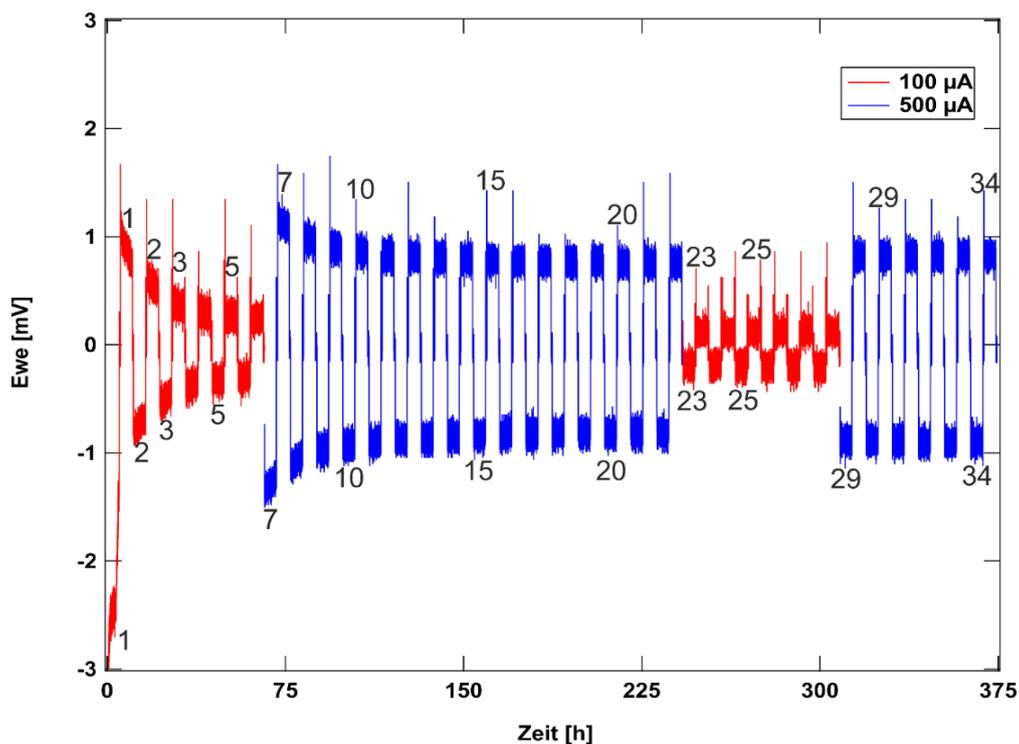


Abbildung 21: Chronopotentiometrische Messung von Cu|Li|LiBH₄·LiI|Li|Cu zur Bestimmung der Leitfähigkeit von LiBH₄·LiI

In Abbildung 21 ist die chronopotentiometrische Messung von Cu|Li|LiBH₄·LiI|Li|Cu dargestellt, wobei die Zahlen die Zyklennummer angeben. Die ersten Zyklen der Messung mit 100 µA haben eine höhere Spannung als die nachfolgenden. Bei ±0,4 mV werden die Messwerte dann konstant. Die ersten Messwerte mit 500 µA sind ebenfalls höher als die der späteren Zyklen, allerdings werden sie schneller konstant als die Messwerte, welche mit 100 µA gemessen wurden.

Bei der Wiederholung der Messung mit 100 μA erhält man Spannungswerte von $\pm 0,3$ mV, welche sich über die gesamte Messdauer nicht verändern. Dasselbe Ergebnis ist bei der Wiederholung mit 500 μA beobachtbar, mit Werten zwischen ± 1 mV und $\pm 0,95$ mV.

Die Dicke des Elektrolyten beträgt 0,432 mm und die Fläche 0,503 cm^2 .

Tabelle 9: Leitfähigkeitsbestimmungen der chronopotentiometrischen Messung

Zyklus	Stromstärke [μA]	Spannung [mV]	Leitfähigkeit [S/cm]
6	-100	-0,44	$2,0 \cdot 10^{-2}$
6	100	0,37	$2,4 \cdot 10^{-2}$
20	-500	-0,99	$4,3 \cdot 10^{-2}$
20	500	0,94	$4,6 \cdot 10^{-2}$
26	-100	-0,36	$2,4 \cdot 10^{-2}$
26	100	0,27	$3,2 \cdot 10^{-2}$

In Tabelle 9 sind Leitfähigkeiten ausgewählter Zyklen angeführt. Die Leitfähigkeiten innerhalb der Zyklen unterscheiden sich kaum voneinander. Anfangs der Messungen sind die Leitfähigkeiten geringer, aber später ergeben sie bei einer Stromstärke von ± 100 μA um $2,5 \cdot 10^{-2}$ S/cm und bei ± 500 μA um $4,5 \cdot 10^{-2}$ S/cm . Die Wiederholungen der Messungen ergeben ähnliche Werte. Daraus kann geschlossen werden, dass $\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ eine gute Leitfähigkeit hat, die über einen längeren Zeitraum hinweg konstant bleibt.

5.2.2. CV gegen eine blockierende Elektrode

Das Ziel der Cyclovoltammetrie ist es ablaufende Redoxprozesse in der Probe zu beobachten. Bei diesem Versuch war die Scan-Rate mit 0,05 mV/s konstant, das untere Potentiallimit war mit 1 V festgesetzt. Das obere Potentiallimit der ersten Messung lag bei 2 V und das der letzten Messung bei 5 V, wobei es bei jedem Messschritt um 1 V erhöht wurde.

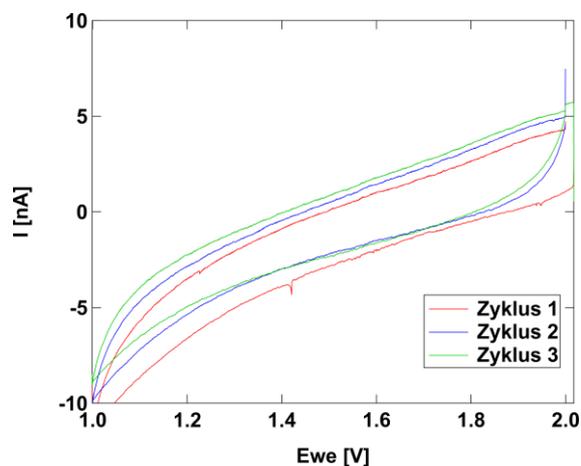


Abbildung 22: CV gegen eine blockierende Elektrode, Limits: 1-2 V

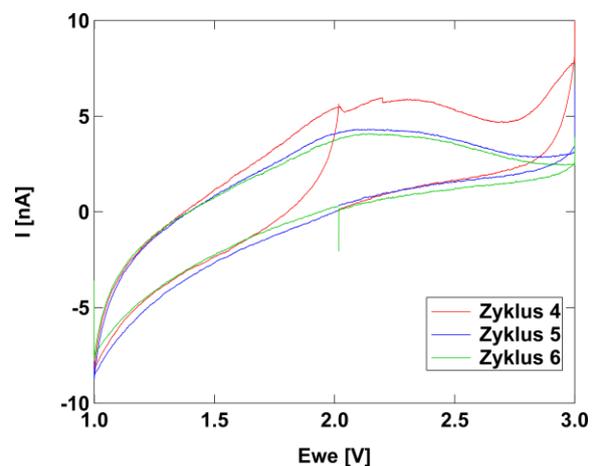


Abbildung 23: CV gegen eine blockierende Elektrode, Limits: 1-3 V

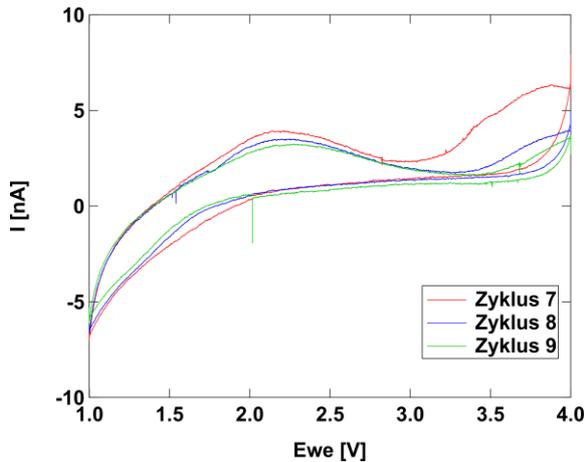


Abbildung 24: CV gegen eine blockierende Elektrode, Limits: 1-4 V

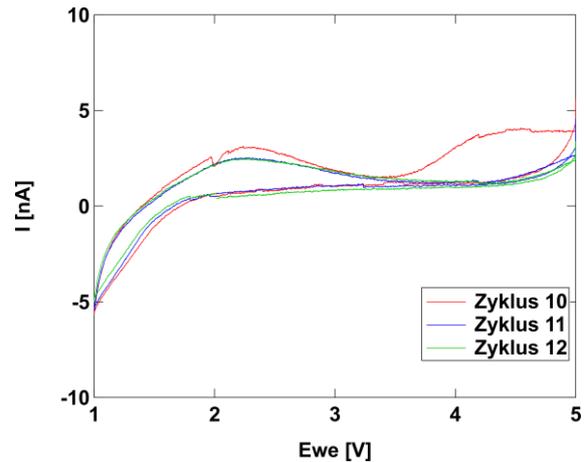


Abbildung 25: CV gegen eine blockierende Elektrode, Limits: 1-5 V

Da die Gegenelektrode Stahl war, sollte idealerweise keine Redoxreaktion stattfinden, es wurde daher keine Reaktion erwartet. Die in den Abbildung 22-25 dargestellten Cyclovoltammogramme weisen keine nennenswerten Peaks auf. Die größten Peaks liegen bei 5 nA. Daher kann angenommen werden, dass $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ in einem Potentialbereich von 1-5 V gegen metallisches Lithium stabil ist.

5.2.3. CV mit nanokristallinem LTO

Die Interkalationsreaktion von Li in LTO läuft nach folgendem Schema ab:

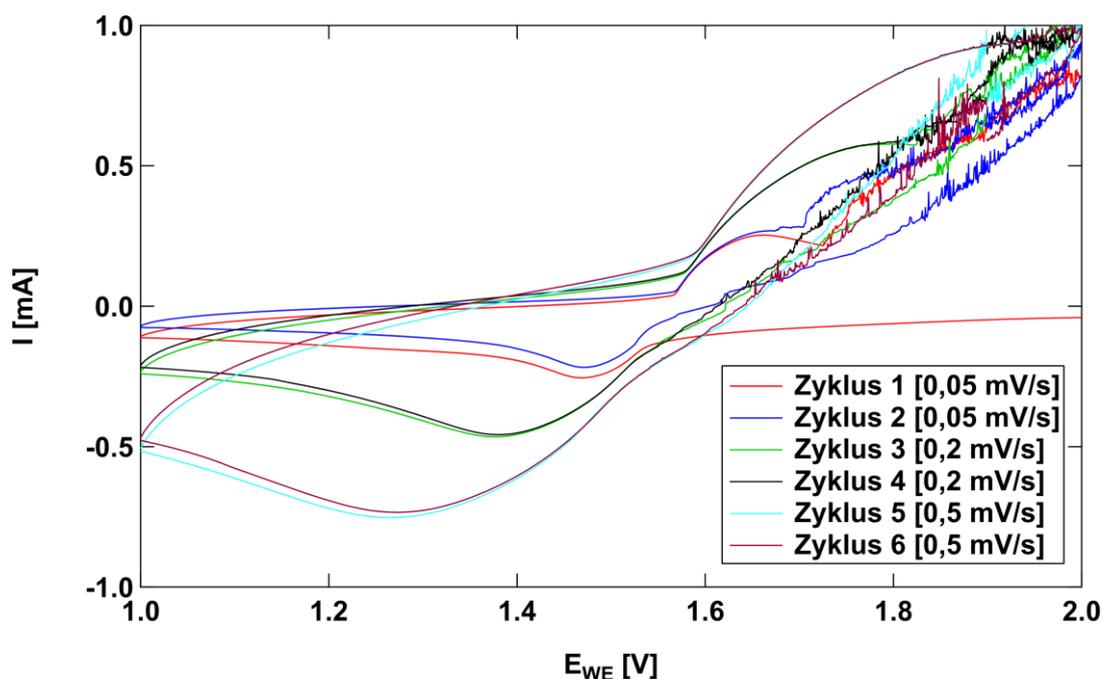
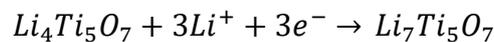


Abbildung 26: CV-Tablette 1 von nanokristallinen LTO

In Abbildung 26 lässt sich in allen Zyklen ein Reduktionsbereich zwischen 1,5 und 1 V und ein Oxidationsbereich zwischen 1,6 und 2 V erkennen. Normalerweise hat LTO einen Oxidations- und Reduktionspeak bei 1,55 V. Der Festkörperelektrolyt verlangsamt die Redoxreaktionen in der Zelle, was zur Folge hat, dass keine Peaks sondern Bereiche gemessen werden. Durch das Kugelmahlen des Lithiumtitanats werden diese Oxidations- und Reduktionsbereiche zu größeren bzw. kleineren Potentialen verschoben.

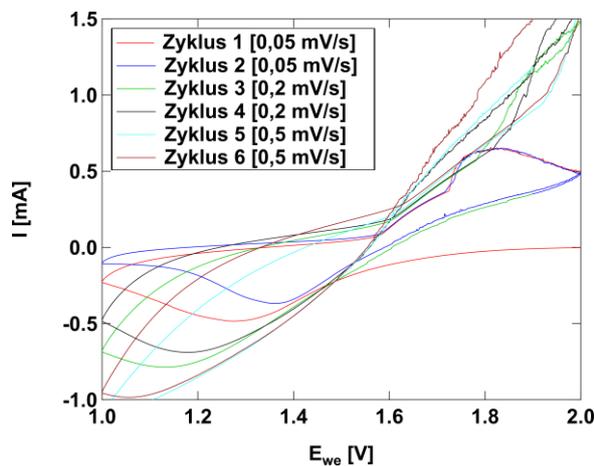


Abbildung 27: Zyklen 1-6 des CV von Tablette 2 mit nanokristallinen LTO. Diese Messung wurde vor GCPL-Schritten aufgenommen

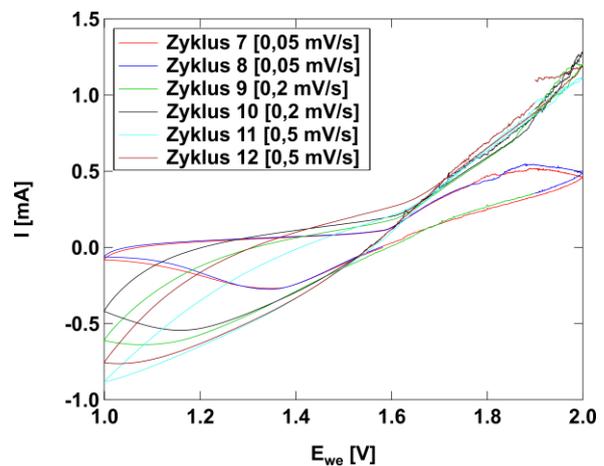


Abbildung 28: Zyklen 7-12 des CV von Tablette 2 mit nanokristallinen LTO. Diese Messung wurde nach GCPL-Schritten aufgenommen

Die Zyklen 1-6 (Abbildung 27) wurden vor und die Zyklen 7-12 (Abbildung 28) nach GCPL-Schritten aufgenommen. Bei einer Vorschubrate von 0,05 mV/s gleichen die Zyklen denen von Abbildung 26. Bei höheren Vorschubraten fällt die Stromstärke bei höheren Potentialen nicht mehr wie erwartet ab. Sie steigt nach dem Oxidationsbereich noch weiter an und fällt erst bei der Rückmessung von 2 auf 1 V. Dadurch überlagern sich die Kurven im Cyclovoltammogramm. Wie in Abbildung 29 und Abbildung 30 zu sehen, bilden sich schwarze Dendriten am Lithiummetall. Diese könnten das Überlagern in den Cyclovoltammogrammen hervorrufen.



Abbildung 29: Tablette nach CV/GCPL mit schwarzen Dendriten an der Lithium-LiBH₄-LiI-Grenzfläche

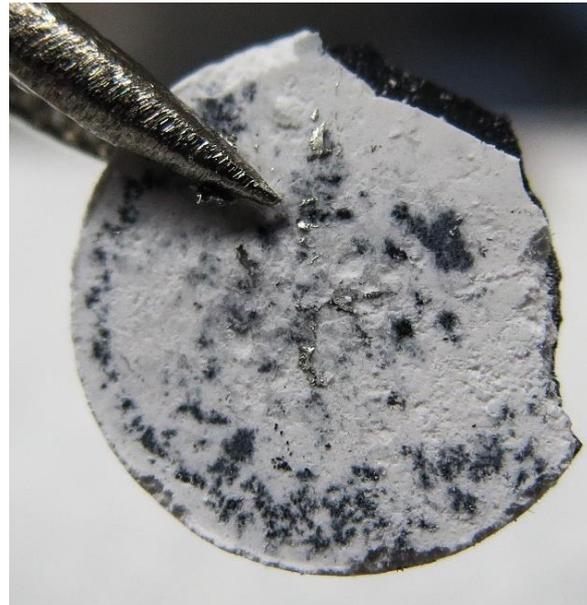


Abbildung 30: Dendriten am LiBH₄-LiI-Elektrolyten

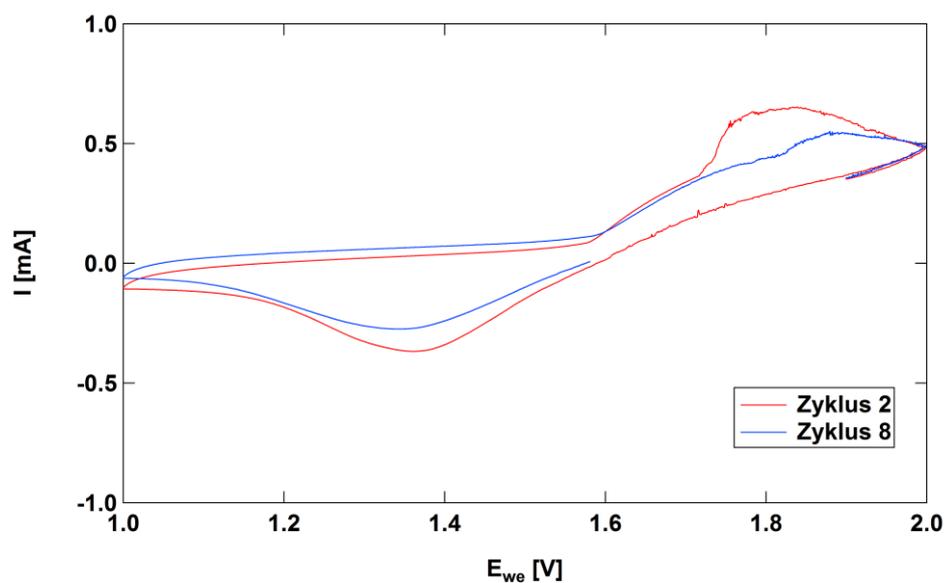


Abbildung 31: Vergleich von Zyklus 2 und Zyklus 8. Zyklus 2 wurde vor und Zyklus 8 nach dem Zyklieren aufgenommen.

Die Kurve von Zyklen 2 und 8, beide aufgenommen mit einer Scanrate von 0,05 mV/s, sind sehr ähnlich (Abbildung 31). Zyklus 2 besitzt eine größere Kapazität (erkennbar an der Fläche unter den Peaks) als Zyklus 8. Da zwischen Zyklus 2 und Zyklus 8 eine GCPL-Messung liegt, ist eine Abnahme der Kapazität zu erwarten. Ansonsten hat das GCPL keine Auswirkungen auf das spätere CV.

5.2.4. CV Rutil

Bei der Reduktion von Rutil wird bestenfalls ein ganzes Li^+ -Ion insertiert:

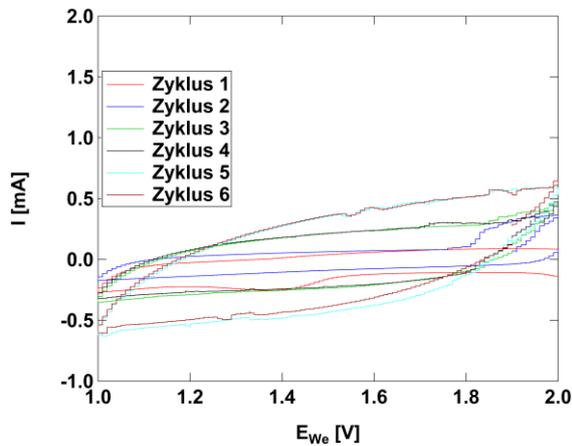
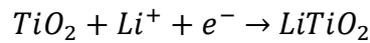


Abbildung 32: CV mit Rutil als Anode, Zyklen 1-6, vor GCPL

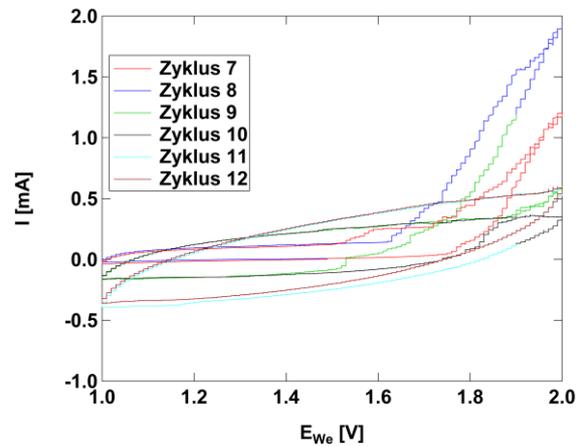


Abbildung 33: CV mit Rutil als Anode, Zyklen 7-12, nach dem ersten GCPL-Schritten

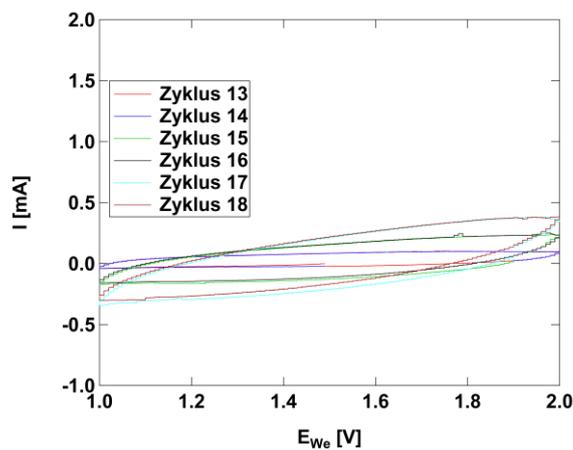


Abbildung 34: CV mit Rutil als Anode, Zyklen 13-18, nach den zweiten GCPL-Schritten

Die Zyklen 1-6 wurden vor dem ersten Zyklisieren aufgenommen (Abbildung 32), die Zyklen 7-12 (Abbildung 33) nach 20 GCPL-Schritten und die Zyklen 13-18 (Abbildung 34) nach 40 GCPL-Schritten.

Bis auf Zyklus 7 und 8 sind alle Zyklen sehr ähnlich: Sie haben einen kleinen Reduktionsbereich zwischen 1 und 1,4 V und einen kleinen Oxidationsbereich zwischen 1,5 und 2 V. Das zwischenzeitliche Zyklisieren verändert die Form der CV-Kurven nicht, jedoch wird der Strom kleiner. In Abbildung 32 werden Stromstärken zwischen -0,6 und 0,6 mA erreicht, in Abbildung 34 liegen sie zwischen -0,4 und 0,4 mA. Diese Verringerung der Stromstärke bedeutet, dass die Kapazität des Rutils nach längerem Zyklisieren geringer wird.

Zyklus 7 und 8 hingegen sind den Zyklen 4-6 und 10-12 von Abbildung 27 und Abbildung 28 ähnlich. Dies könnte auf eine Nebenreaktion bei der Abscheidung von Lithium am Lithiummetall zurückzuführen sein, welche die gemessene Stromstärke ansteigen lässt.

5.2.5. GCPL

Galvanostatisches Zyklieren mit Potentiallimitierung dient zur Messung der Kapazität, der Coulomb'schen Effizienz und der Zyklenfestigkeit.

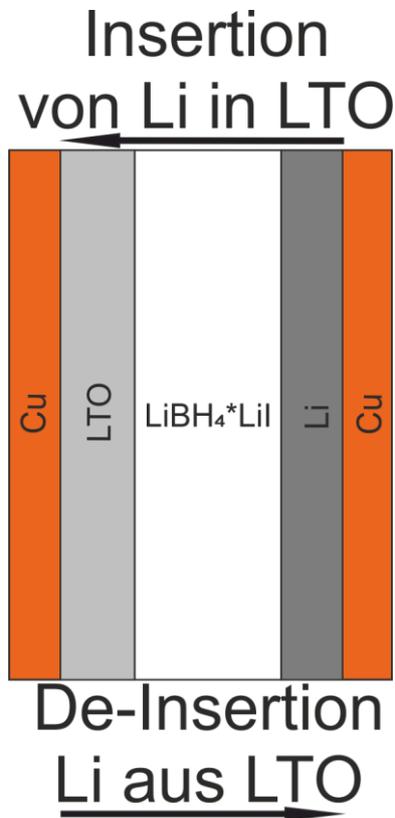


Abbildung 35: Schematische Darstellung der Prozesse während des Zyklierens in der Tablette

Im Folgenden wird sich auf die Kapazität der Insertion (von Lithium in das Aktivmaterial) und der De-Insertion (von Lithium aus dem Aktivmaterial) bezogen. Die Insertion findet statt, wenn die Halbzelle von zwei auf ein Volt entladen wird. Unter De-Insertion wird die Abscheidung von Lithium auf das Lithiummetall verstanden, wenn die Halbzelle von ein auf zwei Volt geladen wird.

5.2.5.1. GCPL nanokristallines LTO

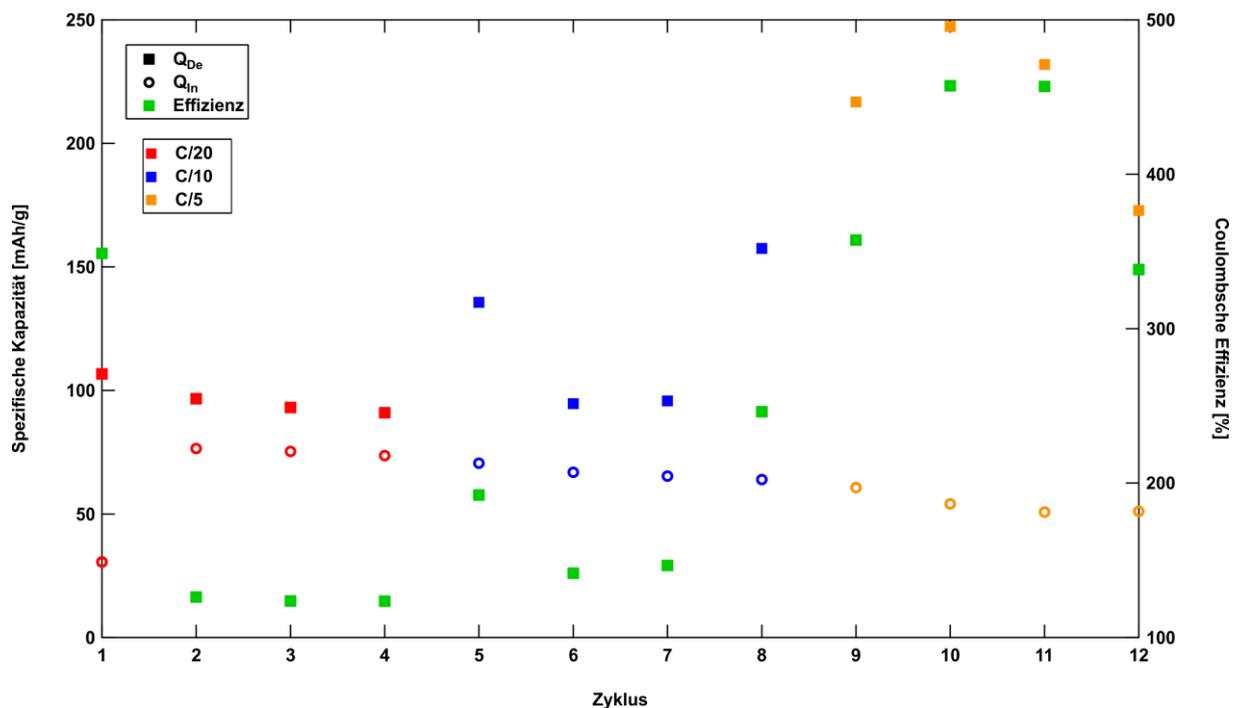


Abbildung 36: Spezifische Kapazität und Coulomb'sche Effizienz von nanokristallinen LTO Tablette 2

Die Coulomb'sche Effizienz wurde mit folgender Formel berechnet:

$$\eta = \frac{Q_{De}}{Q_{In}} * 100 \quad \text{Glg. 14}$$

η Coulomb'sche Effizienz [%]

Q_{De} Kapazität der De-Insertion [mA/h/g]

Q_{In} Kapazität der Insertion [mA/h/g]

Die Zyklen 13-20 sind in Abbildung 36 nicht angeführt, da ihre Kapazität aufgrund der hohen C-Raten gegen 0 mA/h/g ging.

Bei den ersten Zyklen ist die Kapazität der De-Insertion zwischen 106 und 90 mA/h/g und jene der Insertion zwischen 76 und 73 mA/h/g. Die erste Insertionskapazität ist geringer, da das Startpotential nicht bei 2 Volt, sondern nur bei 1,55 V war. Während die Kapazität der Insertion über mehrere Zyklen hinweg konstant bleibt und nur in den letzten Zyklen auf 50 mA/h/g sinkt, steigt die Kapazität der De-Insertion auf über 200 mA/h/g an. Dies übersteigt die theoretische Kapazität von LTO, welche 175 mA/h/g [25] beträgt. Da sich bei der De-Insertion Dendriten an der Lithium-Elektrode bilden (Abbildung 29 und Abbildung 30), könnte diese Nebenreaktion zu einer Erhöhung der gemessenen Kapazität führen.

Im Vergleich dazu beobachteten Yoshida et al. [26] an einer LTO/ LiBH₄·LiI/ Acetylen Black| LiBH₄·LiI| Li-Zelle bei 150°C eine Kapazität von 170-140 mA/h/g und bei 23°C eine von 122-111 mA/h/g.

Die Coulomb'sche Effizienz ist am Anfang zwischen 125 und 140%. Durch die starke Erhöhung der Kapazität der De-Insertion steigt diese von 200 auf 480%. Sveinbjörnsson postuliert und erklärt die Irregularität der Effizienzen von über 100% damit, dass ein Teil der Ladung während der Insertion für die Formation einer Zwischenschicht zwischen LTO und $\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ genutzt wird [10]. Bei Effizienzen von über 400% könnte zusätzlich zu den Nebenreaktionen am Lithium noch ein weiteres Phänomen auftreten: die Selbstentladung der Zelle, dargestellt in Abbildung 37. Während der Insertion könnte eine Selbstentladung innerhalb der Zelle auftreten, die nicht vom äußeren Stromkreis gemessen werden kann, was zu einer Verringerung der gemessenen Insertionskapazität führen würde.

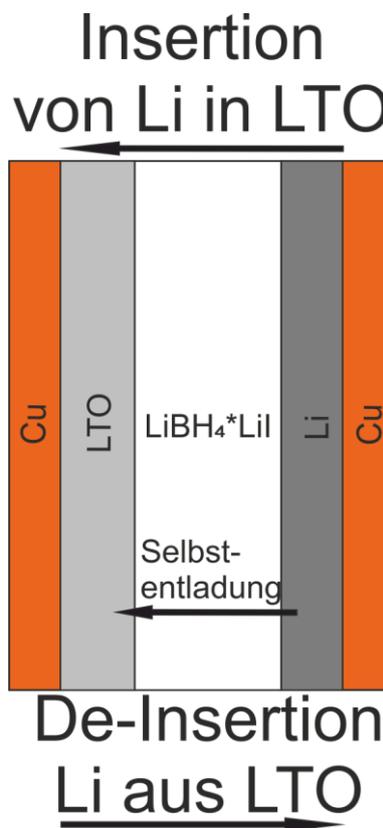


Abbildung 37: Selbstentladung der Zelle während des Zyklierens

5.2.5.2. GCPL mikrokristallines LTO

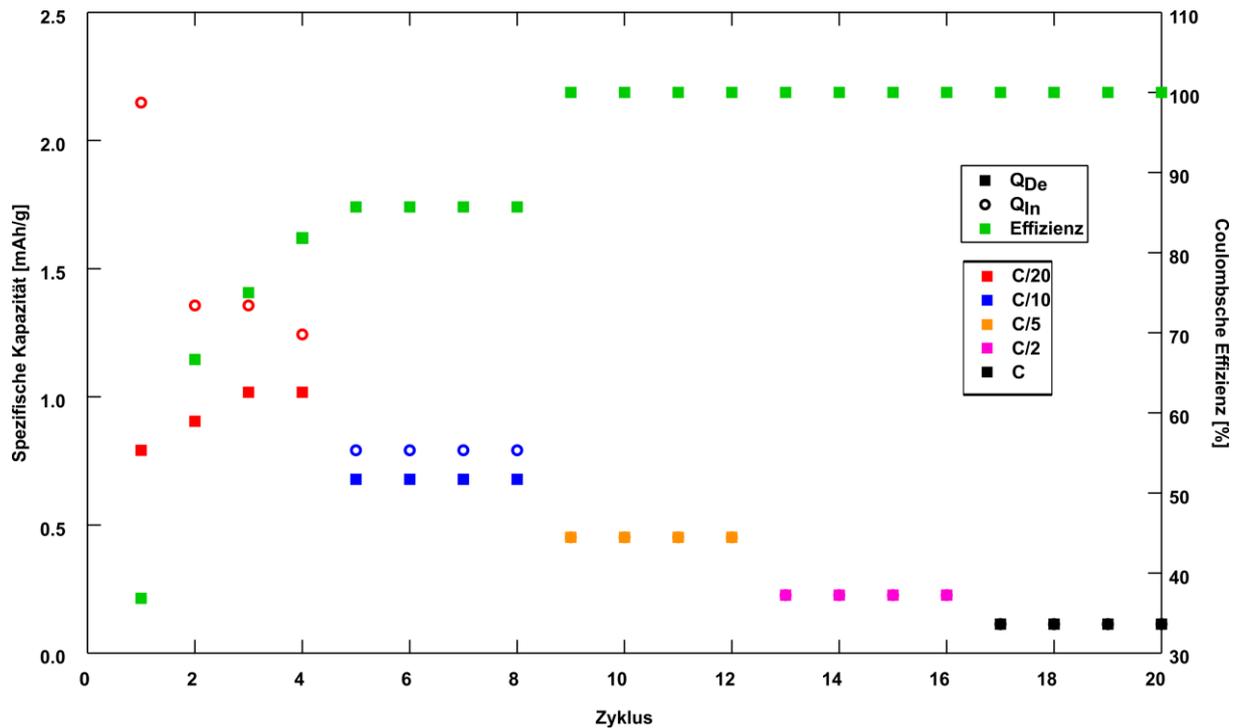


Abbildung 38: GCPL mit mikrokristallinen LTO

Die Zyklierversuche mit mikrokristallinen LTO führten nicht zu den gewünschten Ergebnissen. Aus Abbildung 38 kann entnommen werden, dass die spezifischen Kapazitäten der Insertion und De-Insertion zwischen 0,1 und 2,5 mAh/g liegen. Diese geringen Kapazitäten sind wahrscheinlich auf Nebenreaktionen in der Zelle zurückzuführen.

Da die Versuche mit mikrokristallinen LTO nicht zu dem gewünschten Ergebnis führten, wurde anstelle von LTO TiO_2 als Anodenmaterial verwendet.

5.2.5.3. GCPL Rutil

Die Einstellungen des GCPL von Rutil wurden von den anderen GCPL-Messungen übernommen (Tabelle 6). Diese Messungen wurden dreimal durchgeführt.

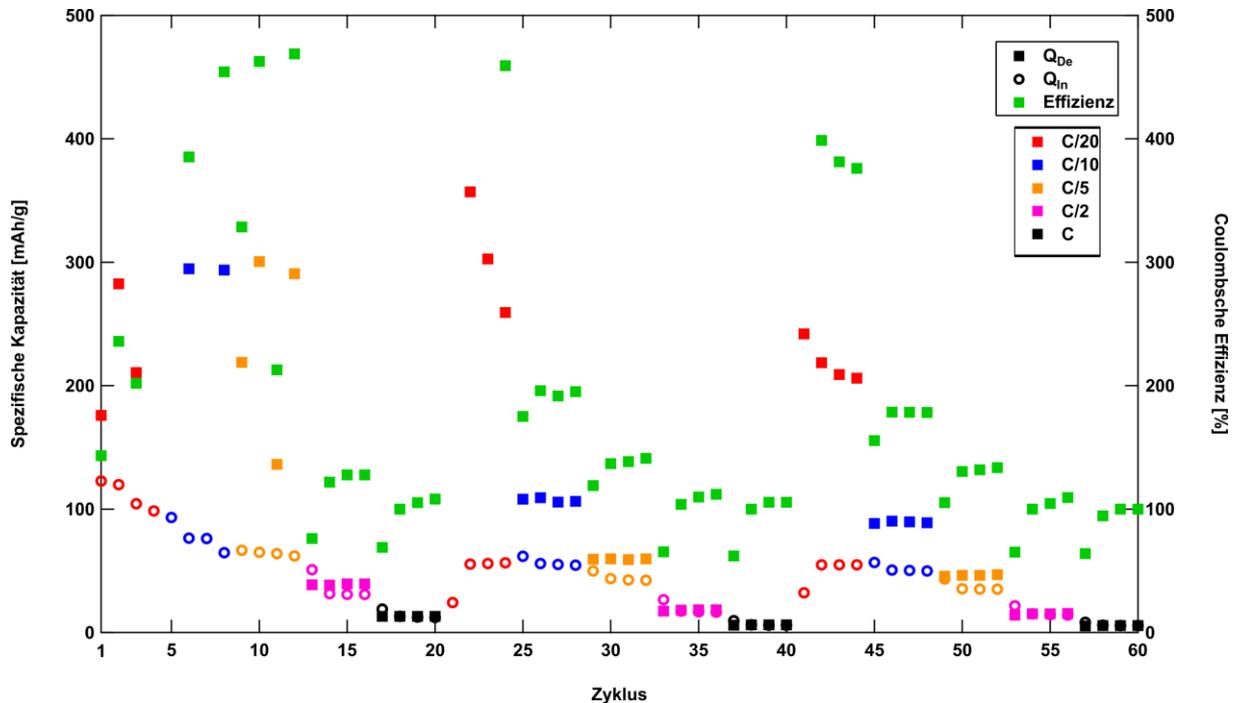


Abbildung 39: GCPL von Rutil Tablette 1

In der ersten Messung mit C/20 (Abbildung 39) liegen die Kapazitäten der Insertion bei 122 mAh/g. Sie sinken dann langsam ab von C/10 auf C/5 zu 62 mAh/g. Weiters fallen sie bei C/2 auf 30 mAh/g und bei einem C werden nur mehr 13 mAh/g erreicht. Die Wiederholungen der Messungen liefern bei C/20 geringere Kapazitäten mit 55 mAh/g. Die Messungen mit C/10, C/5, C/2 und C ergaben konstante Werte bei der ersten und der zweiten Wiederholung.

Die Werte der De-Insertion sind in der ersten Messung bei C/20, C/10 und C/5 sehr unterschiedlich zwischen 280 und 130 mAh/g. Die Wiederholung der Messung zeigt lediglich bei C/20 auffallende Kapazitäten, wohingegen die Kapazitäten von C/10 und C/5 konstant bei 107 mAh/g und bei 60 mAh/g sind. Die Kapazitäten von C/2 und C sind über alle 3 Messschritte ähnlich. Sie liegen zwischen 40 und 20 mAh/g und zwischen 13 und 6 mAh/g und sind hier den Werten der Insertion ähnlich.

Auffallend ist, dass die Q_{in} -Werte, vor allem im Vergleich zu den Q_{De} -Werten, sehr konstant sind und keine Ausreißer vorhanden sind. Dies deutet erneut darauf hin, dass bei der Abscheidung von Li^+ -Ionen auf die Lithium-Elektrode Nebenreaktionen auftreten.

Die Coulomb'schen Effizienzen liegen wie in den Messungen mit LTO meist über 100%. Dies ist eindeutig auf die Probleme während der De-Insertion zurückzuführen, wodurch die Kapazitätswerte erhöht werden. Bei schnelleren Lade- und Entladeschritten betragen die

Effizienzen nur knapp über 100%, da aufgrund des schnellen Ladens und Entladens kaum noch Zeit für Nebenreaktionen bleibt.

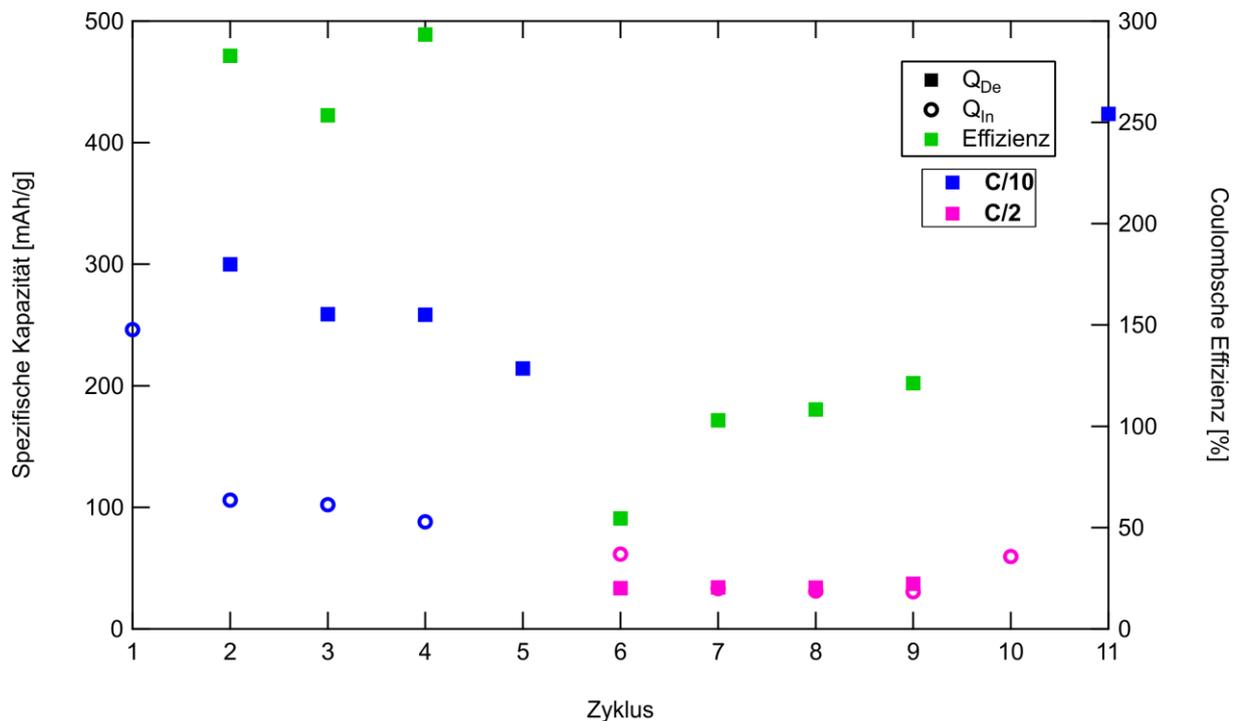


Abbildung 40: GCPL der Rutil-Tablette 2, bei welcher auch PEIS-Messungen durchgeführt wurden

Die Einstellungen für diese Messungen sind in Tabelle 7 zu finden. Zwischen den Zyklisierungsschritten wurde Impedanz gemessen.

Der erste Q_{In} -Wert wurde mit C/10 aufgenommen (Abbildung 40). Er ist höher als der C/10-Wert der reinen GCPL-Messung, allerdings lag der OCV der Zelle bei 2,5 V. Diese Messung wurde daher über einen größeren Spannungsbereich aufgezeichnet, was den höheren Wert erklärt. Bei den nachfolgenden C/10-Messungen ergibt sich das gleiche Bild, wie in Abbildung 39: Die Q_{De} -Werte sind viel höher als die von Q_{In} , was zu sehr hohen Effizienzen führt. Auch die Messungen mit C/2 weisen ähnliche Werte auf.

5.2.6. PEIS

5.2.6.1. PEIS mikrokristallines LTO

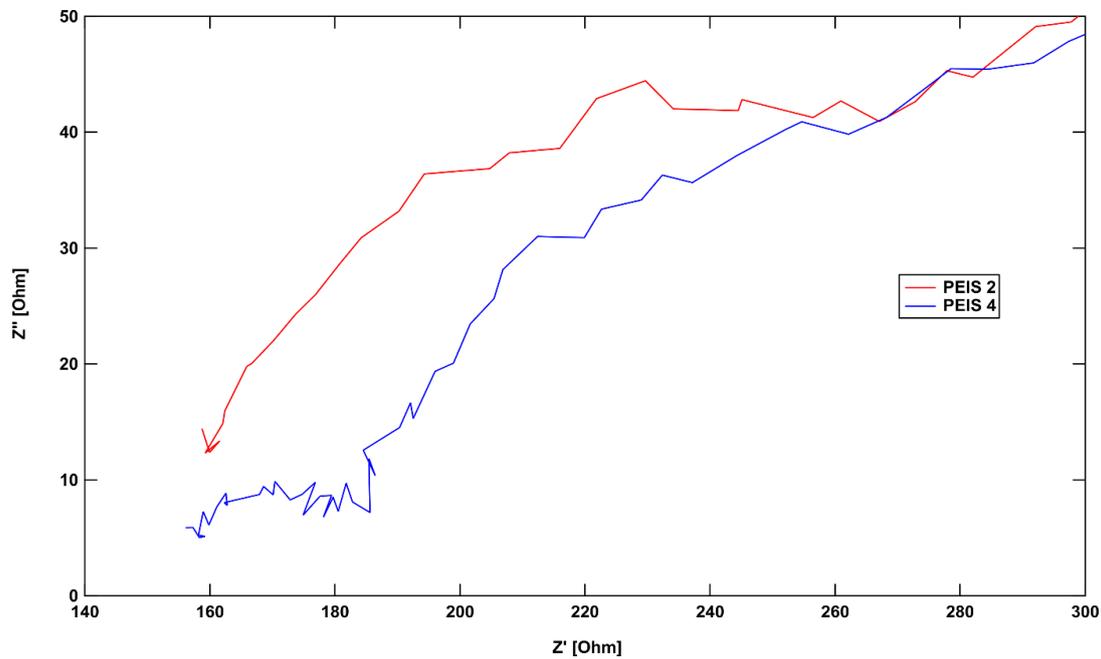


Abbildung 41: PEIS-Messung von mikrokristallinen LTO dargestellt in einem Nyquist-Diagramm

Von dieser Messung konnten nur 2 Impedanzschritte aufgenommen werden, da danach das Laden der Zelle nicht mehr stattfinden konnte. PEIS 2 wurde beim OCV-Potential gemessen, welches 2,24 V beträgt, und weist einen Widerstand von 159 Ω auf. PEIS 4 wurde bei einem Potential von 1 V gemessen und hat 156 Ω .

5.2.6.2. PEIS-Rutil

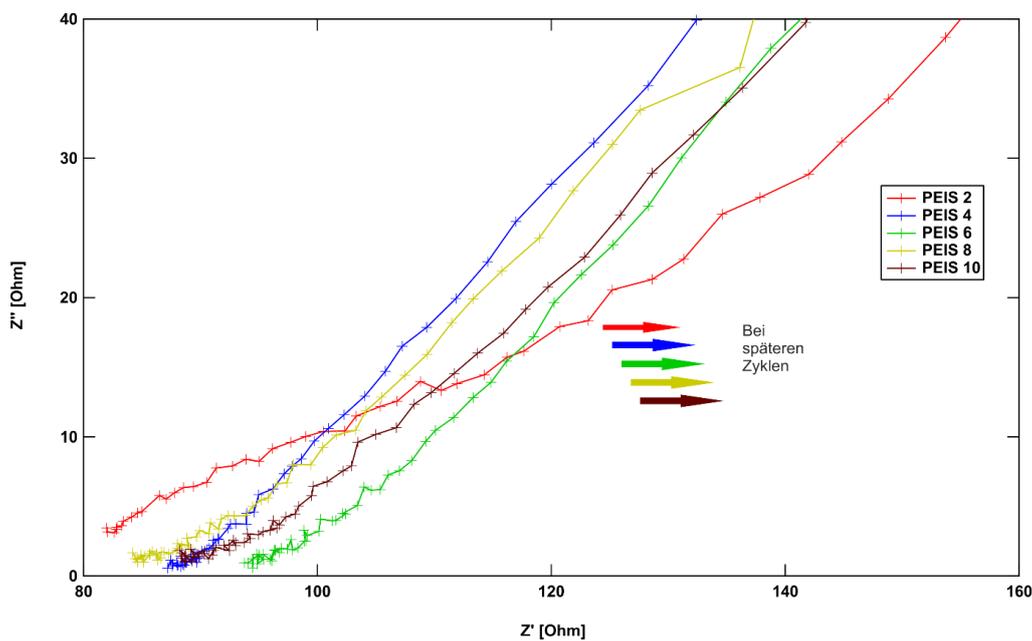


Abbildung 42: Zyklen 1 von PEIS mit Rutil

Die Einstellungen der Messung sind in Tabelle 7 zu finden und die Messwerte der ersten 3 Zyklen sind in Tabelle 10 aufgeführt. Ab der dritten Wiederholung bleiben die Widerstände unverändert, weswegen sie in der nachfolgenden Tabelle nicht angeführt sind.

Tabelle 10: Widerstände der ersten 3 Zyklen der Impedanzmessung von Rutil

	PEIS 2	PEIS 4	PEIS 6	PEIS 8	PEIS 10
Potential [V]	OCV od. 2	1	2	2	1
Zyklus 1 [Ω]	82	87	94	84	88
Zyklus 2 [Ω]	94	89	99	89	91
Zyklus 3 [Ω]	99	91	101	88	92

Auffallend ist, dass der Zyklus 1 von PEIS 2 den geringsten Widerstand aufweist, obwohl er beim höchsten Potential (OCV = 2,39 V) gemessen wurde. Der Grund dafür ist, dass vor dieser PEIS-Messung noch keine Zyklisierung der Zelle stattfand. Während der ersten GCPL-Messung bildete sich wahrscheinlich eine passivierende Schicht an der Rutil-Elektrolyt-Grenzfläche, die den Widerstand der späteren Impedanzmessungen erhöht.

Grundsätzlich lässt sich sagen, dass die Zelle bei 1 V, also im interkaliertem Zustand, einen geringeren Widerstand aufweist, als bei 2 V. Auch wird offensichtlich, dass der Widerstand in den ersten 3 Zyklen zunimmt, danach aber nicht mehr. Vermutlich ist die Bildung der passivierenden Schicht nach 3 Zyklen abgeschlossen. Auffallend ist auch, dass die Rutil-Zelle einen viel geringeren Widerstand als die LTO-Zelle hat.

6. Zusammenfassung der Ergebnisse

Um die elektronische Leitfähigkeit von Na_2O_2 zu bestimmen, wurde dieses in einem Mörser zerkleinert und in einer Pulvermühle gemahlen. Teile dieses Pulvers wurden zu Tabletten gepresst, mit Gold bedampft und vermessen. Dabei werden die Werte zweier Leitfähigkeitsmessungen mit $7,6 \cdot 10^{-14}$ und $9,5 \cdot 10^{-14}$ S/cm bei Raumtemperatur bestimmt. Die gemessene ionische Leitfähigkeit betrug 10^{-13} S/cm [14] bei 20°C . Aus diesen sehr ähnlichen Werten kann abgeleitet werden, dass die ionische zum größten Teil aus der elektronischen Leitfähigkeit besteht. Vermutlich sind die Ionen- und die Elektronenbewegungen in Na_2O_2 miteinander verknüpft.

Die Messungen der elektrochemischen Eigenschaften von $\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ liefern widersprüchliche Ergebnisse. Aufgrund der Bestimmung der Leitfähigkeit mittels Chronopotentiometrie konnten Werte zwischen $2 \cdot 10^{-2}$ und $4,5 \cdot 10^{-1}$ S/cm gemessen werden. Dies entspricht der Leitfähigkeit des Elektrolyten, da die Werte zwischen zwei Lithiumelektroden gemessen wurden.

Als von Halbzellen mit LTO als Aktivmaterial ($\text{LTO} | \text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI} | \text{Li}$) die Impedanz gemessen wurde, ergaben sich Widerstände von 159 und 156 Ω . Im Vergleich dazu liegen die Widerstandswerte von $\text{TiO}_2 | \text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI} | \text{Li}$ Rutil bei 82 und 101 Ω .

Das Cyclovoltammogramm gegen eine blockierende Elektrode zeigt keine Auffälligkeiten in Form von Stromspitzen. Wenn aber Cyclovoltammogramme gegen eine Lithiumtitanat-Elektrode gemessen werden, entstehen bei der Oxidation des LTOs fast immer Nebenreaktionen. Diese Nebenreaktionen sind bei nanokristallinen LTO weniger gravierend als bei mikrokristallinen LTO. Sie verursachen bei Cyclovoltammogrammen von mikrokristallinen LTO sehr hohe Stromspitzen.

Cyclovoltammogramme mit Rutil als Aktivmaterial haben seltener auffallende Peaks als Cyclovoltammogramme mit LTO. Diese sind wahrscheinlich auf Nebenreaktionen bei der Abscheidung von Lithium auf das Lithiummetall zurückzuführen, welche als schwarze Dendriten auf der Lithium zugewandten Seite des Elektrolyten zu sehen sind.

Beim galvanostatischen Zyklisieren mit Potentiallimitierung ergeben die Messungen mit gemahlenem LTO bei der De-Insertion von Lithium aus dem Aktivmaterial Kapazitäten zwischen 106 und 90 mAh/g und bei der Insertion 76 bis 73 mAh/g. Die Kapazitäten der Insertion bleiben konstant und nehmen gegen Ende hin ab. Die Werte der De-Insertion hingegen steigen auf Kapazitäten von über 200 mAh/g an. Da dies die theoretische Kapazität von LTO übersteigt und plötzlich auftritt, ist anzunehmen, dass Nebenreaktionen zu einer Erhöhung der Kapazitäten führen. Dies verursacht auch Coulomb'sche Effizienzen von über 100%. Werte, die nur knapp über 100% liegen, könnten auf eine Bildung einer Zwischenschicht zwischen LTO und $\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ zurückzuführen sein. Ebenso kann eine nicht-messbare

Selbstentladung der Halbzelle auftreten. De-Insertionskapazitäten, die durch Nebenreaktionen verfälscht werden, führen zu sehr hohen Effizienzen, da diese Werte stärker von denen der Insertion abweichen.

GCPL mit mikrokristallinen LTO liefert Kapazitäten von maximal 2,5 mAh/g.

Die Versuche mit Rutil als Anode können viel länger zyklisiert werden, als die mit gemahlene LTO. Auch treten hier weniger Nebenreaktionen auf, da die Effizienzen meist nur knapp über 100% liegen. Die Kapazitäten der Insertion nehmen mit Fortschreiten der Messung zwar immer weiter ab (sie beginnen bei 122 mAh/g und enden mit 55 mAh/g bei der Messung mit C/20), aber es gibt keine auffälligen Kapazitätswerte. Bei langsamen C-Raten liegen die Werte der De-Insertion in den ersten Zyklen über 200 mAh/g. Nanokristallines Rutil hat eine Kapazität von 336 mAh/g [27]. Die Kapazitäten der De-Insertion wären möglich, allerdings erreichen gleichzeitig bei C/20 die Kapazitäten der Insertion nur zwischen 100 und 50 mAh/g. Daher sind die hohen De-Insertionskapazitäten auf Nebenreaktionen in der Zelle zurückzuführen. Die Kapazitäten von späteren Messschritten sind konstant zwischen 107 mAh/g bei C/10 und 20 mAh/g bei einem C.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Festkörperelektrolyt $\text{LiBH}_4\cdot\text{LiI}$ nicht für eine Verwendung mit LTO als Anode geeignet ist. Mit Rutil als Anodenmaterial treten weniger Nebenreaktionen auf. Um die Eignung von $\text{LiBH}_4\cdot\text{LiI}$ als Festkörperelektrolyt weiter zu untersuchen, könnte zusätzlich die Verträglichkeit mit Graphit oder anderen Anodenmaterialien untersucht werden.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Batterie [2]	2
Abbildung 2: Leitfähigkeitsdarstellung von LiBH_4 bei steigender Temperatur [10]	9
Abbildung 3: Schematische Darstellung einer Lithium-Luft-Batterie [12]	10
Abbildung 4: Kristallstruktur von Na_2O_2 . Die roten Kugeln stehen für Sauerstoffatome, die grauen für Natriumatome.	11
Abbildung 5: XRD-Spektrum von synthetisiertem LTO [18]	12
Abbildung 6: Darstellung eines Rasterelektronenmikroskops [20]	13
Abbildung 7: Potentialverlauf in der Cyclovoltammetrie. E1 bezeichnet das Anfangspotential, E2 das Endpotential. v beschreibt die Scanrate [5].	14
Abbildung 8: Cyclovoltammogramm [5]	15
Abbildung 9: Die Impedanz Z geplottet als planarer Vektor [10]	16
Abbildung 10: Nyquist-Plot: Auf der Y-Achse wird Z'' aufgetragen, auf der X-Achse Z' [23].	17
Abbildung 11: Foto einer geschlossenen Swagelokzelle	18
Abbildung 12: Foto einer offenen Swagelokzelle	18
Abbildung 13: Aufbau der Messung der elektronischen Leitfähigkeit von Na_2O_2 . Rechts im Hintergrund ist der Parstat MC, links im Vordergrund der Faraday-Käfig, in dem die Swagelokzelle während der Messung gelagert wurde.	19
Abbildung 14: XRD von nano-gemahlenem Na_2O_2 im Vergleich mit einer Referenz [24].	24
Abbildung 15: SEM-Aufnahmen von $(\text{Na}_2\text{O}_2)_{\text{Mikro}}$ links bei 1470-facher Vergrößerung, rechts bei 4990-facher	25
Abbildung 16: SEM-Aufnahmen $(\text{Na}_2\text{O}_2)_{\text{Nano}}$ links bei 1150-facher, rechts bei 5010-facher Vergrößerung	25
Abbildung 17: Onepulse-Messung von mikro- und nanogemahlenem Na_2O_2	26
Abbildung 18: Onepuls-Messungen bei -30°C , RT und 160°C	26
Abbildung 19: Leitfähigkeitsmessung von Tablette A	27
Abbildung 20: Leitfähigkeitsmessung von Tablette B	28
Abbildung 21: Chronopotentiometrische Messung von $\text{Cu} \text{Li} \text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI} \text{Li} \text{Cu}$ zur Bestimmung der Leitfähigkeit von $\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$	29
Abbildung 22: CV gegen eine blockierende Elektrode, Limits: 1-2 V	30
Abbildung 23: CV gegen eine blockierende Elektrode, Limits: 1-3 V	30
Abbildung 24: CV gegen eine blockierende Elektrode, Limits: 1-4 V	31
Abbildung 25: CV gegen eine blockierende Elektrode, Limits: 1-5 V	31
Abbildung 26: CV-Tablette 1 von nanokristallinen LTO	31
Abbildung 27: Zyklen 1-6 des CV von Tablette 2 mit nanokristallinen LTO. Diese Messung wurde vor GCPL-Schritten aufgenommen	32

Abbildung 28: Zyklen 7-12 des CV von Tablette 2 mit nanokristallinen LTO. Diese Messung wurde nach GCPL-Schritten aufgenommen	32
Abbildung 29: Tablette nach CV/GCPL mit schwarzen Dendriten an der Lithium-LiBH ₄ -LiI-Grenzfläche	33
Abbildung 30: Dendriten am LiBH ₄ -LiI-Elektrolyten	33
Abbildung 31: Vergleich von Zyklus 2 und Zyklus 8. Zyklus 2 wurde vor und Zyklus 8 nach dem Zyklieren aufgenommen.	33
Abbildung 32: CV mit Rutil als Anode, Zyklen 1-6, vor GCPL.....	34
Abbildung 33: CV mit Rutil als Anode, Zyklen 7-12, nach dem ersten GCPL-Schritten.....	34
Abbildung 34: CV mit Rutil als Anode, Zyklen 13-18, nach den zweiten GCPL-Schritten.....	34
Abbildung 35: Schematische Darstellung der Prozesse während des Zyklierens in der Tablette	35
Abbildung 36: Spezifische Kapazität und Coulomb'sche Effizienz von nanokristallinen LTO Tablette 2	36
Abbildung 37: Selbstentladung der Zelle während des Zyklierens	37
Abbildung 38: GCPL mit mikrokristallinen LTO	38
Abbildung 39: GCPL von Rutil Tablette 1.....	39
Abbildung 40: GCPL der Rutil-Tablette 2, bei welcher auch PEIS-Messungen durchgeführt wurden ..	40
Abbildung 41: PEIS-Messung von mikrokristallinen LTO dargestellt in einem Nyquist-Diagramm	41
Abbildung 42: Zyklen 1 von PEIS mit Rutil.....	41

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Verschiedene Kathodenmaterialien mit ihren Spannungsbereichen [3]	4
Tabelle 2: Einstellungen für die Messungen der elektronischen Leitfähigkeit von Na_2O_2	18
Tabelle 3: Einstellungen der chronopotentiometrischen Messung	20
Tabelle 4: Einstellungen für das CV von $\text{LiBH}_4\cdot\text{LiI}$ gegen eine blockierende Elektrode	21
Tabelle 5: Einstellungen für Cyclovoltamogramme von LTO	21
Tabelle 6: Allgemeine Messeinstellungen GCPL.....	22
Tabelle 7: Einstellungen der PEIS-Messungen	23
Tabelle 8: Einstellungen für CV von $\text{LiBH}_4\cdot\text{LiI}$ mit Rutil	23
Tabelle 9: Leitfähigkeitsbestimmungen der chronopotentiometrischen Messung	30
Tabelle 10: Widerstände der ersten 3 Zyklen der Impedanzmessung von Rutil.....	42

Literaturverzeichnis

- [1] Yuan, X.; Liu, H.; Zhang, J.: Lithium-Ion Batteries. Advanced Materials and Technologies. (2012) CRC Press, Boca Raton.
- [2] <http://www.elektronik-kompodium.de/sites/bau/0810281.htm>, letzter Zugriff: 30.10.2016.
- [3] Nazri, G.-A.; Pistoia, G.: Lithium Batteries. Science and Technology. (2009) Springer, New York.
- [4] Amatucci, G.; Blyr, A.; Sigala, C.; Alfonse, P.; Tarascon, T. M.: Surface Treatments of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ spinels for improved elevated temperature performance. Solid State Ionics. 104 (1997) 13-25.
- [5] Zoski, C. G. (2007): Handbook of Electrochemistry. Elsevier.
- [6] Goodenough, J.; Kim, Y.: Challenges for rechargeable Li batteries. Chemistry of Materials. 22 (2010) 587-603.
- [7] Knauth, P.: Inorganic solid Li ion conductors: An overview. Solid State Ionics. 180 (2009) 911-916.
- [8] Matsuo, M.; Orimo, S.: Lithium fast-ionic conduction in complex hydrides: Review and prospect. Advanced Energy Materials. 1 (2011) 161-172.
- [9] Soulie, J.-Ph.; Renaudin, G.; Cerny, R.; Yvon, K.: Lithium boro-hydride LiBH_4 : I. Crystal structure. In: Journal of Alloys and Compounds. 346 (2002) 200-205.
- [10] Sveinbjörnsson, D. Þ.; Vegge, T.; Norby, P.; Mogensen, M. B.: Design and Characterisation of Solid Electrolytes for All-Solid-State Lithium Batteries. DTU Energy Conversion (2014).
- [11] Maekawa, H.; Matsuo, M.; Takamura, H.; Ando, M.; Noda, Y.; Karahashi, T.; Orimo, S.: Halide-Stabilized LiBH_4 , a Room-Temperature Lithium Fast-Ion Conductor. Journal of the American Chemical Society. 131 (2009) 894-895.
- [12] Debart, A.; Paterson, A. J.; Bao, J.; Bruce, P. G.: $\alpha\text{-MnO}_2$ Nanowires: A Catalyst for the O_2 Electrode in Rechargeable Lithium Batteries. Angewandte Chemie – International Edition. 47 (2008) 4597.
- [13] Hassoun, J.; Croce, F.; Armand, M.; Scrosati, B.: Investigation of the O_2 Electrochemistry in a Polymer Electrolyte Solid-State Cell. Angewandte Chemie – International Edition. 50 (2011) 2999-3002.
- [14] Dunst, A.; Sternad, M.; Wilkening, M.: Overall conductivity and NCL-type relaxation behavior in nanocrystalline sodium peroxide Na_2O_2 – Consequences for Na-oxygen batteries. Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology. 211 (2016) 85-93.

- [15] Araujo, R.; Chakraborty, S.; Ahuja, R.: Unveiling the charge migration mechanism in Na_2O_2 : implications for sodium-air batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 17 (2015) 8203-8209.
- [16] Yang, S.; Siegel, D.: Intrinsic Conductivity in Sodium-air Battery Discharge Phases: Sodium Superoxide vs. Sodium Peroxide. *Chemistry of Materials*. 27 (2015) 3852-3860.
- [17] <http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/xrd-analysis/>, letzter Zugriff: 30.10.2016.
- [18] Yu, S.-H.; Pucci, A.; Hertrich, T.; Willinger, M.-G.; Baek, S.-H.; Sung, Y.-E.; Pinna, N.: Surfactant-free nonaqueous synthesis of lithium titanium oxide (LTO) nanostructures for lithium ion battery applications. *Journal of Materials Chemistry*. 21 (2011) 806-810.
- [19] http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html, letzter Zugriff 30.10.2016.
- [20] <http://www.spektrum.de/lexikon/biologie/rasterelektronenmikroskop/55711>, letzter Zugriff 30.10.2016.
- [21] Atkins, P. W.; de Paula, J.: *Physikalische Chemie*. (2006) Wiley-VCH, Weinheim.
- [22] Macdonald, J. R.: *Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment, and Applications*. (2005) Wiley-Interscience, Hoboken.
- [23] <http://nptel.ac.in/courses/103102015/fuel%20cell%20characterization/in%20situ%20-characterization.html>, letzter Zugriff: 9.11.2016
- [24] Tallman, R.L.; Margrave, J.L.; Bailey, S.W.: The crystal structure of sodium peroxide. In: *Journal of the American Chemical Society*. 79 (1957) 2979-2980.
- [25] Haetge, J.; Hartmann, P.; Brezesinski, K.; Janek, J.; Brezesinski, T.: Ordered Large-Pore Mesoporous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Spinel Film Electrodes with Nanocrystalline Framework for High Rate Rechargeable Lithium Batteries: Relationships among Charge Storage, Electrical Conductivity, and Nanoscale Structure. *Chemistry of Materials*. 23 (2011) 4384-4393.
- [26] Yoshida, K.; Suzuki, S.; Kawaji, J.; Unemoto, A.; Orimo, S.: Complex hydride for composite negative electrode-applicable to bulk-type all-solid-state Li-ion battery with wide temperature operation. *Solid State Ionics*. 285 (2016) 96-100.
- [27] Jiang, C.; Honma, I.; Kudo, T.; Zhou, H.: Nanocrystalline Rutil TiO_2 Electrode for High-Capacity and High-Rate Lithium Storage. In: *Electrochemical and Solid State Letters*. 10 (2007) A127.