

IN A U G U R A L – D I S S E R T A T I O N

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen – Mathematischen
Gesamtfakultät

der

Ruprecht - Karls - Universität
Heidelberg

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Christoph Neef

aus Heidelberg

Tag der mündlichen Prüfung: 21.06.2016

Züchtung und Untersuchung von
 LiMPO_4 und Li_2MSiO_4 $M = (\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co})$
Mikro- und Makrokristallen

Gutachter: Prof. Dr. Rüdiger Klingeler
Prof. Dr. Wolfgang Donner

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Herstellung von mikro- und makroskaligen Kristallen der polyanionischen LiMPO_4 und Li_2MSiO_4 ($M = (\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co})$) Verbindungen mittels der mikrowellengestützten Hydrothermalsynthese und des optischen Zonenschmelzverfahrens dargestellt. Die hergestellten Materialien wurden strukturell mittels Einkristall- oder Pulverröntgendiffraktometrie sowie metallurgisch, chemisch und ihre Morphologie betreffend mittels Mikroskopie und Röntgenspektroskopie charakterisiert und weiterführend durch elektrochemische Zyklierung, Impedanzspektroskopie, Magnetometrie und Myonen-Spin-Rotations-/Relaxationsmessungen untersucht. An hydrothermal additivgestützt hergestelltem LiCoPO_4 wurde ein deutlicher Einfluss der Partikelmorphologie auf die elektrochemischen Eigenschaften und die Einsetzbarkeit als Lithium-Ionen Batteriematerial festgestellt. Darüber hinaus wurden zwei polymorphe LiCoPO_4 Modifikation mit Zn und Fe dotiert und die Auswirkungen der Übergangsmetallsubstitution auf die magnetischen und elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Die Spin-Dynamik der tetraedrischen Modifikation wurde anhand von kernmagnetischer Resonanz und μSR untersucht. Dabei wurden magnetische Fluktuationen bis zu hohen Temperaturen beobachtet. Makroskopische Einkristalle der Verbindungen $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1$) und $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ wurden im Zonenschmelzverfahren bei erhöhtem Druck hergestellt und deren genaue Züchtungsparameter bestimmt. Die Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften und Leitfähigkeit von $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ zeigen eine deutliche Dotierungsabhängigkeit des magnetischen Grundzustandes und der magnetischen Anisotropie sowie der anisotropen Hochtemperaturmobilität der Lithium-Ionen. Die Einkristallstruktur der erzeugten $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Modifikation wurde zum ersten Mal bestimmt und deren magnetische Eigenschaften untersucht.

Abstract

This work describes the growth of micro and macro crystals of polyanionic LiMPO_4 and Li_2MSiO_4 ($M = (\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co})$) compounds by the microwave-assisted hydrothermal and by the optical floating-zone method. The structural, metallurgical, morphological and chemical properties of the materials were characterized by means of single-crystal and powder X-ray diffraction, optical and electron microscopy and X-ray spectroscopy. In addition, electrochemical cycling, impedance spectroscopy, magnetometry and muon-spin-rotation/-relaxation were applied. The hydrothermally synthesized LiCoPO_4 materials show a distinct influence of particle morphology on the electrochemical properties. Furthermore, two different LiCoPO_4 polymorphs were doped with Zn and Fe and the effects on the magnetic and electrochemical properties were studied. The spin-dynamics of the tetrahedral polymorph was investigated by means of nuclear magnetic resonance and μSR which results imply magnetic fluctuations up to high temperatures. Macroscopic single crystals $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1$) and $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ were grown by the floating-zone technique at elevated pressure and their exact growth conditions were explored. $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ exhibits a doping dependend magnetic ground state and magnetic anisotropy. An effect of transition metal substitution can also be observed on the anisotropic lithium-conductivity of the materials at higher temperatures. The single-crystal structure of the grown $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ polymorph was solved for the first time and the magnetic properties of the crystal were investigated.

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung	8
2. Theoretische und experimentelle Grundlagen	15
2.1. Kristallzüchtung aus Schmelze und Lösung	15
2.1.1. Das Zonenschmelzverfahren	18
2.1.2. Die Hydrothermalsynthese	23
2.2. Magnetismus von 3d-Übergangsmetallen	28
2.2.1. Paramagnetismus von 3d-Übergangsmetallverbindungen	30
2.2.2. Austauschwechselwirkung und Curie-Weiss-Modell	31
2.3. Versuchsaufbauten und experimentelle Durchführung	34
2.3.1. Strukturelle, morphologische, elektrochemische und magnetische Charakterisierungsmessungen	34
2.3.2. Kristallzüchtung und Probenpräparation	36
2.3.3. Optische Einrichtung der Kristallzüchtungsanlage HKZ	37
2.3.4. Impedanzspektroskopie an Einkristallen	43
3. Morphologie, Elektrochemie und Magnetismus von LiCoPO_4 und $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$	44
3.1. Syntheseprozess	46
3.2. Morphologie und elektrochemische Eigenschaften von LiCoPO_4^o aus der zweistufigen Synthese	48
3.2.1. Synthese	48
3.2.2. Morphologie	49
3.2.3. Lade-/Entlademessungen	54
3.2.4. Potentio-elektrochemische Impedanzspektroskopie	58
3.2.5. Zusammenfassung	62
3.3. Magnetische Eigenschaften von $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ und LiCoPO_4^o	63
3.3.1. Magnetisierungsmessungen	64
3.3.2. Kernspinresonanzspektroskopie	68
3.3.3. Myonen-Spin-Rotation/Relaxation	69
3.3.4. Zusammenfassung	72
3.4. Magnetische und strukturelle Eigenschaften von delithiertem $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$	73
3.4.1. <i>In-situ</i> XRD-Messungen	74
3.4.2. Magnetische Charakterisierung	76
3.4.3. Zusammenfassung und Diskussion	81

4. Dotierungsstudien und Charakterisierung von $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($M=\text{Fe,Zn}$)	82
4.1. Syntheseprozess	83
4.2. Dotierung, elektrochemische und magnetische Eigenschaften von tetraedrischem und olivin-artigem $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zn}_x\text{PO}_4$	84
4.2.1. Synthese, Morphologie und chemische Zusammensetzung	85
4.2.2. Elektrochemische Eigenschaften	89
4.2.3. Magnetische Eigenschaften	91
4.2.4. Zusammenfassung	96
4.3. Dotierungsstudien an $\text{LiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4^{\text{tetra}}$	97
4.3.1. Synthese und Struktur	97
4.3.2. Morphologie und chemische Zusammensetzung	101
4.3.3. Zusammenfassung und Diskussion	105
5. Züchtung von $\text{Li}(\text{Mn,Fe})\text{PO}_4$ Einkristallen und deren strukturelle, magnetische und dielektrische Charakterisierung	106
5.1. Kristallzüchtung und strukturelle Charakterisierung	107
5.1.1. Pulversynthese und experimentelle Parameter	107
5.1.2. Kristallzüchtung	108
5.1.3. Kristallqualität und kristallographische Eigenschaften	113
5.1.4. Zusammenfassung	119
5.2. Magnetische und thermodynamische Eigenschaften	120
5.2.1. Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung	120
5.2.2. Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme	123
5.2.3. Feldabhängigkeit der Magnetisierung	125
5.2.4. Magnetische Phasendiagramme von LiMnPO_4 und LiFePO_4	128
5.2.5. Zusammenfassung	131
5.3. Impedanzspektroskopie an $\text{Li}(\text{Mn,Fe})\text{PO}_4$	132
5.3.1. Ionenleitfähigkeit im Festkörper	132
5.3.2. Messdaten und Datenanalyse	136
5.3.3. Zusammenfassung und Diskussion	148
6. Einkristallzüchtung, strukturelle und magnetische Charakterisierung von $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	152
6.1. Einkristallzüchtung und -Struktur	154
6.1.1. Züchtungseigenschaften und Phasenstabilisierung	156
6.1.2. Mikrostruktur und Elementzusammensetzung	159
6.1.3. Phasendiagramm	162
6.1.4. Einkristalldiffraktometrie und Strukturanalyse	165
6.1.5. Laue-Diffraktometrie und Einkristallpräparation	167
6.2. Magnetische Eigenschaften	168
6.3. Zusammenfassung	171
7. Abschließende Zusammenfassung	172
A. Anhang	176
Literaturverzeichnis	188

1 EINLEITUNG

Die Verfügbarkeit portabler, elektrochemischer Energiespeicher hat in den letzten Jahrzehnten zahlreiche Entwicklungen in der Kommunikation, Unterhaltungselektronik und Mobilität ermöglicht. Gleichzeitig stellen diese neuen Technologien eine wirtschaftliche Triebfeder für die Verbesserung der Energiespeicher dar. Der sich vollziehende Wandel zu einer vernetzten und „digitalen“ Gesellschaft wird von der politischen Bestrebung begleitet, die weltweite Energieerzeugung in den kommenden Dekaden von fossilen auf CO₂-arme oder erneuerbare Technologien umzustellen [1]. In der Bundesrepublik Deutschland besteht darüber hinaus die Absicht mittelfristig aus der Kernenergie auszusteigen [2].

Neben nachfragegesteuerten Entwicklungsanreizen besteht somit auch eine politische und gesellschaftliche Motivation für die Erforschung neuer Speichertechnologien. Der neben den rein technischen Kenngrößen der Energie- und Leistungsdichte entscheidende Parameter derartiger Systeme ist ihr Preis. So stehen in den Bereichen Mobilität und Speicherung des Primärenergiebedarfs bislang keine adäquaten und universellen Technologien zur Verfügung, welche mit zu fossilen Energieträgern vergleichbaren Kosten bereitgestellt werden könnten.

Insbesondere Lithium-Ionen Sekundärbatterien stellen ein wichtiges und öffentlich gefördertes Forschungsfeld dar, da sie im Vergleich zu anderen Technologien eine hohe Leistungsdichte bei gleichzeitig direktem Zugriff auf elektrische Energie bieten und bereits seit geraumer Zeit kommerziellen Einsatz finden. Bisherige Batterien bestehen aus einer Anordnung von Interkalationsmaterialien als Elektroden und in organischen Verbindungen gelösten Lithiumsalzen als Elektrolyt. Derartige Kombinationen bieten gegenüber anderen Systemen eine hohe thermische Stabilität und ermöglichen die Funktion bei hohen Zellspannungen. [3]

Die elektrochemische Reaktion in Li-Ionen Batterien basiert auf der mit Lithium Abgabe und Aufnahme verknüpften Oxidation und Reduktion von Übergangsmetallionen M , welche Teil der Kathodenverbindungen sind und ein Redoxpaar der Form $M^{n+}/M^{(n+1)+}$ bilden. Die Anoden bestehen zumeist aus Kohlenstoffstrukturen, welche eine Einlagerung atomaren Lithiums ermöglichen. Die im System speicherbare Energie ist damit abhängig vom Potential des $M^{n+}/M^{(n+1)+}$ -Redoxpaares gegenüber der Anode und dem volumetrischen und gravimetrischen Verhältnis des Kathoden- und Anodengastmaterials gegenüber den Li-Ionen. Die abrufbare Leistung ergibt sich aus der Fähigkeit der Ionen, die Gastmaterialien betreten bzw. verlassen und durchwandern zu können, sowie der elektronischen Leitfähigkeit der Elektroden.

Aus technischer Sicht ergeben sich daraus eine Vielzahl von Fragestellungen, welche von der Identifikation passender Elektrodenmaterialien bis hin zu deren maßgeschneiderter Herstellung, Form und abschließenden Präparation in Batteriezellen reichen.

Während seit Beginn des kommerziellen Einsatzes von Lithium-Ionen Batterien oxidische Übergangsmetallverbindungen als Kathodenmaterialien verwendet wurden, ist in den vergangenen Jahren vermehrt die neue Klasse der polyanionischen Verbindungen in den Vordergrund der Forschung gerückt. Diese Materialien bestehen aus einem kristallinen Netzwerk polyanionischer tetraedrischer $(XO_4)^{n-}$ - bzw. $(X_mO_{3m+1})^{n-}$ -Gruppen mit $X = P, Si, S, As, Mo, W$, welche polyedrische Positionen der Form MO_x für Übergangsmetallionen M zur Verfügung stellen und darüber hinaus die Interkalation von Lithium-Ionen erlauben [4, 5].

Die Vorzüge gegenüber oxidischen Materialien bestehen in einer oftmals höheren thermischen und strukturellen Stabilität, eher geringeren Toxizität und der Bereitstellung größerer freier Volumina für die Lithium-Ionen, was eine höhere Beweglichkeit ermöglicht. Darüber hinaus kann durch die Wahl der polyanionischen Gruppe Einfluss auf das Redoxpotential der Übergangsmetallionen genommen werden. Die meisten der genannten Eigenschaften sind ein Effekt der starken, kovalenten $X-O$ Bindungen. Diese erzeugen zum einen eine besonders stabile dreidimensionale Struktur, wirken sich jedoch zum anderen auch auf das elektrische Kristallfeld an den Kationenpositionen und die Stärke der $M-O$ Bindungen aus. Auf diese Art besteht ein als *inductive effect* beschriebener deutlicher Einfluss auf das Redoxpotential des $M^{n+}/M^{(n+1)+}$ -Paares. Abhängig von der Elektronegativität von X kann die Kovalenz der $M-O$ Bindung beeinflusst werden, was gegenüber den Oxiden effektiv zur Erhöhung des Redoxpotentials genutzt werden kann. [6, 7, 8]

Ein Nachteil dieser Strukturen ergibt sich aus der offenen, polyedrischen, ecken- oder kantenteilenden Anordnung der Gruppen, was zu einer hohen räumlichen Trennung und damit zu einem geringen Überlapp der Übergangsmetallwellenfunktionen führt. Der elektronische Ladungstransport ist damit meist polaronischer Natur und hat eine geringe Leitfähigkeit zur Folge. [3, 5, 9, 10]

Die Herstellung von Partikeln mit hohem Oberflächen- zu Volumenverhältnis und der Einsatz verschiedener Kohlenstoffbeschichtungsmethoden stellen damit in den meisten Fällen notwendige Voraussetzungen für die Einsetzbarkeit der Materialien als Kathode dar [11, 12, 13].

Die olivin-artig strukturierten Orthophosphate $LiMPO_4$ mit $M = (Mn, Fe, Co, Ni)$ sind auf Grund der kommerziellen Verwendung von $LiFePO_4$ die bekannteste Untergruppe der polyanionischen Kathodenmaterialien. Gegenüber metallischem Lithium weisen die deinterkalierten Phasen ein Reduktionspotential von 4.1 V ($M = Mn$), 3.4 V ($M = Fe$), 4.8 V ($M = Co$) und 5.2 V ($M = Ni$) bei einer theoretischen Kapazität von beinahe 170 mAh/g auf. [7, 14, 15]

Kristallographisch sind die Strukturen aus einem verzerrten Netzwerk hexagonal dicht gepackter Sauerstoffionen aufgebaut, welches tetraedrische, zu einem Achtel mit Phosphor-Ionen

besetzte und oktaedrische, zur Hälfte mit Lithium- und M -Ionen besetzte Positionen aufweist. Das resultierende orthorombische Gitter mit $Pnma$ -Symmetrie ist schematisch in Kap. 3 dargestellt.

Die kommerzielle Einsetzbarkeit von LiFePO_4 ist das Ergebnis einer intensiven Erforschung der physikalischen, chemischen und elektrochemischen Grundlagen des Materials und nachfolgender Materialoptimierungen, wobei insbesondere Größeneffekte ausgenutzt wurden, um ein leistungsfähiges Batteriematerial zu erzeugen. In ausgedehnten *bulk*-Kristallen existiert eine große Mischungslücke zwischen der interkalierten und deinterkalierten Phase, sodass die Ladung bzw. Entladung mit einem strukturellen Phasenübergang 1. Ordnung verknüpft ist und die Interkalationskinetik durch die Verschiebung der entstehenden Phasengrenze limitiert ist [19]. Zudem beträgt die elektronische Leitfähigkeit von LiFePO_4 lediglich etwa 10^{-9} Scm^{-1} [20]. Die Verkleinerung der Partikel auf Dimensionen um mehrere 10 nm hat ein Verschwinden der Mischungslücke zur Folge, sodass über den gesamten Zusammensetzungsbereich $\text{Li}_{1-y}\text{FePO}_4$ mit $0 \leq y \leq 1$ eine einzige Mischkristallphase existiert. [21, 22] Die Verwendung nanoskaliger Partikel mit einer zusätzlichen Kohlenstoffbeschichtung ermöglicht die für technische Anwendungen wichtigen hohen Leistungsdichten und Zyklierungszeiten von wenigen Minuten [23, 24].

Auf Grund der vergleichsweise niedrigen Zellspannung von LiFePO_4 -basierten Batterien stellt die Substitution mit anderen Übergangsmetallen einen vielversprechenden Ansatz zur Erhöhung der Energiedichte dar. Bislang besitzen die Verbindungen der Endglieder mit $M = (\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni})$ jedoch gravierende Nachteile hinsichtlich einer kommerziellen Nutzbarkeit.

LiMnPO_4 besitzt eine hohe thermische und chemische Stabilität und stellt auf Grund seiner gegenüber LiFePO_4 um 0.6 V höheren Spannung einen interessanten Kandidaten für die Anwendung als Batteriematerial dar. Auf Grund der starken Kopplung der Lithiumbewegung an strukturelle Verzerrungen im Material bestehen jedoch kinetische Hemmnisse, welche die Leistungsdichte deutlich begrenzen. Ursache sind Jahn-Teller-Verzerrungen in der Umgebung der Mn^{3+} -Ionen, welche deutliche strukturelle Veränderungen während der De-/Interkalation und eine hohe Volumenänderung von 9% zwischen LiMnPO_4 und MnPO_4 zur Folge haben. Das Material ist daher während der Zyklierung starken mechanischen Belastungen ausgesetzt, welche zu dessen Zerfall führen. [25, 26]

$\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ Verbindungen stellen eine Möglichkeit dar, die hohe Stabilität und Leistungsdichte von LiFePO_4 und die hohe Zellspannung von LiMnPO_4 zu kombinieren. Innerhalb derartiger Mischkristalle ist das $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ -Redoxpaar leichter zugänglich als im LiMnPO_4 Endglied. Die De-/Interkalationsreaktion verläuft in zwei Schritten, welche bei den für die beiden $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - und $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ - Redoxpaare charakteristischen Zellspannungen von 3.4 V und 4.1 V stattfinden [27]. Während die Redoxreaktion der Mn-Ionen im gesamten Zusammensetzungsbereich x als Zweiphasenreaktion mit Mischungslücke zwischen interkalierter und deinterkalierter Phase abläuft, existiert für $x \geq 0.6$ ein einphasiger Redoxbereich der Fe-Ionen,

ähnlich zu dem bei Nanoskalierung auftretenden Effekt. Für Zusammensetzungen $x > 0.9$ überwiegen die strukturell destabilisierenden Eigenschaften von LiMnPO_4 . [28, 29]

Durch Nanoskalierung und Kohlenstoffbeschichtung konnten in der Literatur $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ Materialien mit einem Mn-Anteil $x \geq 0.8$ und einer reversiblen und langzeitstabilen Kapazität von über 150 mAh/g hergestellt werden. Selbst bei einer hohen Entladestromstärke von 2C konnte dabei eine Kapazität von über 100 mAh/g erreicht werden, was die Eignung der Mischkristalle als Hochvolt- und Hochleistungsmaterialien verdeutlicht. [30, 31, 32]

Die Substitution von Fe- mit Co- oder Ni-Ionen, bzw. die Verwendung der Endglieder LiCoPO_4 oder LiNiPO_4 ermöglicht theoretisch eine noch deutlichere Erhöhung der Energiedichte des Kathodenmaterials. Das Redoxpaar $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ in LiNiPO_4 ist jedoch auf Grund seines hohen Potentials gegenüber Lithium innerhalb des Stabilitätsbereiches herkömmlicher Elektrolyte nicht zugänglich [14]. Ebenso stellt die hohe Zellspannung von LiCoPO_4 und die insbesondere gegenüber dem Elektrolyten hohe chemische Reaktivität der deinterkalierten CoPO_4 Phase ein bislang ungelöstes Hindernis dar [33, 34, 35].

Bisherige Versuche, die mangelnde chemische Stabilität von LiCoPO_4 zu verbessern, basieren auf der Zugabe oberflächenaktiver Additive zum Elektrolyten [36, 37, 38, 39], der Beschichtung der LiCoPO_4 Oberfläche [40, 41] oder der Dotierung durch andere Übergangsmetalle [42, 43, 44], insbesondere Fe. Durch Dotierung der Struktur mit 1 % Yttrium wurde eine reversible Entladekapazität von 153 mAh/g, nahe der theoretischen Kapazität, erreicht, wobei das so erzeugte Material eine geringe Zyklenfestigkeit besitzt [35]. Durch Herstellung von $\text{LiCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ Mischkristallen konnte eine Kapazität von 147 mAh/g erreicht werden, welche nach 100 Zyklen bei einer Stromstärke von C/10 noch zu 96 % vorhanden war [44].

Diese Ergebnisse zeigen, dass durch die Optimierung der Materialdotierung und die Wahl eines stabilen Elektrolytsystems für den Einsatz in Lithium-Ionen Batterien geeignete Kombinationen gefunden werden könnten. Die Hochstromfähigkeit und Leistungsdichte kann dann ähnlich zu LiFePO_4 und $\text{Li}(\text{Mn,Fe})\text{PO}_4$ durch Anpassung der Partikelmorphologie und Kohlenstoffstrukturierung verbessert werden.

Neben der olivin-artigen $Pnma$ -Phase (hier: LiCoPO_4^o) existieren weitere polymorphe Modifikationen von LiCoPO_4 [45, 46]. So wurde erstmals durch Jähne und Neef et al. durch Einsatz mikrowellengestützter Hydrothermalsynthese die metastabile $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ Modifikation mit $Pn2_1a$ -Symmetrie hergestellt. Im Gegensatz zu den olivin-artigen Phosphaten mit sechsfacher Koordinierung ist das Co-Ion in dieser Struktur tetraedrisch durch vier Sauerstoffionen koordiniert (siehe Abb. 3.1 in Kap. 3). Das Material vollzieht eine irreversible strukturelle Umwandlung in die olivin-artige Phase bei Temperaturen oberhalb von 225 °C. In ersten elektrochemischen Untersuchungen wurde das Potential des $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ -Redoxpaares zu 5.1 V / 4.8 V bestimmt. Die Reversibilität der Lithium-Deinterkalation ist jedoch niedrig, sodass bislang eine Endladekapazität von lediglich 30 mAh/g erreicht wurde. [45].

Die in Bezug auf Lithium-Ionen-Kathodenmaterialien relativ neue Klasse der Orthosilikate Li_2MSiO_4 ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) stellt neben den Phosphaten eine weitere, vielversprechende Gruppe polyanionischer Kathodenmaterialien dar. Die Verbindungen treten in verschiedenen polymorphen Modifikationen auf, wobei sich diese neben ihrer strukturellen Stabilität auch wesentlich in ihren elektrochemischen Eigenschaften unterscheiden [47, 48]. Strukturell besitzen die Materialien eine enge Verwandtschaft zu Li_3PO_4 . So können die Verbindungen als ein leicht verzerrtes Gitter hexagonal dicht gepackter Sauerstoffebenen mit tetraedrischen Kationenpositionen zwischen den Schichten beschrieben werden. Dabei unterscheiden sich die Modifikationen durch die Anordnung und Verteilung der SiO_4^- , LiO_4^- und MO_4^- -Tetraeder, welche entweder im Gitter gleich (β -Phasen „all-up“) oder alternierend (γ -Phasen „up-down“) ausgerichtet sein können. Auf diese Art existieren verschiedene monokline und orthorhombische Strukturen. [4] Die Kristallstrukturen verschiedener $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Polymorphe sind in Kap. 6 dargestellt. Die Kristallbildungsenergien der verschiedenen Modifikationen liegen mitunter sehr nahe beieinander, sodass, abhängig von der Herstellungsmethode und -temperatur, Koexistenzgebiete mehrerer Phasen existieren und schon geringe Änderungen der Syntheseparameter zur Stabilisierung einer anderen Kristallstruktur führen können. [49]

Ein besonderes Interesse an diesen Materialien besteht auf Grund der theoretischen Möglichkeit, durch Nutzung der beiden M^{2+}/M^{3+} - und M^{3+}/M^{4+} -Redoxpaare zwei Lithium-Ionen pro Formeleinheit aus dem Material de- bzw. in das Material interkalieren zu können, was eine hohe Kapazität von 322 mAh/g ermöglichen würde. Experimentell wurde dies nur für $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ erreicht [50]. Die bislang in $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ zugängliche Kapazität entspricht hingegen lediglich der Interkalation eines einzigen Lithium-Ions pro Formeleinheit [49].

Während die Materialien hinsichtlich ihrer hohen möglichen Energiedichte vielversprechende Kathodenmaterialien darstellen, ist ihre praktische Anwendbarkeit stark durch die geringe elektronische Leitfähigkeit beschränkt. So liegt die spezifische Leitfähigkeit von $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ bei Raumtemperatur mit $\sigma = 5 \cdot 10^{-16} \text{ Scm}^{-1}$ nochmals einige Größenordnungen unterhalb des Wertes von LiFePO_4 . Zudem erfordert die Deinterkalation des zweiten Lithium-Ions eine Zellspannung größer 4.5 V, was die Stabilitätsgrenze herkömmlicher Elektrolyte überschreitet. [49]

Die Struktur des jeweiligen Li_2MSiO_4 Ausgangsmaterials ist während der elektrochemischen Zyklisierung Veränderungen unterworfen, die einen hohen Einfluss auf die Zellspannung ausüben [47]. So lassen Berechnungen in Ref. [48] erwarten, dass einige der möglichen Modifikationen eine elektrochemisch induzierte Phasenumwandlung in stabilere Strukturen vollziehen, was in $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ mit einem Absinken der Zellspannung um 0.3 V verbunden ist [49]. Neben Änderungen des Redoxpotentials der Materialien kann sich die strukturelle Umwandlung auch auf die Langzeitstabilität auswirken.

Die beschriebenen Verbindungen wurden im Vorangegangenen rein in Bezug auf ihre Materialeigenschaften oder potentiellen Eigenschaften als Lithium-Ionen Kathodenmaterialien vorgestellt. Hinsichtlich dieser Eigenschaften, aber auch der kommerziellen Einsetzbarkeit der Materialien spielt deren Herstellungsmethode eine wichtige Rolle. Auf Grund der guten Skalier- und Reproduzierbarkeit finden industriell bislang vor allem keramische Hochtemperaturverfahren Anwendung [5]. Die notwendigen Synthesetemperaturen von mehreren 100 °C erfordern jedoch einen hohen Energieaufwand und bieten darüber hinaus nur eine geringe Kontrollmöglichkeit über die erzeugten Partikelformen und Größenverteilungen. Die Präparation der Verbindungen als Batteriematerialien zieht daher meist weitere Behandlungsschritte wie Mahl- oder Beschichtungsvorgänge nach sich [52].

Als energie- und zeiteffiziente Alternativen wurden daher in den letzten Jahren verschiedene Niedrigtemperaturverfahren wie z.B. Hydro- oder Solvothermalprozesse oder Sol-Gel Synthesen diskutiert [53, 54, 55]. Diese bieten den generellen Vorteil, neben der Erzeugung der gewünschten kristallinen Struktur gleichzeitig die Morphologie und Größe der Partikel kontrollieren zu können, sowie im selben Schritt gegebenenfalls bereits eine zusätzliche Kohlenstofffunktionalisierung der Materialien vornehmen zu können. Die Verfahren ermöglichen insbesondere die Herstellung von Nanopartikeln, was häufig eine notwendige Voraussetzung ist, um die im Vorangegangenen beschriebenen kinetischen Hemmnisse zu kompensieren.

Während für den Einsatz in Batterien damit die Synthese und Anwendung von Mikro- oder Nanokompositen, Mischphasen und beschichteten Materialien relevant ist, erfordert die Untersuchung fundamentaler physikalischer Prozesse und Materialparameter gerade die Verfügbarkeit möglichst einphasiger und einkristalliner Materialien. Ausgehend von der Untersuchung derartiger *bulk*-Materialien kann dann der Einfluss von Größe und Form sowie Kristallstruktur und Defekten auf die Prozesse während der Interkalation untersucht werden, um ein grundlegendes Verständnis der Vorgänge und Materialien zu erhalten, Vergleiche mit theoretischen Modellen durchführen zu können und davon ausgehend Vorhersagen für veränderte oder neue Materialien treffen zu können. Zudem erlaubt die Herstellung einkristalliner Proben die weitergehende Untersuchung der physikalischen, wie z.B. der anisotropen elektronischen, der strukturellen und der thermodynamischen Eigenschaften dieser Systeme.

Gleichzeitig stellen die vorgestellten Übergangsmetallverbindungen auf Grund ihrer Kopplung zwischen elektronischen und strukturellen Freiheitsgraden interessante korrelierte Elektronensystem dar. So zeigen die Orthophosphate einen ausgeprägten magnetoelektrischen Effekt [16, 17] Weitere Beispiele finden sich in der Entdeckung einer ferrotoroidalen Domänenstruktur in LiCoPO_4 [18] oder der Unterdrückung von Supraleitung in $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [56].

In der hier vorliegenden Arbeit wurden Mikro- und Makrokristalle der polyanionischen Orthophosphat- und Orthosilikatgruppen hergestellt und sowohl in Bezug auf Ihre Anwendung in Lithium-Ionen Batterien, als auch auf ihre fundamentalen strukturellen und magnetischen Eigenschaften hin untersucht. Olivin-artiges LiCoPO_4^o und tetraedrisches LiCoPO_4^{tetra} wurden mittels mikrowellengestützter Hydrothermalsynthese hergestellt. Für die Züchtung von $\text{Li}(\text{Mn,Fe})\text{PO}_4$ und $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Einkristallen wurde ein tiegelfreies, optisches Zonenschmelzverfahren unter erhöhtem Umgebungsdruck angewendet. Die kleinste Abmessung der erzeugten LiCoPO_4 Kristalle beträgt etwa 100 nm. Die Kristalle der Serie $\text{Li}(\text{Mn,Fe})\text{PO}_4$ erreichen Größen bis in den Zentimeterbereich hinein. Die unterschiedlichen Fragestellungen dieser Arbeit konnten durch die Wahl der Züchtungsmethode somit auf der jeweils relevanten Längenskala untersucht werden.

Die etwa zu gleichen Teilen mit der Herstellung und Charakterisierung der Materialien befasste Arbeit ist wie folgt gegliedert: In Kap. 2 werden zunächst die Grundlagen der Kristallzüchtung aus Schmelze und Lösung sowie deren Anwendung im optischen Zonenschmelzverfahren und der Hydrothermalsynthese dargelegt. Danach werden die experimentellen Details der durchgeführten Versuche erläutert, wobei der Schwerpunkt auf der im Rahmen dieser Arbeit in Betrieb genommenen Hochdruck-Kristallzüchtungsanlage (HKZ) gelegt ist.

Kap. 3 befasst sich mit der Herstellung und Untersuchung von LiCoPO_4^o und LiCoPO_4^{tetra} Mikrokristallen. Im ersten Teil werden die Auswirkungen einer veränderten Partikelmorphologie auf die elektrochemischen Eigenschaften von LiCoPO_4^o dargestellt. Die strukturellen Änderungen während der Zyklierung von LiCoPO_4^{tetra} werden anhand von XRD- und Magnetisierungs-messungen analysiert. Darüber hinaus wird die magnetische Ordnung und Spin-Dynamik bei tiefen Temperaturen beider LiCoPO_4 Modifikationen vergleichend untersucht. Im folgenden Kap. 4 sind Dotierungsstudien an LiCoPO_4^{tetra} und LiCoPO_4^o dargestellt. Hierbei werden die Möglichkeiten einer Zn- und Fe-Substitution auf dem Co-Platz und deren Auswirkungen auf die strukturellen und elektrochemischen Eigenschaften der Materialien diskutiert.

Die Züchtungseigenschaften der $\text{Li}(\text{Mn,Fe})\text{PO}_4$ Einkristalle werden in Kap. 5 betrachtet. Anschließend findet sich eine eingehende Untersuchung der magnetischen Anisotropie und Dotierungsabhängigkeit des antiferromagnetisch geordneten Grundzustandes der Systeme bei tiefen Temperaturen, sowie der ionischen Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen. Kap. 6 behandelt die Herstellung und Charakterisierung von $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Einkristallen und das deren Züchtung bestimmende Phasendiagramm.

2 THEORETISCHE UND EXPERIMENTELLE GRUNDLAGEN

2.1 KRISTALLZÜCHTUNG AUS SCHMELZE UND LÖSUNG

Kristalle lassen sich aus Schmelzen, Lösungen, Gasen und auch Festkörpern herstellen, wenn dadurch die freie Enthalpie G des Systems:

$$G = U + pV - TS \quad (2.1)$$

minimiert werden kann, wobei U die innere Energie, p der Druck, V das Volumen, T die Temperatur und S die Entropie des Systems darstellen. Die treibende Kraft im Kristallisationsprozess ist damit die freie Enthalpiedifferenz zwischen Ausgangs- und kristalliner Phase (siehe Abb. 2.1 (a)), welche als

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.2)$$

angegeben werden kann, wobei H der Enthalpie entspricht. Bei einem Übergang von flüssig nach fest, für den $\Delta V \approx 0$ gilt, entspricht die Änderung der Enthalpie dabei im Wesentlichen der Änderung der inneren Energie. Auf diese Art lassen sich im Allgemeinen durch p , T , V oder auch die Stoffkonzentration c definierte Schmelz- oder Lösungspunkte finden, welche den Phasenübergang eines Kristalls in flüssige oder gelöste Form angeben und bei denen im Gleichgewicht $\Delta G = 0$ gilt und damit eine Schmelztemperatur $T_m = \Delta H / \Delta S$ festgelegt ist. Der umgekehrte Fall der Kristallisation aus einer flüssigen oder gasförmigen Phase lässt sich jedoch weit weniger spezifisch festlegen, da zum Kristallwachstum nötige Aktivierungsenergien aufgebracht werden müssen und der Wachstumsprozess damit einem Nichtgleichgewichtsprozess entspricht. [57]

Die Entstehung eines Kristalls kann dabei aus energetischer Sicht in den Vorgang der Keimbildung oder Nukleation und das anschließende Kristallwachstum unterteilt werden. Neben der Absenkung der freien Enthalpie durch die Erzeugung eines kristallinen Volumens muss bei der Erzeugung eines Keims Grenzflächenenergie zur Formierung der Phasengrenze zwischen Keim

und umgebendem Medium aufgebracht werden, welche G erhöht. Unterhalb eines kritischen Keimvolumens oder Radius (r_K) muss daher Keimbildungsarbeit geleistet werden und der Keim befindet sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht mit der umgebenden Phase, weshalb dieser Zustand als metastabil bezeichnet wird. Es gilt dabei, dass sich der kritische Keimradius:

$$r_K = \gamma/\Delta G \quad (2.3)$$

umgekehrt proportional zu ΔG verhält, wobei γ die Oberflächenspannung des Keims im umgebenden Medium darstellt. [57]

Abb. 2.1 (b) zeigt ein allgemeines Phasendiagramm, in dem der Kristallisationsprozess eines Stoffes entweder durch Temperaturreduktion oder Konzentrationserhöhung in einer Lösung eingeleitet werden kann. Im Fall einer Unterkühlung ΔT des Systems unter die Liquiduskurve besteht eine freie Enthalpiedifferenz von $\Delta G = \Delta H \cdot \Delta T/T_m$, welche die Kristallisationsaffinität steigert und den kritischen Radius reduziert. Für den Fall der Übersättigung Δc einer Lösung ist die freie Enthalpiedifferenz proportional $\Delta G \propto \ln[\Delta c/c_0 + 1]$, wobei c_0 der Sättigungskonzentration des Stoffes entspricht.

Im metastabilen Bereich kommt es dabei noch nicht zur spontanen Keimbildung. Diese tritt erst im instabilen Bereich auf und mündet bei starker Übersättigung bzw. Unterkühlung schließlich in amorphe Ausfällungen.

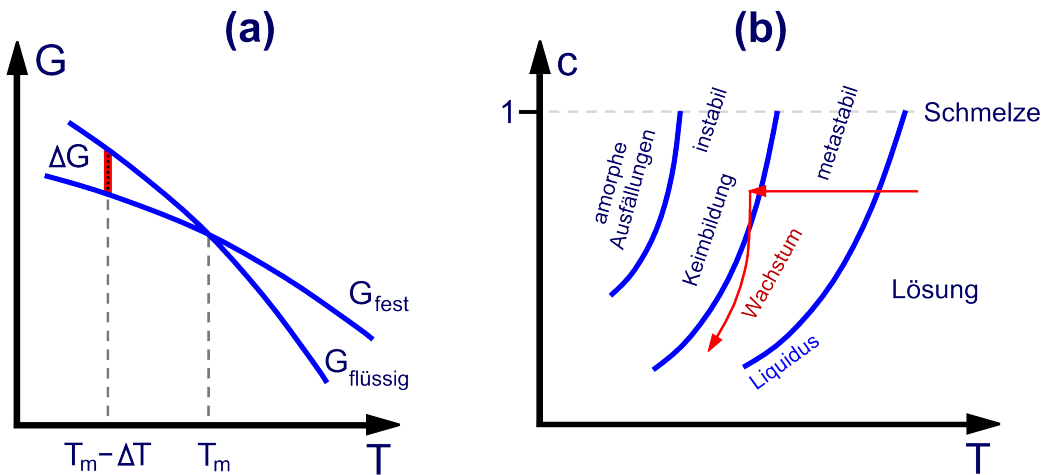


Abbildung 2.1.: (a) Freie Enthalpie G eines Systems an der Phasengrenze zwischen fest und flüssig. (b) Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Stabilität einer Lösung, welche durch Unterkühlung oder Übersättigung in einen instabilen Bereich überführt werden kann.

Da es sich bei der Keimbildung um einen thermisch aktivierten Vorgang handelt, sind die Keimbildungsrate und damit auch die Anzahl der Keime proportional zum Boltzmannfaktor $\propto \exp[-\Delta G_K/k_B T]$, wobei ΔG_K der Keimbildungsarbeit und k_B der Boltzmannkonstanten

entspricht. Die Anzahl der Keime kann damit effektiv dadurch beeinflusst werden, wie schnell und wie tief ein System in den Zustand der Unterkühlung oder Übersättigung gebracht wird. [57]

Neben der so betrachteten homogenen Keimbildung bei kritischen Bedingungen kann primäres Kristallwachstum auch durch das Vorhandensein von Fremdkörpern, Oberflächen oder Ladungen initiiert werden, da hierdurch die Grenzflächenenergie gegenüber spontan gebildeten Keimen stark herabgesetzt sein kann. Von sekundärem Kristallwachstum spricht man bei dem gezielten Einbringen von Keimkristallen. [58]

Bei Anwesenheit eines thermodynamisch stabilen Keims oder Keimkristalls ist ein Kristallwachstum im metastabilen Bereich möglich, wodurch die freie Enthalpie des Systems abgesenkt wird. Die Kinetik der Anlagerung von atomaren oder molekularen Bausteinen auf der Kristalloberfläche wird sowohl durch die Kristallstruktur und Oberflächenrauheit als auch durch das Adsorptionsverhalten, die Oberflächenmobilität und Diffusivität im umgebenden Medium bestimmt.

Aus kristallographischer Sicht spielt dabei die Absättigung einer Oberfläche mit geschlossenen Bindungen eine besondere Rolle, da hierdurch die Möglichkeiten zur Anlagerung neuer Bausteine vorgegeben ist. Man unterscheidet dabei zwischen glatten Flächen (F), Stufenflächen (S) und Knickflächen (K) [59], welche sich durch die kristallographische Rauheit in der Zahl günstiger Anlagerungsplätze unterscheiden. Im Sinne der Kristallmorphologie sind dabei besonders die F-Flächen wichtig, da diese langsam wachsen und damit häufig als ausgeprägte Flächen im Kristallhabitus auftreten.

Die auf diese Weise kristallographisch gegebene Wachstumsform kann durch orientierte Keimkristalle oder die Zugabe von oberflächenaktiven Additiven (siehe Abschnitt 2.1.2.1 und 3.2) beeinflusst werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit angewendeten Kristallzüchtungsmethoden des optischen Zonenschmelzverfahrens und der mikrowellenunterstützten Hydrothermalsynthese werden in den folgenden Abschnitten näher erläutert.

2.1.1 DAS ZONENSCHMELZVERFAHREN

Beim Zonenschmelzverfahren (*Floating-Zone*) handelt es sich um ein Kristallzüchtungs- oder Reinigungsverfahren, in dem meist zylindrische, ausgedehnte Proben in einem Teilvolumen aufgeschmolzen werden und die resultierende Schmelzzone durch die Proben bewegt wird. Die Heizenergie kann thermisch, induktiv, durch Elektronen- oder Plasmastrahlen oder optisch auf die Probe übertragen werden. Industriell wird die Methode vor allem für die Reinigung von Halbleitermaterialien sowie für die Kristallzucht von Metallen eingesetzt. Sie zeichnet sich insbesondere durch die Möglichkeit aus, Defekt- und Verunreinigungsichten während der Züchtung kontrollieren zu können. [58]

Im Allgemeinen sind die Parameter Druck und Konzentration während des Zonenschmelzprozesses fest, sodass Keim- und Kristallwachstum durch eine Unterkühlung ΔT der Schmelze initiiert werden. Da stets nur ein Teilvolumen der Probe aufgeschmolzen ist und damit eine permanente Grenzschicht zwischen fester und flüssiger Phase existiert, kann der Züchtungsvorgang als sekundäres von dieser Grenze ausgehendes Kristallwachstum beschrieben werden.

2.1.1.1 PHASENDIAGRAMME UND ERSTARREN AUS DER SCHMELZE

Die möglichen Vorgänge beim Schmelzen und Erstarren von im Allgemeinen mehrkomponentigen Systemen sind beispielhaft im Phasendiagramm in Abb. 2.2 (a) dargestellt. Im gezeigten Zweikomponentensystem $A_{1-x}B_x$ existieren drei feste Phasen \underline{A} , \underline{B} und \underline{AB} , welche jeweils einen schmalen Zusammensetzungsbereich aufweisen, sowie Mischungen der Phasen \underline{A} und \underline{AB} , sowie \underline{AB} und \underline{B} . Eine beliebige Materialzusammensetzung x kann entweder kongruent (bei $x = 0, 1, x_1, x_3, x_4$) oder inkongruent (alle anderen x) schmelzen. So ist es möglich, Einkristalle der Zusammensetzungen A , $A_{1-x_3}B_{x_3}$ und B aus Schmelzen mit der jeweiligen selben Zusammensetzung zu züchten. Um jedoch einen Kristall der Zusammensetzung $A_{1-x_2}B_{x_2}$ zu erhalten, muss die Schmelze die Zusammensetzung $x_2^{liq.}$ besitzen. Eine derartige Züchtung durch Abkühlen unterhalb von T_2 führt zu einer Anreicherung der Komponente A in der Schmelze, sodass sich das System so lange entlang der Liquiduskurve nach links bewegt, bis der eutektische Punkt bei x_1, T_1 erreicht ist und ein Gefüge der Phasen \underline{A} und \underline{AB} erstarrt. Im Fall eines sehr langsamen Abkühlens folgt auch die Zusammensetzung der festen Phase der Soliduslinie, sodass die Zusammensetzung x_2 während des Züchtungsvorgangs nicht beibehalten wird.

Im allgemeinen Fall mehrkomponentiger Phasen unterscheiden sich die Zusammensetzungen x_L der Schmelze und x_S des erstarrten Materials, was durch den Verteilungskoeffizienten

$$k = x_S/x_L \quad (2.4)$$

des Systems (hier: $x_2/x_2^{liq.}$) beschrieben wird und für $k \neq 1$ in Abb. 2.2 (b) dargestellt ist.

Für das Zweikomponentensystem $A_{1-x}B_x$ steigt mit $k < 1$ die Konzentration x der Komponente B in der Schmelze im Verlauf des Erstarrungsvorgangs an, da die feste Phase reich an A ist. Der Arbeitspunkt des Systems verschiebt sich damit nach rechts und T_m sinkt. Für $k > 1$ verschiebt sich der Arbeitspunkt nach links, was ebenfalls zu einer Absenkung von T_m führt. Für den Fall eines stationären Konzentrationsverhältnisses zwischen Festkörper und Schmelze spricht man vom Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten k_0 .

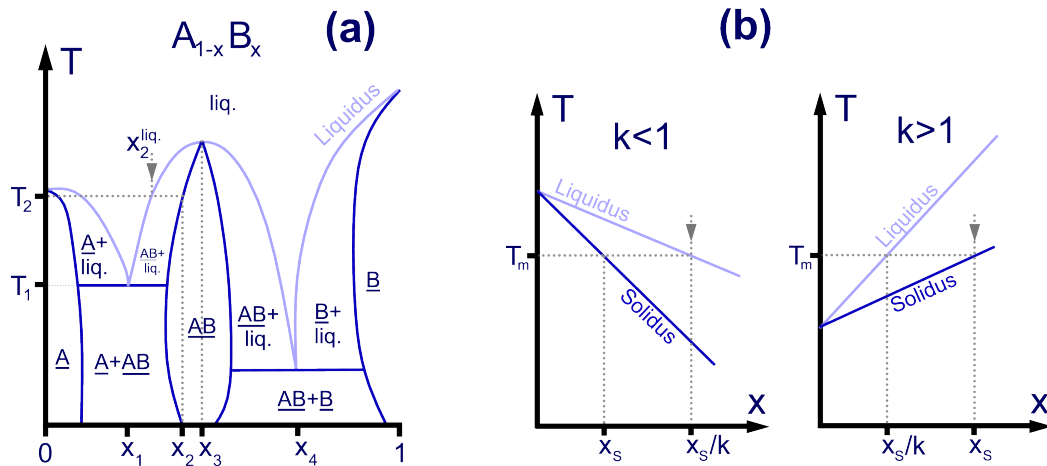


Abbildung 2.2.: (a) Phasendiagramm eines Zweikomponentensystems $A_{1-x}B_x$ mit drei möglichen kristallinen Phasen. (b) Darstellung von Verteilungskoeffizienten $k \neq 1$ und der resultierenden Stoffkonzentration in Schmelze und Festkörper.

In realen Systemen ist die Konzentration der Komponenten im erstarrten Festkörper damit abhängig vom Volumen der Schmelze und von Transportvorgängen innerhalb der Schmelze und des Festkörpers. Bei fehlender Durchmischung der Schmelze und niedriger Diffusivität der Komponenten kann sich durch die Segregation ein „Konzentrationsberg“ einer Spezies an der fest/flüssig Grenzfläche ausbilden, was zu einem effektiven Verteilungskoeffizienten $k_{\text{eff}} > k_0$ führt, da die Konzentration im Festkörper nun nicht mehr durch die gemittelte Konzentration in der Schmelze bestimmt ist. Ein Gleichgewichtszustand, welcher durch eine konstante Konzentration in Festkörper und Schmelze definiert ist, ist für Verteilungskoeffizienten $k \neq 1$ in tiegelbasierten Züchtungsmethoden mit endlichem Schmelzvolumen damit nur schwer einstellbar. Das Zonenschmelzverfahren bietet jedoch die Möglichkeit einen stabilen Zustand auch bei kleinen Volumina herzustellen. [58, 60]

2.1.1.2 ZÜCHTUNGSVERLAUF BEIM ZONENSCHMELZEN

Bei der Kristallzüchtung im Zonenschmelzverfahren kann die Zusammensetzung des erstarrten Kristalls (Keimbarrens), der Schmelzzone und des noch nicht geschmolzenen Nährbarrens im Allgemeinen unterschiedlich sein. Der Einfluss von Komponentensegregation und damit mögliche Konzentrationsgradienten im gezüchteten Kristall ist durch das Verhältnis der

Volumina von Keim- und Nährbarren sowie der Schmelzzone gegeben. Abb. 2.3 (a) zeigt das Phasendiagramm eines Zweikomponentensystems $A_{1-x}B_x$ ohne Mischbarkeitslücke. Wird in einem Nährbarren der Konzentration x_0 oberhalb von T_1 eine Schmelzzone gebildet und durch den Barren bewegt, so besitzt der erstarrte Teil zunächst die Zusammensetzung $x_1 < x_0$. Die Zone wird so lange mit der Komponente B angereichert, bis ihre Konzentration $x_2 > x_0$ entspricht. Das System befindet sich nun bei einer Liquidustemperatur von T_2 im Gleichgewicht, da die Zusammensetzungen des erstarrenden Volumens und des durch den Nährbarren nachgelieferten Volumens identisch sind.

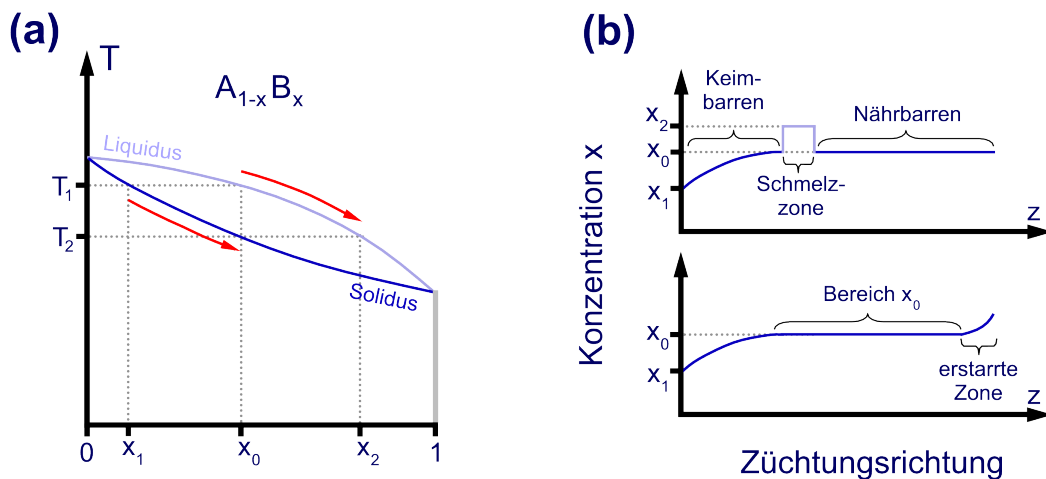


Abbildung 2.3.: (a) Phasendiagramm eines Zweikomponentensystems $A_{1-x}B_x$ ohne Mischbarkeitslücke. (b) Ortsabhängiger Konzentrationsverlauf während eines Kristallzüchtungsexperiments mit Verteilungskoeffizienten < 1 während (oben) und nach der Kristallzüchtung (unten).

Der ortsabhängige Konzentrationsverlauf in Züchtungsrichtung ist in Abb. 2.3 (b) für eine vollständig durchmischte Schmelzzone dargestellt. Bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes steigt die Konzentration im erstarrten Volumen von x_1 auf x_0 an. Sie entspricht nun der Konzentration im Nährbarren. Die Zone besitzt die Zusammensetzung x_2 (oberes Teilbild). Die Konzentration im erstarrten Volumen ist bis zum Ende der Zucht konstant, die erstarrte Schmelzzone ist reich an Komponente B (unteres Teilbild). [60]

Die Einstellbarkeit eines Gleichgewichtszustands wird damit durch das kleine Zonenvolumen und die unterschiedlichen Zusammensetzungen von Schmelze und Nährbarren erreicht. Um in der praktischen Anwendung den Bereich konstanter Stöchiometrie zu vergrößern, kann bei Kenntnis des Phasendiagramms auch eine Lösungsmitteltablette der Konzentration x_2 eingesetzt werden, welche zu Beginn geschmolzen wird und somit die Zone bildet.

Auf Grund der hier gezeigten starken Konzentrationsabhängigkeit des Züchtungsvorgangs wird dieser entscheidend durch die Durchmischung, bzw. die Transporteigenschaften der Zone bestimmt. Neben der Zonenviskosität und thermischen Leitfähigkeit können diese Eigenschaften in der Praxis durch Rotationsbewegungen der Barren [61] oder externe magnetische [62, 63]

und elektrische Felder [64] beeinflusst werden. Die maximale Wachstumsgeschwindigkeit eines homogenen Kristalls ist damit durch den Materialtransport und die Fähigkeit der Zone den gewünschten Konzentrationsverlauf auszubilden gegeben.

2.1.1.3 DRUCKEINFLUSS BEI DER KRISTALLZÜCHTUNG

Druck und Zusammensetzung der umgebenden Atmosphäre können genutzt werden, um die Züchtung chemisch, kinetisch oder thermisch zu beeinflussen. In vielen Fällen kann dabei die Oxidativität oder Reduktivität der Atmosphäre, z.B. durch Einstellung der Partialdrücke von O₂, H₂ oder CO/CO₂ in der Züchtungsatmosphäre genutzt werden, um die gewünschte Valenz von Metallen innerhalb von Oxidverbindungen einzustellen. Beispiele finden sich im Bereich der Kuprate [65, 66, 67], Nickelate [68], Titanate [69] und anderen.

Die Wahl des absoluten Drucks der Atmosphäre kann hingegen genutzt werden, um einerseits die Gasaufnahme in Schmelzen zu verhindern, wie es bspw. durch eine Vakuumatmosphäre bei zahlreichen Metallschmelzen realisiert wird, oder aber den Abdampf leicht flüchtiger Komponenten aus der Schmelze durch Anlegen eines Überdrucks zu verhindern. Ein Abdampfen ist unerwünscht, da sich dadurch zum einen die Zusammensetzung der Schmelze verändert und zum anderen - im Fall des optischen Zonenschmelzverfahrens - eine Materialkondensation an anderer Stelle in der Anlage zur Minderung der Heizleistung führen kann.

Im Allgemeinen verhält sich das Abdampfen aus einer Flüssigkeit proportional zum Dampfdruck, welcher durch die Clausius Clapeyron Gleichung beschrieben wird:

$$dp/dT = \Delta H/(\Delta VT) \quad (2.5)$$

Hierbei ist p der Dampfdruck, ΔH die Verdampfungsenthalpie, ΔV der Volumenunterschied zwischen gasförmiger und flüssiger Phase und T die Temperatur. Das positive Differential $dp/dT > 0$ ergibt für den Fall idealer Gase einen exponentiellen Anstieg des Dampfdrucks mit der Temperatur. [58] Für die Elemente Li, Fe und Mn ergeben sich bei einer für die Kristallzüchtung typischen Temperatur von 1000 °C Dampfdrücke von 57.4 mbar, $5.2 \cdot 10^{-7}$ mbar und $2.5 \cdot 10^{-2}$ mbar [70]. Zwar liegt der Dampfdruck des Lithiumoxids Li₂O, wie es im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurde, im Vergleich zum Metall nur bei $< 10^{-4}$ mbar [71], jedoch kann dies im Verlauf der Züchtung dennoch zu starkem Beschlag in der Anlage führen [72].

Der für die Verringerung des Abdampfes entscheidende Parameter ist die mittlere freie Weglänge eines aus der Schmelze gelösten Moleküls, welche sich umgekehrt proportional zur Dichte und zum Wirkungsquerschnitt der umgebenden Gasmoleküle verhält. Im Idealfall verhält sich die Dichte proportional zum Druck und der Wirkungsquerschnitt proportional zum Moleküldurchmesser. Besonders schwere Gase bei hohem Druck erhöhen damit die Wahrscheinlichkeit, abgedampfte Moleküle zurück in die Schmelze zu reflektieren.

Im Falle von Inertgasen eignen sich somit besonders Argon-Hochdruckatmosphären [73, 74]. Konvektionsströme und damit die Kühlung der Probe durch die umgebende Atmosphäre werden sowohl durch die Dichte als auch den Druck der Atmosphäre beeinflusst. Bei einer hohen Heizleistung und einem hohen Gasdruck können dabei Turbulenzen entstehen, welche mechanische Kräfte auf die Barren ausüben und damit destabilisierend wirken.

2.1.1.4 GEOMETRIE UND STABILITÄT DER SCHMELZZONE

Für die erfolgreiche Kristallzüchtung im optischen Zonenschmelzverfahren ist ein zeitlich stabiles Wachstum und insbesondere eine stabile Zone erforderlich. Im Allgemeinen ergeben sich die Zonenform und Stabilität aus dem Zusammenspiel von hydrostatischem Druck in der Schmelze, Gravitation und Oberflächenspannungen an den Phasengrenzen. Die maximale stabile Länge l_m einer Schmelzzone zwischen zwei zylindrischen Flächen ergibt sich nach Ref. [75] zu:

$$l_m \propto (\gamma/\rho g)^{1/2} \quad (2.6)$$

wobei γ die Oberflächenspannung und ρ die Dichte der Schmelze, sowie g die Erdbeschleunigung ist. Eine Abhängigkeit vom Zonendurchmesser besteht nur für kleine Durchmesser. Dadurch sind insbesondere die Möglichkeiten, Kristalle mit großem Durchmesser oberhalb einiger cm zu züchten, beschränkt. Die Oberflächenspannung nimmt mit der Temperatur ab, besitzt jedoch meist für hoch schmelzende Verbindungen große Werte, sodass die meisten Schmelzen im *Floating-Zone*-Verfahren stabil sind. Lediglich bei starker Überhitzung deutlich über den Schmelzpunkt hinaus wird die Zone instabil.

Die Form und Stabilität der Phasengrenzen zwischen Festkörper und Schmelze werden insbesondere durch die Wärmeleitfähigkeit der Schmelze beeinflusst. [76, 77] Dabei spielen sowohl die normale Konvektion als auch die oberflächenspannungsgetriebene thermokapillare Konvektion eine entscheidende Rolle [78], wobei letztere zu Instabilität führen kann und daher in vielen Fällen durch den Einsatz von Magnetfeldern unterdrückt wird. In Untersuchungen in Ref. [79] findet beispielsweise - abhängig von der Wärmeleitfähigkeit - bei Erhöhung der Heizleistung ein Übergang von konvexer zu konkaver Grenzfläche (bezogen auf den Kristall / Keimbarren) statt. Auch das Auftreten von Facetten während der Kristallzüchtung [80] und die Rotation der Barren [81] sind Parameter, die die Grenzflächenform beeinflussen.

Bei dem durch Licht geheizten Zonenschmelzverfahren dominieren häufig die Leistungsverteilung und der Eintrittswinkel des einfallenden Lichts die Zonenform und Wachstumsbedingungen [80, 82].

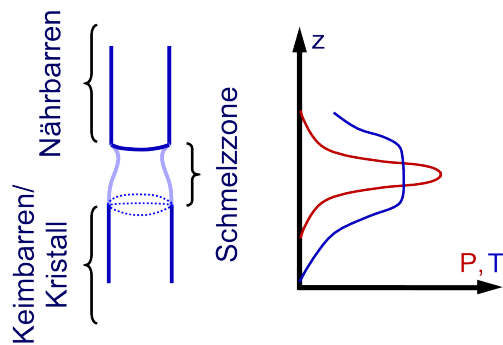


Abbildung 2.4.: Schmelzonenform und Heizleistungs- bzw. Temperaturgradient während einer *Floating-Zone*-Kristallzucht.

Die typische Form der Schmelzzone sowie die Leistungs- und Temperaturverteilung sind in Abb. 2.4 schematisch dargestellt. Im Allgemeinen bestimmt die Leistungsverteilung nicht nur den Temperaturgradienten auf der Probe und damit die Zonenlänge, sondern auch Kapillareffekte in Nähr- und Keimbarren sowie mögliche Umschmelzvorgänge. [83] Der Einfallswinkel des Lichts kann je nach Absorptions- und Transmissionsgrad von Zone und Barren starken Einfluss auf die Grenzflächen ausüben, was in Kap. 5 anhand der Kristallzucht von $\text{Li}(\text{Mn,Fe})\text{PO}_4$ untersucht wird.

2.1.2 DIE HYDROTHERMALSYNTHESE

Der Begriff der Hydrothermalsynthese beschreibt die in einem geschlossenen System und in Anwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführte Synthese von Materialien bei Temperaturen über 100°C und einem Druck über 1 bar. [54] Die Methode findet sowohl bei der Züchtung von nano- oder mikroskaligen Polykristallen als auch bei großen Einkristallen Einsatz. Die Besonderheit des Verfahrens besteht in der Möglichkeit, schwer lösliche Stoffe durch erhöhten Druck und Temperatur in Lösung zu bringen, jedoch gleichzeitig Reaktionen und Kristallwachstum deutlich unterhalb des Schmelzpunktes des Zielprodukts durchführen zu können. Dies ermöglicht z.B. die Erzeugung von metastabilen Phasen oder von Niedrigtemperaturmodifikationen, sowie die Einstellung von Oxidationsstufen, die mit Hochtemperaturverfahren schwer zugänglich sind.

Im Vergleich zu konventionellen, auf Festkörperdiffusion basierenden Syntheseverfahren gilt die Hydrothermalsynthese als energetisch effizient, da die Reaktionstemperaturen deutlich niedriger liegen. [84]

Die Hydrothermalsynthese kann in drei Schritte eingeteilt werden:

1. Lösung und Solvat- bzw. Komplexbildung der Eduktverbindungen.
2. Transport der gelösten Komplexe in die Reaktionszone.
3. Kristallisation des Produkts unter Freigabe des Lösungsmittels.

Das Lösungsmittel bietet dabei nicht nur die Möglichkeit, Stoffe in Lösung zu bringen, sondern auch Material und Energie zu transportieren, Kristallwachstum und -morphologie zu beeinflussen, sowie evtl. selbst als Reaktionsedukt zu dienen. Die Druck- und Temperaturabhängigkeit

der Löslichkeit eines Stoffs unter idealen Bedingungen (d.h. die Lösungsenthalpie entspricht der Schmelzwärme und die Mischenthalpie der Verbindung ist klein) kann mit

$$\partial \ln[S] / \partial T |_{P=} = Q_{\text{schmelz}} / (RT^2) \quad (2.7)$$

und

$$\partial \ln[S] / \partial P |_{T=} = (V_{\text{fest}} - V_{\text{flüssig}}) / (RT) \quad (2.8)$$

angegeben werden, wobei S die molare Löslichkeit, Q_{schmelz} die Schmelzwärme und V_{fest} bzw. $V_{\text{flüssig}}$ die Volumina der Spezies im festen und gelösten Zustand beschreiben. Da die Volumenänderung zwischen fester und flüssiger Phase im Allgemeinen nicht groß ist, wird die Löslichkeit unter hydrothermalen Bedingungen meist durch die Temperaturerhöhung vergrößert. Abb. 2.5 (a) zeigt die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Siliziumdioxid in Wasser bei unterschiedlichen pH-Werten. Es zeigt sich, dass nicht nur Druck und Temperatur, sondern auch weitere Parameter, wie in diesem Fall die Erhöhung des pH-Werts durch Zugabe von Natriumhydroxid, starken Einfluss auf die Löslichkeit haben. So kann das Ionen- und Ladungsumfeld nicht nur die Oberflächenenergie von Partikeln, sondern auch die Valenz oder gesamte Zusammensetzung des Komplexes verändern, was in Abb. 2.5 (b) für Si^{4+} -Hydrokomplexe bei niedrigen Konzentrationen gezeigt ist. Es ist daher häufig nicht bekannt, in welcher Form ein Stoff in Lösung vorliegt. So können beispielsweise vor der Lösung eines Feststoffs unter Anwesenheit des Lösungsmittels zunächst Zusammensetzungs- oder Strukturänderungen auftreten, welche dann die Löslichkeit verändern.

Weitere temperaturabhängige Faktoren sind die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, welche im Fall von Wasser mit der Temperatur sinkt und damit die Löslichkeit nicht polarer Verbindungen erhöht und polarer absenkt, sowie die mit steigender Temperatur abnehmende Viskosität, welche den Transport gelöster Spezies begünstigt.

Die Aktivierungsenergien von Lösungsvorgängen und diffusionsbestimmtem Transport sind dabei - im Gegensatz zu konventioneller Festkörpersynthese - meist kleiner als die Aktivierungsenergie des Kristallwachstums. Nach Byrappa et al. [87] findet das Kristallwachstum in sogenannten Reaktionszonen mit Eduktübersättigung statt. Die Abgrenzung derartiger Bereiche ist auf Grund von Temperaturgradienten, die im abgeschlossenen Reaktionsgefäß bestehen, möglich. Diese trennen Lösungsbereiche hoher Temperatur und Reaktionsbereiche niedrigerer Temperatur. Die Wachstumsrate von Kristallen verhält sich direkt proportional zur Übersättigung bzw. der Temperaturdifferenz zwischen Lösungs- und Reaktionszone, welche maßgeblich von Gefäßform, Heizart und Wärmetransport in der Lösung beeinflusst wird.

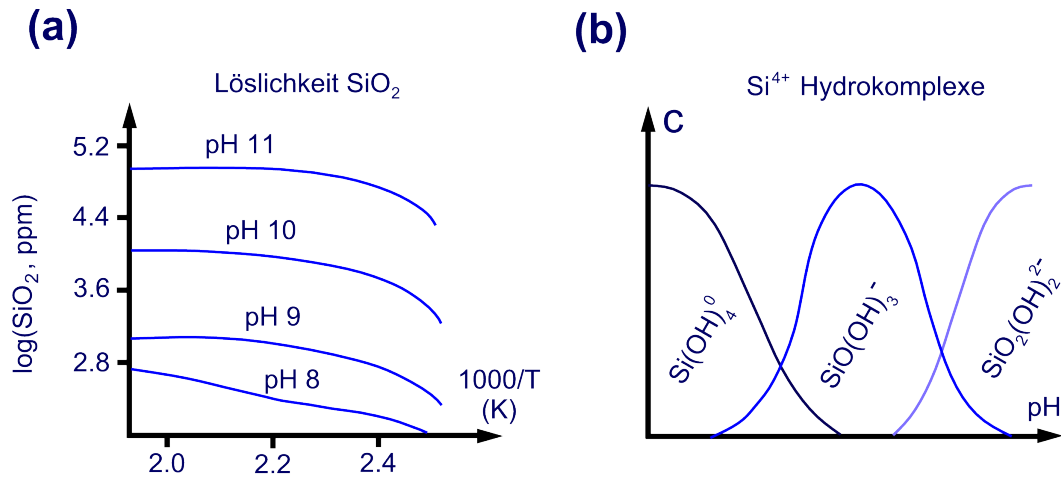


Abbildung 2.5.: (a) Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von SiO₂ in Wasser bei unterschiedlicher Basizität. Grafik nach Ref. [85]. (b) Hydrokomplexform des Si⁴⁺-Ions in Abhängigkeit des pH-Werts. Grafik nach Ref. [86].

2.1.2.1 OBERFLÄCHENAKTIVE ADDITIVE

Durch die gezielte Zugabe von oberflächenaktiven Additiven wie Tensiden [88, 89], organischen Polymeren [90, 91, 92], Säuren [93] und anderen Verbindungen können während der Hydrothermalsynthese gezielt Kristallisationskeime und Wachstumsstrukturen mit Schablonenfunktion erzeugt werden, das Oberflächenwachstum von Partikeln gefördert oder begrenzt werden, das Agglomerationsverhalten verändert, oder eine oxidative oder reduktive Umgebung zur Valenzstabilisation geschaffen werden. Auf diese Weise können die chemische Phase und Struktur einer Verbindung, sowie Materialeigenschaften wie Morphologie und Partikelgröße, Oberflächenrauheit und Porenstruktur, sowie Dispersions- bzw. Agglomerationsverhalten gesteuert werden.

Die entscheidenden Parameter eines Additivs sind die Molekülgröße, Form und Ladung. Eine wichtige Additivklasse stellen die Tenside dar, die auf Grund ihres amphiphilen Charakters Grenzschichteigenschaften verändert können. Sind die Additiveigenschaften kompatibel zu freien Plätzen in der die Kristalle umgebenden Solvatschicht, so kann dort eine Anlagerung und damit eine Veränderung der Oberflächenenergie stattfinden. Beispielsweise kann eine dicht gepackte Tensidschicht auf der Partikeloberfläche die weitere Adsorption von Wachstumsbausteinen verhindern und damit zur Unterdrückung des Kristallwachstums führen.

Bekanntere Beispiele sind die Tenside Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB, kationisch) und Natriumdodecylsulfat (SDS, anionisch), welche genutzt werden, um je nach Oberflächenaktivität anisotrop auf das Kristallwachstum zu wirken. Dabei kann es zu einer Anlagerung der hydrophilen Seite des Additivs an anorganische Partikel kommen. SDS-Moleküle ordnen sich in Wasser zu lamellaren Mizellen [94] an, wohingegen CTAB sphärische, weniger dicht gepack-

te Mizellen bildet [95]. Mit dem CTAB/SDS-Verhältnis kann daher die Durchlässigkeit der Tensidschicht gegenüber Wasser oder gelösten Verbindungen zur Kristalloberfläche eingestellt werden [89]. Auf Grund der anisotropen Oberflächenbindung der Tenside kann es dabei zum Wachstum von Nanopartikeln, Nadeln oder Plättchen kommen. [92, 96, 97]

Neben den Möglichkeiten zur Beeinflussung des Wachstums von Primärkristallen können Additive, insbesondere ausgedehnte Polymere, als Agglomerationsschablonen für sekundäre Partikel verwendet werden. Dies findet beispielsweise bei der Einstellung der Porengröße in SiO₂-Strukturen durch die Wahl der Additiv-Alkylgruppenlänge Verwendung. [98, 99] Weitere Anwendungen liegen im Bereich von Katalysatoren [100] und Energiespeichern [91].

2.1.1.2 MIKROWELLENGESTÜTZTE HYDROTHERMALSYNTHESE

Die Reaktionszeiten konventioneller, konvektionsgeheizter Hydrothermalsynthesen von Stunden bis Tagen können durch den Einsatz einer mikrowellengestützten Heizung auf Minuten bis Stunden reduziert werden, da die maximale Heizrate nicht durch die Wärmeleitfähigkeit des Reaktionsgefäßes und Lösungsmittels und die externe Ofentemperatur beschränkt ist, sondern prinzipiell mit der Leistungsdichte des eingesetzten Mikrowellengenerators skaliert. [54] Die typische Mikrowellenphotonenenergie von 10⁻⁵ eV bis 10⁻⁴ eV fällt ins Absorptionsband vieler Lösungsmittel, ohne dabei direkten Einfluss auf chemische Bindungen ausüben zu können. [101, 102]

Der Ablauf der chemischen Reaktionen, insbesondere der Nukleation und Keimbildung, wird durch das Absorptionsverhalten der anwesenden Stoffe und damit durch die Leistungsdichte bestimmt. [103] Bei der Mikrowellenabsorption findet die Erhitzung des Edukts nicht ausschließlich von der Gefäßwand her statt, sondern erfolgt, je nach Eindringtiefe der Strahlung, im gesamten Reaktorvolumen. Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben ist, skalieren die Keimbildungsrate und Wachstumsgeschwindigkeit mit dem Maß der Unterkühlung oder Übersättigung einer Lösung. Durch die besonders schnelle Erhitzung des Edukts mittels Mikrowellen kann das System damit tief in den metastabilen Bereich versetzt werden bevor die Keimbildung beginnt. Insbesondere bei der Herstellung von Nanokristallen bietet die mikrowellenunterstützte Hydrothermalsynthese daher besondere Möglichkeiten. [104]

Das Absorptionsverhalten von Lösungsmitteln wird durch deren Anregungsmodi bestimmt. Neben der Ausrichtung vorhandener Dipole im Wechselfeld können diese auch beschleunigt werden, was nach Kollision mit anderen Molekülen zur Erhitzung führt. [105] Der dielektrische Absorptionsverlust drückt sich im Verlustwinkel $\tan[\delta] = \epsilon'/\epsilon''$ aus, wobei ϵ' der Real- und ϵ'' der Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten sind. Die Eindringtiefe in das Medium verhält sich entsprechend $d \propto 1/\tan[\delta]$. [106]

Es bietet sich damit die Möglichkeit, je nach gewähltem Lösungsmittel, zwischen hoher Heizleistung im Randbereich des Reaktorvolumens und niedrigerer, jedoch über das Volumen homogenerer Heizleistung zu wählen. Ausgehend von einer typischen Mikrowellenfrequenz von 2.45 GHz liegt der Verlustwinkel für Wasser bei $\tan[\delta] = 0.123$, was einer Eindringtiefe von etwa 3 cm entspricht und für Ethylenglykol bei $\tan[\delta] = 1.35$ mit einer entsprechenden Eindringtiefe von etwa 0.5 cm. [105, 107] Ein Einstellen der Reaktionskinetik ist somit durch die mit der Eindringtiefe verbundenen Temperaturgradienten möglich.

Darüber hinaus bietet diese Form der Strahlungsheizung auch die Möglichkeit, selektiv einzelne Bestandteile des Edukts zu erhitzen, so z.B. stark polare Ionen in einem unpolaren Lösungsmittel [105] oder dispergierte Partikel mit guter elektrischer Leitfähigkeit [108].

2.2 MAGNETISMUS VON 3D-ÜBERGANGSMETALLEN

Die magnetischen Eigenschaften der 3d-Übergangsmetalle in Festkörpern werden wesentlich durch die Wechselwirkung der Übergangsmetallelektronen mit den umgebenden Liganden bestimmt. Die Wellenfunktionen der Elektronen der d-Schale besitzen eine hohe radiale Ausdehnung und erfahren damit eine geringe Abschirmung durch weitere gefüllte Schalen gegenüber umgebenden Atomen. Die Eigenfunktionen der d-Elektronen werden daher maßgeblich durch die Coulombwechselwirkung mit dem Kristallfeld oder Ligandenfeld bestimmt, welche im Fall der Übergangsmetallverbindungen ähnlich der Spin-Bahn-Kopplung im Bereich weniger eV liegt.

Die niedrigere Symmetrie der Kristallfelder in einem Festkörper bricht die sphärische Symmetrie der freien Ionen. Das resultierende Potential kann durch die Hamiltonfunktion \hat{H}_{3d} beschrieben werden:

$$\hat{H}_{3d} = \hat{H}_0 + \sum_i V_{\text{Liganden}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (2.9)$$

wobei H_0 die Hamiltonfunktion eines freien Ions, V_{Liganden} das Potential der Liganden, \mathbf{r} der Ortsoperator und \mathbf{R}_i die Positionen der Liganden sind. [109] \hat{H}_{3d} besitzt somit die reduzierte Symmetrie der Punktgruppe des Kristallgitters, was zur Aufspaltung von gegebenenfalls entarteten Energieniveaus der 3d-Elektronen führen kann. Im Falle eines starken Kristallfeldes ist die Symmetrie des Kristalls energetisch entscheidender als die Spin-Bahn-Kopplung. Dies kann zur Aufhebung der Hund'schen Regeln führen.

Zur Beschreibung der Eigenfunktionen werden in der Kristallfeldtheorie [110] die Orbitale des freien Ions und der Liganden genutzt, um durch Überlagerung an die Symmetrie des Ligandenfeldes angekoppelte Lösungen zu erzeugen. Im Fall oxidischer Verbindungen werden dazu die 3d-Orbitale des Metalls und die 2p-Orbitale des Sauerstoffs genutzt. Die resultierenden ligandenartigen Bindungsorbitale sind 2p-ähnlich und liegen energetisch niedriger als die metallartigen, 3d-ähnlichen Orbitale. [111]

Die Ligandenstruktur sowie Kristallfeldaufspaltung für verschiedene Symmetrien sind in Abb. 2.6 dargestellt. In kubischer (tetraedrischer) Symmetrie existiert eine Energieaufspaltung zwischen den t_2 - und e -Orbitalen. Dies kann durch die räumliche Lage der d-Orbitale verstanden werden. Zeigen diese in Richtung der Sauerstoffionen, so ist eine Besetzung auf Grund der Coulombwechselwirkung energetisch ungünstig. Im Fall einer oktaedrischen Koordination trifft dies auf die t_{2g} -Orbitale zu, die in der (x,y)-Ebene und entlang der z-Achse ausgerichtet sind. Die in die Diagonalen zeigenden e_g -Orbitale liegen damit energetisch günstiger.

Auch die Besetzung der Elektronenzustände kann zu einer elastischen Verformung des Gitters führen, um damit eine mögliche Entartung aufzuheben und Energie zu gewinnen. Die uniaxiale Verzerrung des Gitters eines oktaedrisch koordinierten Komplexes wird als Jahn-Teller-Effekt

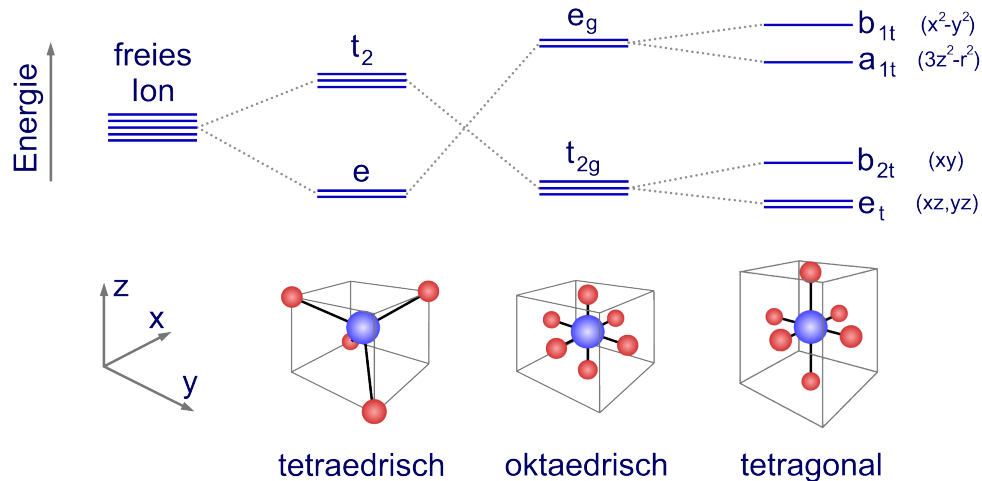


Abbildung 2.6.: Schematische Darstellung verschiedener Kristallfeldsymmetrien und resultierende Energieaufspaltung der 3d-Orbitale.

bezeichnet. Die in Abb. 2.6 gezeigte Symmetriereduktion von oktaedrisch nach tetragonal durch Vergrößerung der z-Achse wird z.B. oft in Mn^{3+} -Verbindungen gefunden [112]. Die Entartung des einfach besetzten e_g -Orbitals der $t_{2g}^3 e_g^1$ -Konfiguration kann durch die strukturelle Änderung aufgehoben werden. Die Besetzung des gegenüber dem e_g -Orbital niedriger liegenden a_{1t} -Orbitals senkt die Gesamtenergie des Systems ab.

Neben der Aufspaltung und energetischen Anordnung der Orbitale bewirkt der Einfluss des Kristallfeldes zudem eine Unterdrückung des Bahndrehimpuls L . Auf Grund der gegenüber der Spin-Bahn-Kopplung großen Wechselwirkung mit dem Kristallfeld stellt die Gesamtdrehimpulsquantenzahl $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ im Kristallfeld keine gute Quantenzahl dar und die Hund'schen Regeln zum Gesamtdrehimpuls und der Maximierung von L können verletzt werden. Formal ergibt sich das Verschwinden des Bahndrehimpulses im Grenzfall völliger Aufhebung der Entartung aus den realen Eigenfunktionen der durch das Kristallfeld realen Hamiltonfunktion, welche zu einem Erwartungswert $\langle L \rangle = 0$ führen. Das magnetische Moment der 3d-Metalle erscheint damit häufig rein Spin-artig mit $\mathbf{J} = \mathbf{S}$. Für teilgefüllte t_2 -Orbitale kommt es nur zu einer unvollständigen Unterdrückung des Bahnimpulses mit einer Quantenzahl $l \neq 0$. Man spricht hier von einem Pseudo-Bahnmoment. [109]

Rückt die Stärke der Kristallfeldwechselwirkungen in den Bereich der Hund'schen Kopplung zwischen den Elektronen, so kann darüber hinaus auch die erste Hund'sche Regel zur Maximierung des Gesamtspins verletzt werden. Gegenüber der regulären, sogenannten *high-Spin*-Konfiguration können dann auch Orbitale paarweise besetzt werden, falls die Energiedifferenz zum nächst höheren Orbital die Hund'sche Kopplungsenergie des Elektronenpaares übersteigt. Dies führt zur *low-Spin*-Konfiguration. Experimentell wird dies z.B. im Fall der oktaedrisch koordinierten Metalle in den Verbindungen LiCoO_2 [113] und LiNiO_2 [114] gefunden, welche im *low-Spin*-Zustand voll besetzte t_{2g} -Orbitale aufweisen.

Abb. 2.7 zeigt den Vergleich aus berechnetem J-artigem, S-artigem und experimentell gemessenem magnetischen Moment der 3d-Übergangsmetallionen nach Ref. [115]. Abweichungen vom rein Spin-artigen Verhalten sind demnach nur für die schwereren Metalle zu erwarten, da hier die Spin-Bahn-Kopplung stärker ist [116].

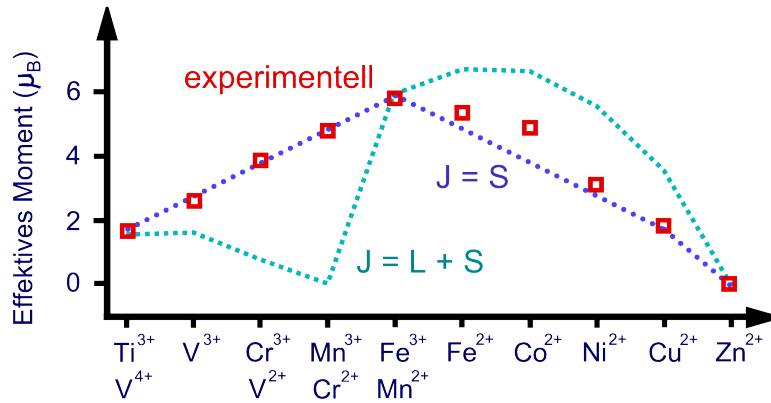


Abbildung 2.7.: Vergleich des berechneten effektiven magnetischen Moments nach Hund'schen Regeln $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ ($\mu_{\text{eff}} = g_J \sqrt{J(J+1)}$) und für $\mathbf{L} = 0$ bzw. $\mathbf{J} = \mathbf{S}$ ($\mu_{\text{eff}} = 2 \sqrt{S(S+1)}$) mit experimentellen Daten. Grafik nach Ref. [115].

2.2.1 PARAMAGNETISMUS VON 3D-ÜBERGANGSMETALLVERBINDUNGEN

Die Wechselwirkung von Elektronen mit einem äußeren Magnetfeld \mathbf{H} kann durch den Hamiltonoperator:

$$\hat{H} = \hat{H}_{3d} + \lambda \mathbf{L} \mathbf{S} + \mu_B (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \mathbf{H} + e^2 / (8m_e c^2) \sum_i (\mathbf{H} \times \mathbf{r}_i)^2 \quad (2.10)$$

beschrieben werden, wobei \hat{H}_{3d} die Beiträge des freien Ions, der Coulombwechselwirkung und des Kristallfelds berücksichtigt (siehe Gl. 2.9) und λ der Spin-Bahn-Kopplungsparameter, \mathbf{L} und \mathbf{S} der Bahndrehimpuls- und Spinoperator, μ_B das Bohr'sche Magneton, e und m_e die Elektronladung und -masse, c die Lichtgeschwindigkeit und \mathbf{r} der Ortsoperator ist. Der zweite Term in Gl. 2.10 berücksichtigt die Spin-Bahn-Wechselwirkung. Der dritte und vierte Term stellen die Zeemannenergie und den diamagnetischen Larmor-Beitrag dar. Letzterer ist im allgemeinen klein und wird im Folgenden nicht weiter betrachtet. [116]

Die beschriebene Unterdrückung des Bahndrehimpulses und das Spin-artige Verhalten der 3d-Übergangsmetallverbindungen ermöglichen das Zusammenfassen des Spin-Bahn- und Zeemannterms und deren Entwicklung zu einem effektiven Spin-Hamiltonoperator \hat{H}_{eff} der Form:

$$\hat{H}_{\text{eff}} = \sum_{\mu,\nu} [\mu_{\text{B}} g_{\mu\nu} H_{\mu} S_{\nu} - \lambda^2 \Delta_{\mu\nu} S_{\mu} S_{\nu} - \mu_{\text{B}}^2 \Delta_{\mu\nu} H_{\mu} H_{\nu}] \quad (2.11)$$

Hierbei wird die Geometrie des Systems durch den Anisotropietensor $\Delta_{\mu\nu}$ sowie den gyromagnetischen Tensor $g_{\mu\nu} = 2(\delta_{\mu\nu} - \lambda\Delta_{\mu\nu})$ beschrieben. Der erste Term in der Summe 2.11 stellt die Wechselwirkung der Spins mit dem äußeren Magnetfeld dar. Der vorletzte Term beschreibt die Anisotropie eines einzelnen Ions und der letzte Term führt zum temperaturunabhängigen Van-Vleck-Paramagnetismus. Die Beiträge des Bahndrehimpulses sind im g -Tensor absorbiert. [116]

Die magnetischen Eigenschaften eines Materials werden durch die Magnetisierung M , bzw. die magnetische Suszeptibilität $\chi = \partial M / \partial H$ beschrieben. Für paramagnetische Ionen kann die Suszeptibilität in der Form:

$$\chi = \chi_{\text{Langevin}} + \chi_{\text{VanVleck}} = N/V \cdot [g^2 \mu_{\text{B}}^2 S(S+1)/(3k_{\text{B}}T) + 2\mu_{\text{B}}^2 \Delta] = \frac{C}{T} + \chi_{\text{VV}} \quad (2.12)$$

angegeben werden, wobei N/V die volumetrische Dichte der paramagnetischen Momente ist und die Curie-Konstante C die auftretenden Konstanten zusammenfasst. Der Van-Vleck-Term ergibt sich aus zweiter Ordnung Störungstheorie durch die Beimischung angeregter Zustände. Da die Energiedifferenz dieser Zustände zum Grundzustand meist deutlich höher als $k_{\text{B}}T$ ist, folgt daraus ein weitestgehend temperaturunabhängiger Paramagnetismus.

Die dargestellte Curie-Form der Langevin Suszeptibilität gilt, solange die Magnetisierung klein gegenüber der Sättigungsmagnetisierung ist. Gilt dies nicht, so wird der korrekte Term durch:

$$\chi_{\text{Langevin}} = \frac{Ng\mu_{\text{B}}S}{VH} \cdot B_S\left(\frac{g\mu_{\text{B}}SH}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (2.13)$$

beschrieben, wobei B_S die Brillouin-Funktion:

$$B_S(x) = \frac{2S+1}{2S} \cdot \coth\left[\frac{(2S+1)x}{2S}\right] - \frac{1}{2S} \cdot \coth\left[\frac{x}{2S}\right] \quad (2.14)$$

ist. [116]

2.2.2 AUSTAUSCHWECHSELWIRKUNG UND CURIE-WEISS-MODELL

Die direkte Wechselwirkung zwischen magnetischen Momenten ist in Strukturen, in denen die momenttragenden Ionen durch unmagnetische Ionen koordiniert sind, gering, da kein großer Überlapp der entsprechenden Elektronwellenfunktionen vorliegt. Der in diesen Materialien vorhandene Austausch findet damit häufig indirekt unter Mitwirkung der unmagnetischen Liganden statt. [110]

Die sogenannte „Superaustausch“-Wechselwirkung beschreibt z.B. den Austausch in Oxiden oder Fluoriden. Dabei kommt es zu einem Überlapp der 3d-Metall- M mit den 2p-Orbitalen L der diamagnetischen Liganden. In vielen Fällen führt dabei die Minimierung der kinetischen Austauschwechselwirkung zu antiferromagnetischer Kopplung der Metallelektronen, wobei diese von der Besetzung der Orbitale, der Stärke des $M-L$ Orbitalüberlapps mit dem Liganden und den $M-L-M$ Bindungswinkeln abhängt. Im Bild der Goodenough-Kanemori Regel führt ein Superaustausch zwischen überlappenden, halb gefüllten Orbitalen zu antiferromagnetischer Wechselwirkung, hingegen zwischen einem halb gefüllten und einem vollen oder leeren Orbital zu ferromagnetischer Wechselwirkung [117, 118].

Liegt das Metall innerhalb der Struktur in unterschiedlichen Valenzen vor, so kann der Austausch durch die „Doppelaustausch“-Wechselwirkung beschrieben werden. Dabei führen Elektron-Hüpfprozesse innerhalb des Orbitalverbunds $M^{n+} - L - M^{(n+1)+}$ zur Delokalisierung der Elektronen. Der Austausch eines Elektrons ist nur bei identischem Vorzeichen der z -Komponente der Spins der M^{n+} - und $M^{(n+1)+}$ -Orbitale möglich, was zu ferromagnetischer Kopplung der Elektronen führt.

Im Heisenbergmodell kann der Wechselwirkungs-Hamiltonoperator mit den Kopplungskonstanten J_{ij} zwischen i -tem und j -tem Spin in der folgenden Form dargestellt werden:

$$\hat{H}_{WW} = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \quad (2.15)$$

Eine Vereinfachung und Lösung dieses Systems ist durch den Molekularfeldansatz [115] möglich, in dem die Wechselwirkung aller Spins j mit dem Spin i als effektives Feld am Ort i beschrieben wird: $\mathbf{B}_{mf} = -2/(g\mu_B) \sum_j J_{ij} \mathbf{S}_j$, sodass der Wechselwirkungs-Hamiltonoperator ähnlich dem Zeemanterm in Gl. 2.10 als

$$\hat{H}_{WW} = g\mu_B \sum_i \mathbf{S}_i \mathbf{B}_{mf} \quad (2.16)$$

ausgedrückt werden kann. Die vorgenommene Summation setzt die zeitliche Invarianz der Wechselwirkung und des Molekularfeldes voraus. Korrelationen zwischen Spins werden nicht berücksichtigt. Das Modell ist somit nur für einen statischen Magnetismus ohne Fluktuationen gültig und stellt keine genaue Beschreibung realer, insbesondere niedrigdimensionaler Systeme dar. Auf Grund seiner Einfachheit wird es jedoch trotzdem häufig zur Erklärung von Messdaten herangezogen. [115, 116]

Mit der zusätzlichen Annahme, dass das Molekularfeld für alle Spins identisch und proportional zur Gesamtmagnetisierung ist, lässt sich die Hamiltonfunktion wiederum ähnlich dem Fall paramagnetischer Ionen lösen. In der ungeordneten Phase kann die Suszeptibilität so durch das Curie-Weiss-Gesetz beschrieben werden:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (2.17)$$

mit der Curie-Konstanten C und der Weiss-Temperatur θ . Je nach Vorzeichen und relativer Größe der Kopplungskonstanten J_{ij} können sich ferromagnetische Ordnung, die unterhalb einer kritischen Temperatur zu spontaner Magnetisierung führt und antiferromagnetische Ordnung, die zu verschwindender Magnetisierung führt, ausbilden. Im Curie-Weiss-Modell kann im ersten Fall $\theta > 0$ mit der Curie-Temperatur $T_C = g_J \mu_B (J+1) B_{mf} / (3k_B)$ gleichgesetzt werden, im Fall antiferromagnetischer Ordnung $\theta < 0$ mit der negativen Néel-Temperatur T_N . [115]

Treten um einen Ordnungsübergang magnetische Fluktuationen auf, so ist die Bedingung eines für alle Spins konstanten Molekularfelds nicht mehr gegeben und die Molekularfeldnäherung stellt keine gültige Beschreibung des Systems dar. Auch im Fall konkurrierender Wechselwirkungen zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn, welche zur Frustration des Systems führen, sind Abweichungen vom Modell zu erwarten. Im Curie-Weiss-Modell äußern sich diese beispielsweise in einer Diskrepanz $\theta \neq T_N$. Bei einem Verhältnis von $|\theta|/T_N \geq 10$ spricht man von einem geometrisch stark frustrierten System [119, 120].

Die Suszeptibilitäten der im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit gemessenen Verbindungen wurden für Temperaturen weit oberhalb der Ordnungstemperatur mit Hilfe der molaren Suszeptibilität:

$$\chi_{mol} = \frac{C_m}{(T - \theta)} + \chi_0 \quad (2.18)$$

beschrieben, wobei die temperaturunabhängige Suszeptibilität χ_0 aus diamagnetischem Anteil χ_{Dia} und Van-Vleck Paramagnetismus χ_{VV} zusammengesetzt ist. Für die Beschreibung von Magnetisierungsmessungen als temperaturabhängige Funktion bei kleinen Feldern wird die statische Suszeptibilität $\chi_{stat} = \mu_0^{-1} M/H \cdot m_{mol}/m_{Probe}$ verwendet.

Im Einklang mit den in der Literatur verwendeten Dimensionen werden die statische molare Suszeptibilität im Rahmen dieser Arbeit in den *cgs*-Einheiten [$\text{ergG}^{-2}\text{mol}^{-1}$] und die Curie- bzw. Curie-Weiss-Konstanten in [$\text{ergKG}^{-2}\text{mol}^{-1}$] angegeben. Um einen direkten Bezug zum Beitrag der einzelnen Ionen herzustellen wird die Magnetisierung M pro Ion in Einheiten [μ_B] bzw. die Suszeptibilität in [μ_B/T] angegeben. Die Umrechnung zwischen beiden Einheitensystemen erfolgt über die Relationen $1 \mu_B = 5580 \text{ ergG}^{-2}\text{mol}^{-1}$ und $1 \mu_B/\text{T} = 1.79 \text{ ergKG}^{-2}\text{mol}^{-1}$. Die magnetische Feldstärke H [Oe] wird in der Einheit [T] = [10^4Gs] = [$\mu_0 \cdot 10^4\text{Oe}$] angegeben, wobei im *cgs*-System gilt: $\mu_0 = 1$.

2.3 VERSUCHSAUFBAUTEN UND EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

In diesem Kapitel sind die Versuchsaufbauten und -parameter der Synthese- und Messexperimente zusammengefasst. Wenn in den folgenden Kapiteln nicht anders angegeben, so entspricht die Versuchsdurchführung dieser Beschreibung.

2.3.1 STRUKTURELLE, MORPHOLOGISCHE, ELEKTROCHEMISCHE UND MAGNETISCHE CHARAKTERISIERUNGSMESSUNGEN

Elektronenmikroskopie (REM), energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) und Röntgenbeugung (XRD)

REM-Aufnahmen wurden an einem ZEISS Leo 1530 Mikroskop mit Sekundärelektronendetektor durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung betrug 9 bis 14 kV. Um ein Aufladen der Proben während der Messung zu verhindern, wurden diese zuvor mittels eines Balzers Union SCD 004 Sputtergerät mit einer Goldschicht von etwa 10 nm bedampft.

Die Elementanalyse mittels EDX und im Zusammenhang stehende REM-Aufnahmen wurden am Institut für Geowissenschaften der Universität Heidelberg durch Dr. A. Varychev an einem Oxford Leo 440 Mikroskop mit Inca X-Max Detektor durchgeführt. Die Proben wurden zuvor mit einer Kohlenstoffschicht von etwa 15 nm bedampft. Die Daten zur Zusammensetzung der Li(Mn,Fe)PO₄ Einkristalle (siehe Abschnitt 5) wurden durch Dr. H.-P. Meyer analysiert.

Die Pulver-XRD-Experimente wurden durch I. Glass am Institut für Geowissenschaften der Universität Heidelberg mittels eines Siemens D500 (1) oder Bruker D8 Advance ECO (2) Diffraktometers unter Verwendung von Cu K_{α1,2}-Strahlung ($\lambda_{1,2} = 1.54056/1.54433 \text{ \AA}$) in Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt. Die Beugungsmuster wurden im 2θ -Bereich zwischen 10° und 70° mit einer Schrittbreite von 0.02° und Integrationszeit von (1) 1 s (kurze Messung), 10 s (lange Messung), bzw. (2) 0.4 s (kurze Messung), 2.4 s (lange Messung) aufgenommen. Zur Probenpräparation wurden die Pulver zuvor in Isopropanol aufgeschlämmt und nass auf die Probenträger aufgetragen.

Die Analyse der Pulverdaten erfolgte mittels des FullProf Suite 2.0 [121] Softwareprogramms. Dazu wurden der ICSD Datenbank [122] entnommene Strukturdaten mittels der Rietveld Methode an die experimentell ermittelten Beugungsmuster angepasst, um die Zusammensetzung mehrphasiger Proben, Gitterkonstanten oder Orientierungseffekte zu verfeinern. Der Messuntergrund wurde dabei stets durch etwa zehn Aufpunkte pro 10° (2θ) und lineare Interpolation berücksichtigt. Die Reflexe wurden mittels Pseudo-Voigt-Funktionen $\Omega_{pV} = aL + (1 - a)G$ als Linearkombination aus Lorentz (L)- und Gaussfunktion (G) mit gleichgesetzter Halbwertsbreite angenähert. Die thermische Verschiebung der Atome wurde als isotrop angenommen. Als Streufaktoren wurden die Parameter der nicht ionisierten Atome verwendet.

Die Einkristall-XRD-Experimente wurden durch Prof. Dr. H. Wadepohl am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg mittels eines Bruker AXS Smart 1000 CCD Diffraktometers (1) oder eines Agilent Technologies Supernova-E CCD Diffraktometers (2) bei einer stabilisierten Temperatur von 100 K mit Mo-K α -Strahlung durchgeführt und analysiert. (1) Konventionelle Röntgenröhre mit Graphitmonochromator und 0.5 mm Strahldurchmesser, Zylinderprofil. (2) Mikrofokusröhre mit Multilayeroptik und Strahldurchmesser von 0.14 mm, Gaussprofil. Die Strukturen wurden im *charge-flip*-Verfahren [123] gelöst. Die thermische Verschiebung der Atome wurde anisotrop berücksichtigt. Für die Strukturparameter wurden ionische Parameter entsprechend der Elementvalenzen aus den „International Tables for Crystallography“ verwendet [124]. Nähere Informationen zur Datenanalyse finden sich im Anhang A.5.

Laue-XRD-Aufnahmen wurden in Rückstrahlgeometrie mit Bremsstrahlung einer konventionellen Wolframröhre bei 27 kV Beschleunigungsspannung und Strahldurchmesser von 0.7 mm aufgenommen. Der Probenabstand zum Detektor (Photonic Science Laue CCD) betrug stets 30.5 mm. Die Beugungsbilder wurden mit Hilfe des „Cologne Laue Indexation Program“ [125] indiziert.

Magnetisierungsmessungen

Die Magnetisierungsmessungen wurden in einem SQUID-Magnetometer (Quantum Design MPMS-XL5) durchgeführt. Dazu wurden Pulverproben von 5 bis 10 mg in einer unmagnetischen Kapsel präpariert und in einem Plastikstrohalm fixiert, einkristalline Proben von 10 bis 50 mg mit GE Varnish auf einen Papierstreifen aufgeklebt und in einem Plastikstrohalm fixiert. Die temperaturabhängigen Messungen erfolgten unter Nullfeldkühlung auf 2 K bei einem Messfeld von 1 kOe mit stufenweiser Temperaturänderung, die feldabhängigen Messungen ebenfalls bei Nullfeldkühlung und schrittweiser Magnetfeldänderung.

Elektrochemische Zellen

Zur elektrochemischen Untersuchung wurden die Aktivmaterialien mit Hilfe eines Mörsers mit Kohlenstoff (Super-P, Timcal Graphite & Carbon) und PVDF-Binder in einem Gewichtsverhältnis von 7:2:1 trocken vermischt. Anschließend wurde NMP (wasserfrei, 99.5 %, Aldrich) zugegeben, bis eine zähflüssige Paste vorlag, welche dann auf runde Aluminiumnetze mit einem Durchmesser von etwa 10 mm aufgetragen wurde. Die Proben wurden unter Vakuum bei 60 °C über Nacht getrocknet und anschließend mit einer Kraft von 10 kN gepresst. Der Zellaufbau in Swagelok-Geometrie (siehe Ref. [126]) erfolgte in einer Ar-Handschuhbox mit Restwasser- und Sauerstoffanteil unter 1 ppm. Als Separator und Elektrolyt wurden mit einer 1 molaren LiPF₆ Lösung in 1:1 Ethylencarbonat/Dimethylcarbonat (Electrolyte LP30, Merck) getränkte Glass-Mikrofaser Pads (Whatman, Schleicher & Schuell) verwendet. Als Gegenelektrode diente scheibenförmig ausgestanztes, metallisches Lithium auf einer Nickelscheibe. Für

die 3-Elektroden Messungen wurde zudem ein handgerollter Li-Draht mit einer Dicke von etwa 0.5 mm zwischen Arbeits- und Gegenelektrode eingebracht. Alle Messungen erfolgten temperaturstabilisiert bei 25 °C und wurden automatisiert mit einem VMP3 Potentiostat und EC-Lab Software (BioLogic) durchgeführt.

2.3.2 KRISTALLZÜCHTUNG UND PROBENPRÄPARATION

Mikrowellengestützte Hydrothermalsynthese

Die Details der Hydrothermalsynthesen sind in Abschnitt 3.1 dargestellt. Nähere Informationen zum Verfahren finden sich in den Ref. [126, 127, 128].

Nährbarrenpräparation

Die Ausgangsverbindungen der Einkristallzüchtungsexperimente wurden mittels keramischer Festkörpersynthese hergestellt. Das Verfahren ist in den entsprechenden Kapiteln gesondert erläutert. Zur Präparation der Nährbarren wurden die von Hand gemörserten Pulver in Luftballons (Qualatex 520) gefüllt, welche in Messinghülsen mit einem Innendurchmesser von 7.5 mm und einer Länge von 70 bis 110 mm geschoben wurden (siehe Abb. 2.8). Dazu wurde jeweils eine kleine Menge Pulver, etwa 50 mg, in den aufrecht stehenden Ballon gefüllt, dieser samt Messinghülse mehrfach vertikal auf einen festen Untergrund geklopft, um die Packungsdichte des Pulvers zu erhöhen und zu homogenisieren und dieses anschließend mit einem abgerundeten 7 mm Edelstahlstab in den Ballon, bzw. die Messinghülse verpresst. Der Vorgang wurde bis zur Füllung des Ballons bis wenige mm unter den Rand der Messinghülse wiederholt. Danach wurde der Ballon mit mehreren Wattepfropfen abgeschlossen, evakuiert und das offene Ende mit Zahnseide dicht abgebunden.

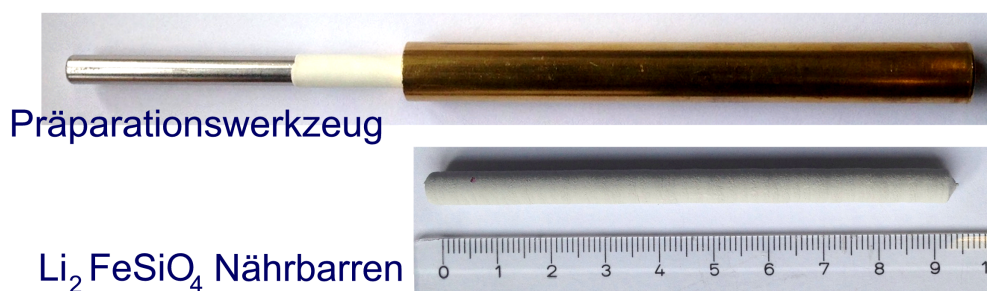


Abbildung 2.8.: Präparationswerkzeug zur Herstellung der Pulverbarren und fertiger $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Nährbarren.

Die derart präparierten Proben wurden samt Messinghülse bei einem hydrostatischen Druck von 2 kbar gepresst und danach aus dem Ballon herausgeschnitten. In einigen Fällen wurden die entstandenen Pulverstäbe zur Erhöhung der Dichte und Verbesserung der mechanischen Stabilität gesintert.

Einkristallzüchtung

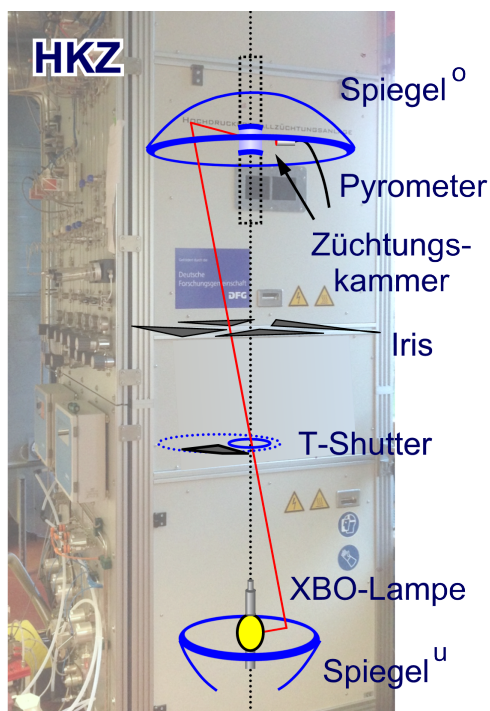


Abbildung 2.9.: Schematische Darstellung der HKZ mit oberem (^o) und unterem (^u) Spiegel, 4-Segment Iris zur Leistungsregelung, Pyrometer und T-Shutter zur Temperaturbestimmung.

Die Kristallzüchtung der makroskopischen Proben wurde mittels Zonenschmelzverfahren an einer optischen Hochdruck-Kristallzuchtungsanlage (HKZ, SciDre) mit vertikaler Anordnung elliptischer Spiegel durchgeführt [82, 129]. Der schematische Aufbau der Anlage ist in Abb. 2.9 dargestellt. Alle Experimente erfolgten mit einer auf 3.5 kW gedimmten 5 kW Xenon Kurzbogenlampe (Osram) und einem zusätzlichen, in den Strahlengang eingebrachten Lochblech, welches etwa 50 % der Lichtleistung ausblendet. Die weitere Leistungsregelung erfolgte durch Öffnung einer Vier-Segment-Iris im Strahlengang. Die Temperatur der Schmelzzone wurde mit Hilfe eines Zweifarben-Pyrometers überwacht. Dazu muss das Licht der XBO-Lampe kurzzeitig durch den im Strahlengang eingebrachten T-Shutter vollständig ausgeblendet werden, damit das von der Probe emittierte Spektrum korrekt erfasst werden kann. Als druckdichte Züchtungskammer wurde während allen Experimenten ein Quarz-Zylinder mit Wandstärke

von 20 mm eingesetzt. Die Atmosphäre und der Gasfluss sind in einem Druckbereich zwischen 0 und 50 bar (mit einem Saphir-Zylinder bis 150 bar) bei 0 bis 11/min regelbar. Als Prozessgas wurde Argon (5.0 AirLiquide) verwendet. Die Nutzung von Sauerstoff ist möglich.

2.3.3 OPTISCHE EINRICHTUNG DER KRISTALLZÜCHTUNGSANLAGE HKZ

Die genaue optische Justage der HKZ ist für die erfolgreiche Züchtung von Einkristallen von großer Bedeutung. Die optischen Achsen der fünf relevanten Objekte: unterer Spiegel, oberer Spiegel, XBO-Lampe, Probe und Zwischenebene (Iris) müssen dazu in eine Linie gebracht werden, wobei jedes Geräteteil vier Freiheitsgrade (zwei translatorische in der (x,y)-Ebene, zwei Verkippungswinkel) besitzt. Zudem ist auch der Abstand der Komponenten in z-Richtung für die Fokussierung und die daraus resultierende Intensitätsverteilung des Lichts wichtig, woraus sich ein weiterer Freiheitsgrad ergibt.

Der Zusammenhang zwischen Verkippung, bzw. Verschiebung der Spiegel gegenüber der optischen Achse der Probe wurde in Ref. [130] und [131] durch Simulationen untersucht und veranschaulicht.

Im Folgenden ist eine Vorgehensweise zur Ausrichtung der Spiegel und der Lampe beschrieben, welche im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit entwickelt wurde. Zudem wurden verschiedene Hilfsmittel wie Zielscheiben und LED-Einrichtelampen konstruiert, um den Justageprozess ohne aktivierte XBO-Lampe und damit bei offener Anlage zu ermöglichen.

Vorgehensweise zur Einrichtung der Spiegel- und Lampenpositionen an der offenen Anlage

Die Zahl der relevanten Freiheitsgrade der Komponenten kann reduziert werden, indem zunächst die optische Achse einer der Komponenten als Soll-Achse definiert wird und bei der Justage eine Vorgehensweise gewählt wird, in der stets nur die Anordnung zweier Komponenten gegeneinander korrigiert werden muss. Auf Grund der technischen Gegebenheiten der Anlage bietet sich für die Wahl der Soll-Achse das Lot auf der horizontalen Ebene (Metallplatte) zwischen oberem Lampenraum und Vier-Segment-Iris an. Dieses ist optimalerweise durch die Achsen der Ziehtriebe gegeben und entspricht damit der Symmetrieachse der aufzuschmelzenden Probe.

Die weitere Vorgehensweise während der Justage ist in drei Schritte gegliedert und in Abb. 2.10 dargestellt.

(1) Einrichtung des oberen Spiegels: Zur Einrichtung des oberen Spiegels wird die LED-Lampe auf den unteren Ziehtrieb aufgesteckt und eine Zielscheibe in der Zwischenebene (z.B. Bodenplatte des oberen Lampenraumes) zentriert. Das durch den Spiegel reflektierte Bild auf der Zielscheibe entspricht dem eines durch den Schatten des Jochs unterbrochenen Kreises. Die (x,y)-Position und Verkippung des Spiegels muss durch Höhenverstellung an den drei Auflagepunkten so lange verändert werden, bis der sichtbare Lichtkreis absolut zentriert und mit rotationssymmetrischer Lichtverteilung auf der Zielscheibe zu erkennen ist. Dabei sollte nach Möglichkeit iterativ die optimale Neigung und danach die optimale Position eingestellt werden. Die Verschiebung des oberen Spiegels um Δx in Abb. 2.10 ist sowohl durch eine Verschiebung des Licht-Kreis-Zentrums auf der Zwischenebene, als auch durch eine Verbreiterung der Kreises auf der einen, bzw. Kontraktion auf der gegenüberliegenden Seite erkennbar. In Abb. 2.10 ist dies durch die Asymmetrie des Intensitätsverlaufs angedeutet.

(2) Einrichtung der XBO-Lampenposition: Zur Einrichtung der korrekten Lampenposition muss der untere Spiegel entfernt und durch eine Zielscheibe ersetzt werden. Diese muss in der (x,y)-Ebene so lange verschoben werden, bis ein rotationssymmetrischer Lichtverlauf erkennbar ist. Das Zentrum der Zielscheibe entspricht der korrekten Lampenposition. Da der Entladungsbereich der XBO-Lampe klein gegenüber den sonstigen Komponentendimensionen ist, verfügt die Anlage über keinerlei Möglichkeit zur Verkippung der Lampe, bzw. Zielscheibe.

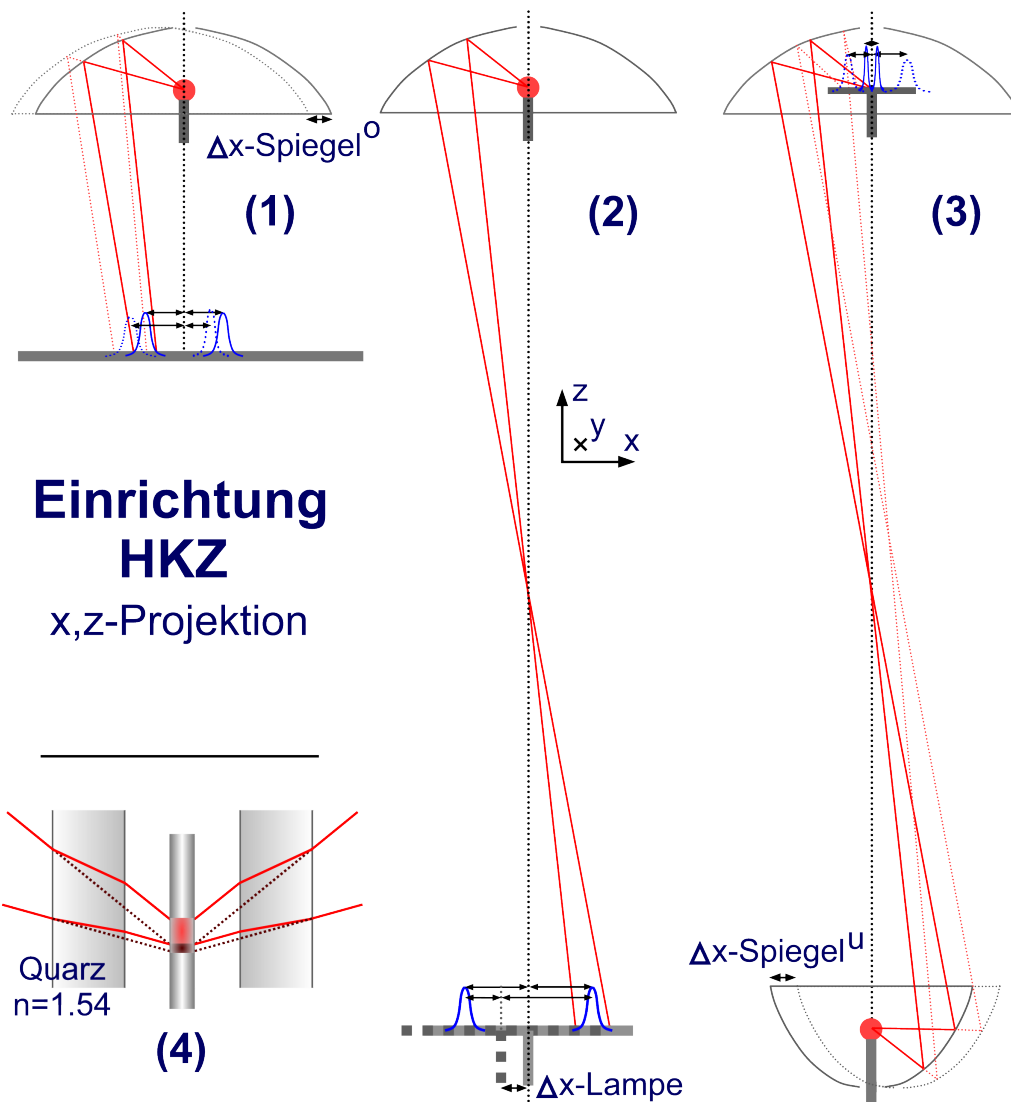


Abbildung 2.10.: Vorgehensweise zur Einrichtung der optischen Achse der HKZ in drei Schritten ((1) - (3), Maßstab 1:15) und Strahlengang durch die Züchtungskammer ((4), Maßstab 1:2.1). Die durchgezogenen, roten Linien zeigen zwei Lichtstrahlen bei optimal ausgerichteten Komponenten. Die gestrichelten, roten Linien zeigen die Auswirkungen eines gegenüber der optischen Achse verschobenen Spiegels.

(3) *Einrichtung des unteren Spiegels:* Das Bild der an der XBO-Position eingesetzten LED-Lampe wird durch den unteren und oberen Spiegel reflektiert und auf einer auf den unteren Ziehtrieb aufgesteckten Zielscheibe beobachtet. Die Position und Verkippung des unteren Spiegels muss so lange verändert werden, bis auf der Zielscheibe eine rotationssymmetrische Abbildung erkennbar ist. Eine Verschiebung wirkt sich dabei insbesondere auf die Symmetrie der Verteilung aus, eine Verkippung auf die Zentrumsposition der Abbildung. Die Lage des Spiegels sollte daher wiederum iterativ durch getrennte Optimierung von Verschiebung und Verkippung justiert werden.

Bei diesem Schritt kann der Effekt ausgenutzt werden, dass der obere Spiegel nicht nur das durch den unteren Spiegel reflektierte Licht, sondern auch das direkt von der LED-Lampe durch die Zwischenebene strahlende Licht abbildet. Somit sind auf der Zielscheibe zwei verschiedene Lichtringe erkennbar. Die Symmetrie der Primärabbildung der LED gibt dabei Aufschluss über die relative Lage des oberen Spiegels und der Lampe. Das über den Umweg des unteren Spiegel abgebildete Sekundärlicht ist Resultat aller Komponenten.

(4) *Fokussierung der Komponenten in z-Richtung*: Nach abgeschlossener Ausrichtung der optischen Achsen kann die Lichtfokussierung durch Veränderung der Komponentenabstände in z-Richtung angepasst werden. Hierbei ist grundsätzlich zu beachten, dass die Züchtungskammern auf Grund ihres hohen Brechungsindex (Quarz: $n = 1.54$ [132], Saphir $n = 1.76$ [133] bei $\lambda = 590 \text{ nm}$) zu einer drastischen Defokussierung des Lichtverlaufs führen (siehe Abb. 2.10 (4)). Diese kann innerhalb der Verstellmöglichkeiten der Anlage nicht kompensiert werden. Daher sollte in diesem Schritt die Züchtungskammer eingebaut werden, um die tatsächliche Intensitätsverteilung überprüfen zu können. Statt einer Zielscheibe wird dazu ein Graphitstab auf den unteren Ziehantrieb aufgesteckt. Die Dreipunktauflagen des unteren Spiegels, bzw. die Lampenposition müssen so lange gleichmäßig nach oben- oder unten verstellt werden, bis eine ausreichende Fokussierung des Lichts erreicht wird. Auch hier bietet sich ein iteratives Vorgehen mit abwechselnder Spiegel- und Lampenpositionsänderung an.

Optische Einrichtung an geschlossener Anlage

Die Position der XBO-Lampe ist motorgesteuert auch bei laufendem Prozess einstellbar. Auf diese Art kann bspw. eine Abweichung zwischen der LED-Position während der Einrichtung und dem Entladungsbereich der XBO-Lampe während der Züchtung korrigiert werden oder die Zonenposition in z-Richtung und die Lichtverteilung eingestellt werden. Konkret kann die Symmetrie der Lichtverteilung der XBO-Lampe durch Aufschmelzen oder Abdampfen einer Testprobe untersucht werden. Abb. 2.11 zeigt den von der (x,y)-Position der Lampe abhängigen Kohlenstoffabdampf von einem Al_2O_3 -Barren. Dieser wurde zuvor ringsum mit Kohlenstoffpulver eingerieben. Die Erhitzung in Anwesenheit von Sauerstoff führt zur Bildung von CO_2 . Die freien Al_2O_3 Bereiche (hier orange) kennzeichnen damit Positionen hoher Heizleistung bzw. Lichtintensität.

Wie deutlich in der ersten Bildreihe zu erkennen ist, findet bei einer x-Position von 10.0 mm fast ausschließlich eine Erhitzung auf der rechten Barrenseite statt. Der Fokuspunkt des Lichts kann durch Verringerung der x-Position auf 5.0 mm nach links verschoben werden (zweite Bildreihe). Eine homogene Ausleuchtung entsprechend der unteren Bildreihe ist bei Anpassung der (x, y)-Positionen zu (6.6, 12.8) mm gegeben. Dabei ist erkennbar, dass die Gesamtintensität keinesfalls rotationssymmetrisch ist. Auf Grund der Vier-Segment-Iris der Leistungsregelung finden sich bei nicht vollständig geöffneter Iris stets Abschattungen auf der Probe. Diese Inhomogenität muss durch Rotation der Barren ausgeglichen werden.

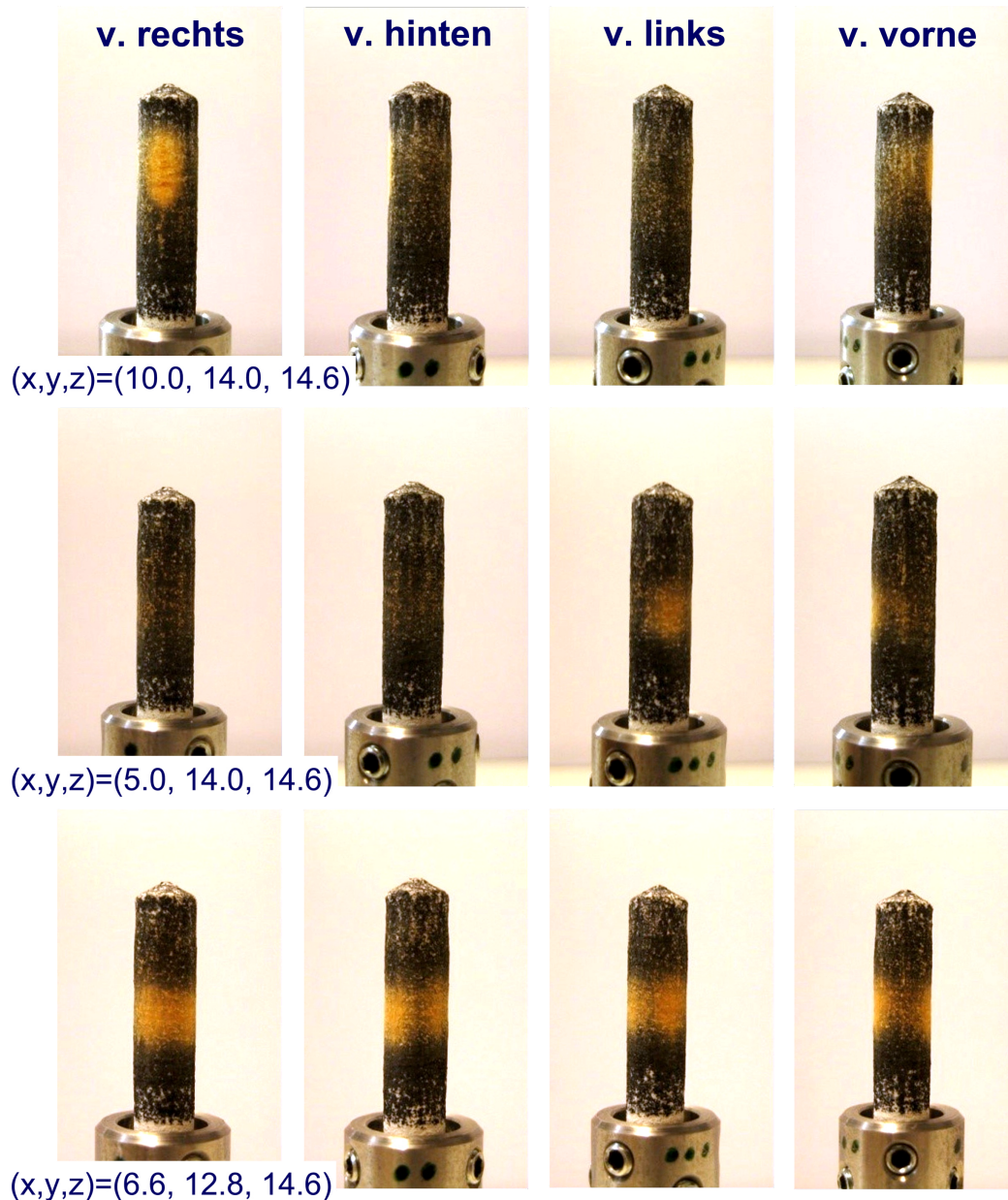


Abbildung 2.11.: Auswirkungen der XBO-Lampenposition auf die Intensitätsverteilung des Lichts auf einem Al_2O_3 -Barren. Eine hohe Lichtintensität bewirkt das Verdampfen des auf dem Barren aufgetragenen Kohlenstoffs. Die ersten beiden Bildreihen zeigen eine Fokussierung des Lichts auf der rechten bzw. linken Seite des Barrens, die untere Bildreihe zeigt eine mittig fokussierte Verteilung.

Der Temperaturverlauf in Abhängigkeit der z-Position der Lampe wurde auf einem Graphitbarren unter Ar-Atmosphäre untersucht. Abb. 2.12 zeigt die Barrentemperatur über 25 mm und die entsprechenden Temperaturgradienten dT/dz auf der Probe. Die Temperatur ist hierbei kein direktes Maß für die Lichtintensitätsverteilung, da der Wärmetransport innerhalb des Barrens und die Kühlung durch die umgebende Atmosphäre effektiv zu einer Verbreiterung des Temperaturprofils führen. Die tendenziellen Auswirkungen einer Lampenpositionsänderung können dennoch abgelesen werden.

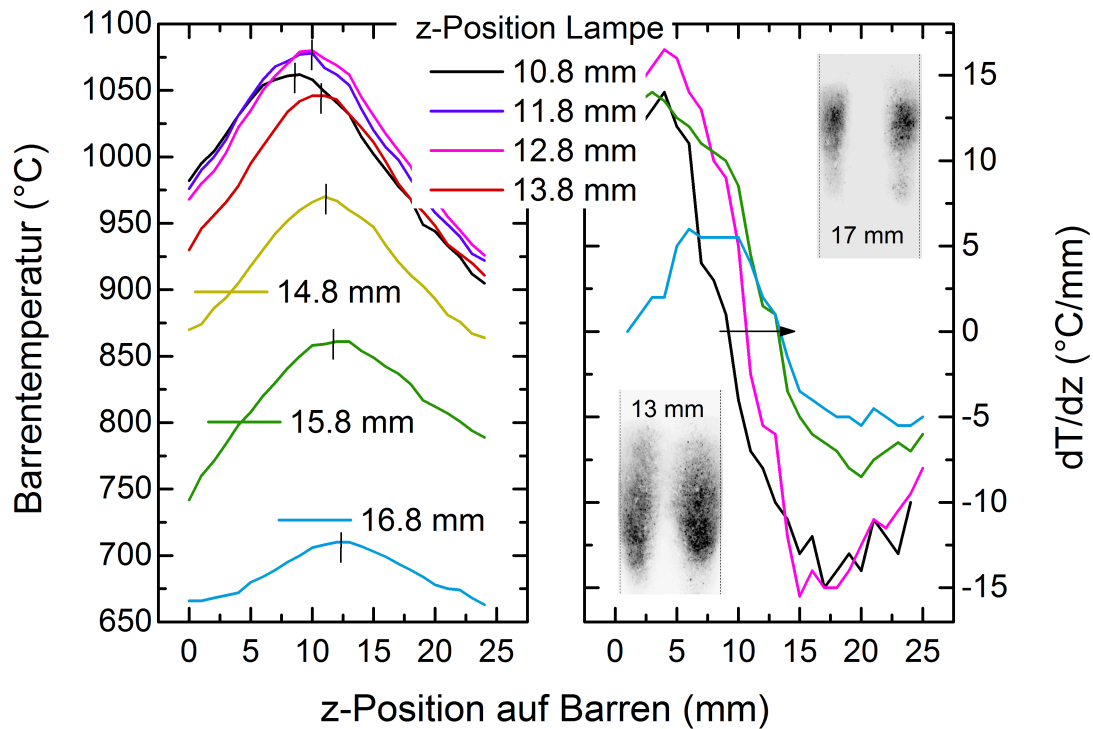


Abbildung 2.12.: Temperaturprofil eines Graphitbarrens (links) und die sich daraus ergebenden Temperaturgradienten (rechts) in Abhängigkeit der z-Position der Lampe. Die Position des Temperaturmaximums, die Gradienten und die gesamte Heizleistung verändern sich mit der Lampenposition. Die eingesetzten Grafiken zeigen die vom Barren reflektierte Intensität bei den z-Positionen der Lampe von 13 und 17 mm.

Die bei konstanter Irisöffnung und Lampenleistung aufgenommenen Profile zeigen eine maximale Proben­temperatur im Lampen­posi­tion­sbereich zwischen 11.8 und 12.8 mm. Bei höherer oder niedrigerer Lampen­posi­tion ist sowohl eine Verschiebung des Temperaturmaximums zu höheren, bzw. niedrigeren Positionen auf dem Barren, als auch eine insgesamt nachlassende Heizleistung zu erkennen. Darüber hinaus ändern sich auch die Temperaturgradienten, sodass bei der höchsten eingestellten Lampen­posi­tion von 16.8 mm ein deutlich flacheres Profil auf der Probe entsteht. Exemplarisch sind dazu auf der rechten Seite von Abb. 2.12 zwei Kamera­aufnahmen gezeigt, welche die reflektierte Lichtintensität widerspiegeln. Die Verschiebung des Intensitätsmaximums durch die Lampen­posi­tion ist auch hier gut erkennbar. Die gesamte in der Probe aufgenommene Leistung und damit die Maximaltemperatur ist ein Maß für die Güte der Fokussierung.

Der Einfluss zusätzlicher abschattender Elemente im Strahlengang ist am Beispiel von LiMnPO_4 in Kap. 5 erläutert.

2.3.4 IMPEDANZSPEKTROSKOPIE AN EINKRISTALLEN

Die dielektrischen Eigenschaften einkristalliner Proben wurden mittels Impedanzspektroskopie im Frequenzbereich zwischen 10 MHz und 1 MHz bei Temperaturen zwischen 25 und 165 °C untersucht. Dazu wurden die Proben im Laue-Verfahren orientiert und mittels einer Diamanddrahtsäge parallel zur gewünschten Messrichtung auf eine Tiefe zwischen 0.3 und 0.5 mm zugesägt. Die so präparierten plättchenförmigen Proben besitzen ein typisches Flächen zu Tiefen Verhältnis von 10^{-2} bis $5 \cdot 10^{-3}$ m. Zur Impedanzmessung wurden die Proben in eine Kondensatorzelle eingebaut. Die elektrische Kontaktierung zwischen Kondensatorplatten und Probe wurde durch eine beidseitig auf die Proben aufgedampfte Goldschicht von etwa 100 nm Dicke sichergestellt [134, 135, 136]. Um einen Kurzschluss durch die Goldschicht zu vermeiden wurden die Probenränder für den Bedampfungsprozess mit Wachs versiegelt.

Die Messzelle (siehe Abb. 2.13) besteht aus zwei gegenüberliegenden, federgespannten Kondensatorplatten aus Aluminium mit einer Fläche von 20 mm^2 . Dies entspricht einer Leerkapazität von $c_0 = 0.6 \text{ pF}$ bei einem typischen Plattenabstand von 0.3 mm. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Typ-K NiCr-Ni Temperaturfühler (Greisinger GTF300), welcher unmittelbar neben der Probe angebracht ist, überwacht. Die teflonisierte Anordnung befindet sich zur Abschirmung gegenüber Störungen in einem Stahlrohr, welches mit der Erdung des Frequenzgenerators und Analysators verbunden ist. Zur Temperaturregulierung wurde die Zelle in einen Rohrfen eingebracht. Alle Messungen wurden unter Ar-Atmosphäre durchgeführt.

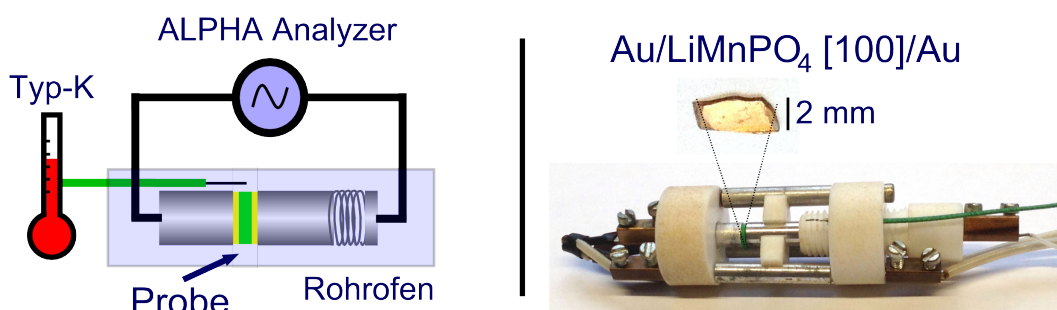


Abbildung 2.13.: Rechts: Schematischer Aufbau der Impedanzzelle (Kondensatorgeometrie). Links: Foto der Impedanzzelle und einer in [100]-Richtung orientierten und goldbedampften LiMnPO₄ Probe.

Die Messungen wurden mit einem ALPHA Dielectric Analyzer (Novocontrol Technologies), welcher Impedanzen bis $100 \text{ T}\Omega$ bei einem kapazitiven Anteil zwischen 0.001 pF und 1 F auflösen kann, durchgeführt. Die Proben wurden dazu mit einem Wechselspannungseffektivwert von 0.3 V angeregt. Die Analyse und die Fits der Daten mit entsprechenden Ersatzschaltkreisen erfolgte mittels der EC-Lab Software (BioLogic).

3 MORPHOLOGIE, ELEKTROCHEMIE UND MAGNETISMUS VON LiCoPO_4 UND LiCoPO_4^{tetra}

Die 2012 entdeckte tetraedrische LiCoPO_4^{tetra} Modifikation mit $Pn2_1a$ -Symmetrie [45, 126] stellt gegenüber dem in der Literatur vielfach untersuchten oktaedrischen, olivin-artigen $Pnma$ LiCoPO_4^o [7] ein Novum dar. Obwohl die tetraedrische Koordination von Co^{2+} -Ionen im Vergleich zur oktaedrischen häufig energetisch günstiger ist [137], ist in diesem Fall LiCoPO_4^{tetra} eine metastabile Verbindung, welche sich bei Temperaturen über 225°C in LiCoPO_4^o umwandeln lässt [45]. Niedrigtemperaturverfahren stellen damit die einzige Möglichkeit dar, um die tetraedrische Phase zu stabilisieren, wobei im Rahmen der Hydrothermalsynthese eine deutliche Konkurrenz zur Bildung der oktaedrischen und weiteren Verbindungen besteht und damit ein nur schmaler, ausschließlich LiCoPO_4^{tetra} erzeugender Parameterraum existiert. [126] Die Kristallstruktur beider Modifikationen ist schematisch in Abb. 3.1 dargestellt.

Als neben LiZnPO_4 bislang einziger Vertreter der tetraedrischen LiMPO_4 ($M =$ Übergangsmetall) Verbindungen ist LiCoPO_4^{tetra} zum einen interessant, um fundamentale, wie z.B. strukturelle oder magnetische Eigenschaften in einer veränderten Umgebung des Co^{2+} -Ions zu untersuchen. Es bietet sich auf Grund der metastabilen Eigenschaften jedoch zum anderen auch eine völlig neue Syntheseroute für olivin-artiges LiCoPO_4^o an. Es ist somit möglich, beide Phasen aus einem gemeinsamen Syntheseansatz zu erzeugen und zu vergleichen, olivin-strukturierte Partikel mit charakteristisch tetraedrischer Morphologie zu stabilisieren, oder die Eigenschaften der Phasenumwandlungsreaktion entsprechender Mischphasen ($\text{LiCoPO}_4^o + \text{LiCoPO}_4^{tetra}$) zu untersuchen.

Neben Kristallstruktur, -form und -farbe unterscheiden sich beide Phasen in allen bislang untersuchten physikalischen Eigenschaften. Trotz der prinzipiellen Möglichkeit, Lithium auf elektrochemischem Weg aus LiCoPO_4^{tetra} zu deinterkalieren, stellt LiCoPO_4^o das für die Anwendung als Lithium-Ionen Batteriematerial wesentlich vielversprechendere Material dar. Eine technische Anwendung der tetraedrischen Phase ist aus derzeitiger Sicht unwahrscheinlich. Im folgenden Kapitel ist zunächst in Abschnitt 3.1 der Syntheseprozess zur Herstellung von LiCoPO_4^{tetra} und die Umwandlung zu LiCoPO_4^o dargestellt. Daran angeschlossen finden

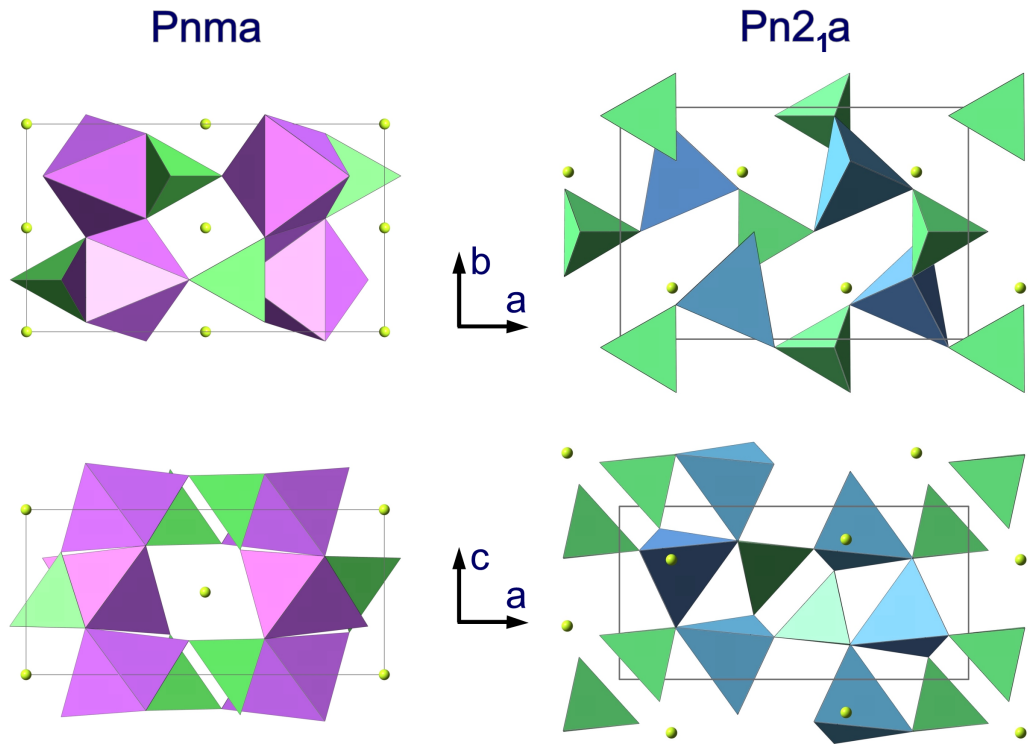


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von LiCoPO_4 *Pnma* (links) und *Pn2₁a* (rechts) in der (a,b)- und (a,c)-Ebene. Die PO_4 -Tetraeder sind in grün, CoO_6 -Oktaeder in violett, CoO_4 -Tetraeder in blau und Li-Ionen in gelb dargestellt.

sich in Abschnitt 3.2 detaillierte Untersuchungen zum Einfluss organischer Additive auf die Partikelmorphologie der tetraedrischen Phase und zur Möglichkeit einer schnellen und morphologiebewahrenden Umwandlung in die olivin-artige Struktur, sowie der aus der Morphologie resultierende Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften.¹

Abschnitt 3.3 umfasst den vergleichenden Überblick der magnetischen Eigenschaften beider Polymorphe, wobei der Fokus auf die bislang in der Literatur wenig untersuchte tetraedrische Phase gerichtet ist. Die bei $T_N = 7.0 \text{ K}$ ($\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$) bzw. $T_N = 21.5 \text{ K}$ ($\text{LiCoPO}_4^{\text{o}}$) antiferromagnetisch ordnenden Verbindungen werden mittels Magnetisierungsmessungen charakterisiert, wobei Pulsfeld-Messungen einen metamagnetischen Übergang der tetraedrischen Phase um etwa 7 T zeigen. Die ungewöhnliche Spin-Dynamik der Verbindungen wird durch NMR² und μSR Messungen untersucht und zeigt die Präsenz magnetischer Fluktuation in der tetraedrischen Phase bis hin zu hohen Temperaturen.

¹ Die Ergebnisse der additivgestützten Hydrothermalsynthese und elektrochemischen Eigenschaften von LiCoPO_4 sind in Ref. [128] veröffentlicht.

² Die NMR-Messungen wurden durch Dr. S. H. Baek am IFW Dresden durchgeführt und sind gemeinsam mit den temperaturabhängigen Magnetisierungsmessungen in Ref. [138] veröffentlicht.

Zur Untersuchung struktureller Veränderungen durch Lithium-Deinterkalation aus der tetraedrischen Phase wurden *in-situ* XRD Messungen an Aktivmaterial während des Entladevorgangs, sowie *ex-situ* Magnetisierungsmessungen an deinterkaliertem Material durchgeführt (siehe Abschnitt 3.4). Die elektrochemische Delithiierung führt zur teilweisen Amorphisierung der Struktur und einer Veränderung der lokalen Sauerstoffkoordinierung der Cobaltionen. Eine kristalline, lithiumarme und strukturell von $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ abweichende Phase wurde nicht entdeckt.

3.1 SYNTHESEPROZESS

Die Syntheseprozedur zur Herstellung der LiCoPO_4 -Pulvern ist schematisch in Abb. 3.2 dargestellt. Je nach gewünschter Zielverbindung handelt es sich dabei um ein mehrstufiges Verfahren, welches nach einem Lösungsvorgang im zweiten Schritt die hydrothermale Stabilisierung der tetraedrischen Phase vorsieht und darauf aufbauend eine Umwandlung zur olivin-artigen Phase bei hohen Temperaturen ermöglicht. Eine systematische Untersuchung der notwendigen Synthesebedingungen und der Einfluss möglicher Fremdphasen ist in Ref. [126] erläutert. Die bereits optimierten Syntheseschritte werden im Folgenden näher beschrieben:

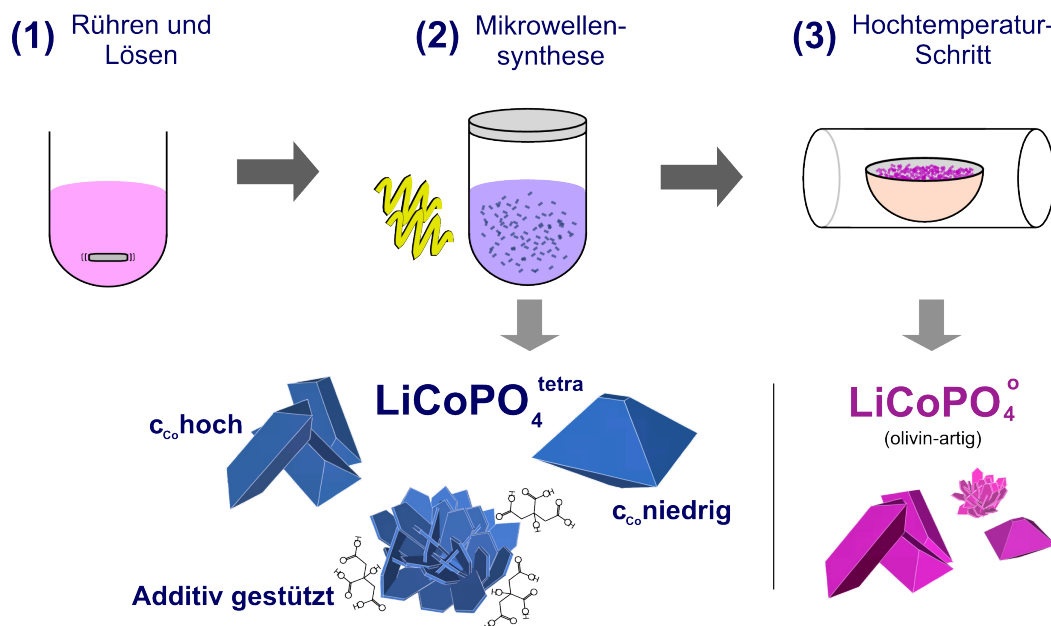


Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung des Syntheseprozesses zur Herstellung von $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ (hydrothermal bei $220\text{ }^\circ\text{C}$) und $\text{LiCoPO}_4^{\text{o}}$ (mit Hochtemperaturbehandlung bei $650\text{ }^\circ\text{C}$). Die Partikelmorphologie kann durch Wahl der Eduktkonzentration oder Additivzugabe beeinflusst werden.

(1) Einwaage und Lösen der Ausgangsstoffe: Die Ausgangsstoffe Lithiumacetat-Dihydrat, Cobalt(II)acetat-Tetrahydrat und Di-Ammoniumhydrogenphosphat wurden im Verhältnis 6:1:1 bezogen auf Li^+ , Co^{2+} und PO_4^{3-} eingewogen und in deionisiertem Wasser gelöst. Für die additivgestützten Synthesen wurden zusätzlich organische Verbindungen mitgelöst (siehe Tab. A.1 im Anhang). Die Gesamtkonzentration der Übergangsmetallionen in der Lösung betrug stets 0.04 oder 0.125 mol/l. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von wässriger Ammoniaklösung auf Werte zwischen 8.6 und 9 eingestellt. Alle verwendeten Chemikalien sind im Anhang (A.1) aufgelistet.

(2) Mikrowellensynthese: Je 12 ml des Eduktansatzes wurden in 30 ml fassenden Glas-Reaktionsgefäßen in einem Mikrowellenofen („Monowave“, Anton Paar) innerhalb von 10 min auf die Zieltemperatur von 220 °C aufgeheizt. Nach einer anschließenden Haltezeit von 30 s wurden die Gefäße inklusive Reaktionsprodukt durch umströmende Druckluft innerhalb etwa 5 min auf 60 °C abgekühlt. Die synthetisierten Pulver wurden danach mehrfach mit deionisiertem Wasser und Ethanol gewaschen und anschließend über Nacht bei 60 °C in einem Vakuumofen getrocknet.

(3) Hochtemperaturbehandlung: Zur Phasenumwandlung der tetraedrischen in die olivinartige Struktur wurden die Materialien für 30 min in einem Rohrofen bei 650 °C unter Niederdruck Argonatmosphäre von 10 mbar ausgeheizt.

3.2 MORPHOLOGIE UND ELEKTROCHEMISCHE EIGENSCHAFTEN VON LiCoPO_4^o AUS DER ZWEISTUFIGEN SYNTHESE

Im Gegensatz zu den vielfältigen Studien an LiFePO_4 stellt sich die Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften von LiCoPO_4 auf Grund der Instabilität des LiCoPO_4 /Elektrolyt-Systems [33] in der Literatur bislang als schwierig dar. Über den Zusammenhang zwischen Partikelgröße und -form und der strukturellen Stabilität und Leistungsfähigkeit der Materialien ist daher wenig bekannt. Während ein hohes Oberflächen- zu Volumenverhältnis im Fall von LiFePO_4 und LiMnPO_4 günstig ist, kann eine große Oberfläche von LiCoPO_4 -Pulvern zu starken Nebenreaktionen während der elektrochemischen Zyklierung führen.

Obwohl bereits verschiedene Elektrolyte und Additive getestet wurden, existiert bislang keine Kombination, die sowohl eine hohe Entladekapazität und Hochstromfähigkeit als auch eine zufriedenstellende Zyklenfestigkeit ermöglicht. [34, 35]

Im folgenden Abschnitt wird das in 3.1 beschriebene zweistufige Verfahren zur Synthese von LiCoPO_4^o Pulvern angewandt, um Mikrokristalle unterschiedlicher Morphologie herzustellen. Auf Grund des beschränkten Spielraums bei den Syntheseparametern [126], welcher sich aus der Konkurrenz mit Fremdphasen ergibt, wurde in dieser Arbeit insbesondere der Einfluss unterschiedlicher organischer Additive (siehe Anhang A.2) untersucht. Dabei werden im Folgenden die Einflüsse von Ascorbinsäure (A), Zitronensäure (CA) und Polyacrylsäure (PAA) auf die chemische Phase und Morphologie der Syntheseprodukte beschrieben.

Die elektrochemischen Eigenschaften der hergestellten Materialien wurden ausschließlich in der olivin-artigen Phase untersucht. Die Partikelmorphologie konnte dabei als wesentlich bestimmende Größe für die elektrochemische Leistungsfähigkeit identifiziert werden. Neben der Aufnahme von Lade- Entladekurven, welche Rückschlüsse auf die kinetischen Eigenschaften zulassen, wurden der Alterungsprozess während der Zyklierung sowie die Lithium-Mobilität der Materialien mittels Impedanzspektroskopie untersucht.

3.2.1 SYNTHESE

Die verschiedenen im ersten hydrothermalen Schritt hergestellten LiCoPO_4^{tetra} Materialien und die zugegebenen organischen Additive sind in Tab. 3.1 aufgelistet.

Die Materialien wurden mittels XRD-Analyse strukturell charakterisiert (siehe Anhang A.2), wobei in allen Fällen eine der LiCoPO_4^{tetra} Struktur entsprechende Hauptphase in den Pulvern identifiziert werden konnte. Ähnlich den additivfreien Synthesen *L* und *H* entsprechend einer Edukttkonzentration von $c_{\text{Co}} = 0.04$ und $c_{\text{Co}} = 0.125$ mol/l entstehen unter Zugabe der organischen Säuren zumeist phasenreine Produkte. Eine Ausnahme bildet dabei die Kombination aus hoher Co^{2+} Konzentration (0.125 mol/l) und der Gabe von Zitronensäure als Additiv, welche zur konkurrierenden Bildung von $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ führt. Bei einer Zitronensäure-

Tabelle 3.1.: Materialbezeichnung und entsprechende Syntheseparameter.

Material	c_{Co} (mol/l)	Additiv	c_{add} (mol/l)
<i>L</i>	0.04	-	-
<i>H</i>	0.125	-	-
<i>A</i>	0.04	Ascorbinsäure	0.08
<i>CA1</i>	0.04	Zitronensäure	0.04
<i>CA2</i>	0.04	Zitronensäure	0.07
<i>PAA1</i>	0.04	Polyacrylsäure	0.04
<i>PAA2</i>	0.125	Polyacrylsäure	0.04

konzentration oberhalb von 0.02 mol/l kann daher nur noch $NH_4CoPO_4 \cdot H_2O$ als kristalline Phase identifiziert werden. Alle anderen Additivkombinationen führen hingegen entweder zu phasenreinem $LiCoPO_4^{tetra}$ oder geringen Anteilen an Li_3PO_4 oder $Co_3(PO_4)_2(H_2O)_8$, welche auch in dem ohne Zugabe von Additiven hergestellten Material *H* nachgewiesen wurden.

Die Hochtemperaturbehandlung der Materialien führt zur vollständigen Umwandlung der Materialien in die olivin-artige Phase, was den XRD-Beugungsmustern in Abb. 3.3 entnommen werden kann. Neben den der *Pnma*-Symmetrie entsprechenden Reflexen finden sich außer in dem ohne Additivzugabe hergestellten Material *L h650* weitere Maxima mit geringer Intensität, welche der Li_3PO_4 Struktur zugeordnet werden können. Ein Hinweis auf Anteile an $Co_3(PO_4)_2(H_2O)_8$, wie sie in den Materialien vor erfolgter Phasenumwandlung auftreten, finden sich jedoch nicht mehr. Möglicherweise werden diese während des Hochtemperaturschritts thermisch zersetzt und damit amorphisiert.

3.2.2 MORPHOLOGIE

Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Materialien *L* und *H*, die beide ohne Zugabe organischer Additive synthetisiert wurden, sind in Abb. 3.4 (a) und (c) abgebildet. Beide Materialien bestehen aus Partikeln, die eine charakteristische oktaedrische Form aufweisen. Während die Pulver nach Syntheseansatz *L* ($c_{Co} = 0.04$ mol/l) aus wohl getrennten Oktaedern mit typischen Kantenlängen zwischen 4 und 7 μm besteht, resultiert die Erhöhung der Eduktkonzentration auf 0.125 mol/l (*H*) in einer Verkleinerung der Partikelgröße. Die Mikrokristalle weisen dabei eine typische Größe im Bereich von 1 μm auf, wobei sie eine stabförmige Morphologie mit rautenförmiger Grundfläche besitzen. Die spezifische Oberfläche dieses Materials wurde mittels BET-Messungen zu 1.46 m^2/g bestimmt [140].

Die Beeinflussung der Partikelgröße durch die erhöhte Eduktkonzentration, wie sie in der Synthese nach *H* festgestellt wurde, kann durch eine höhere Zahl und Dichte an Keimen im Reaktionsedukt erklärt werden (siehe Abschnit 2.1). Auf Grund der kurzen Reaktionszeit kann davon ausgegangen werden, dass eine mögliche Rekrystallisierung durch Ostwald-Reifung unterdrückt ist und damit die Ausbildung der oktaedrischen Kristallform, wie sie in der Synthese nach *L* mit niedriger Eduktkonzentration zu finden ist, nicht möglich ist.

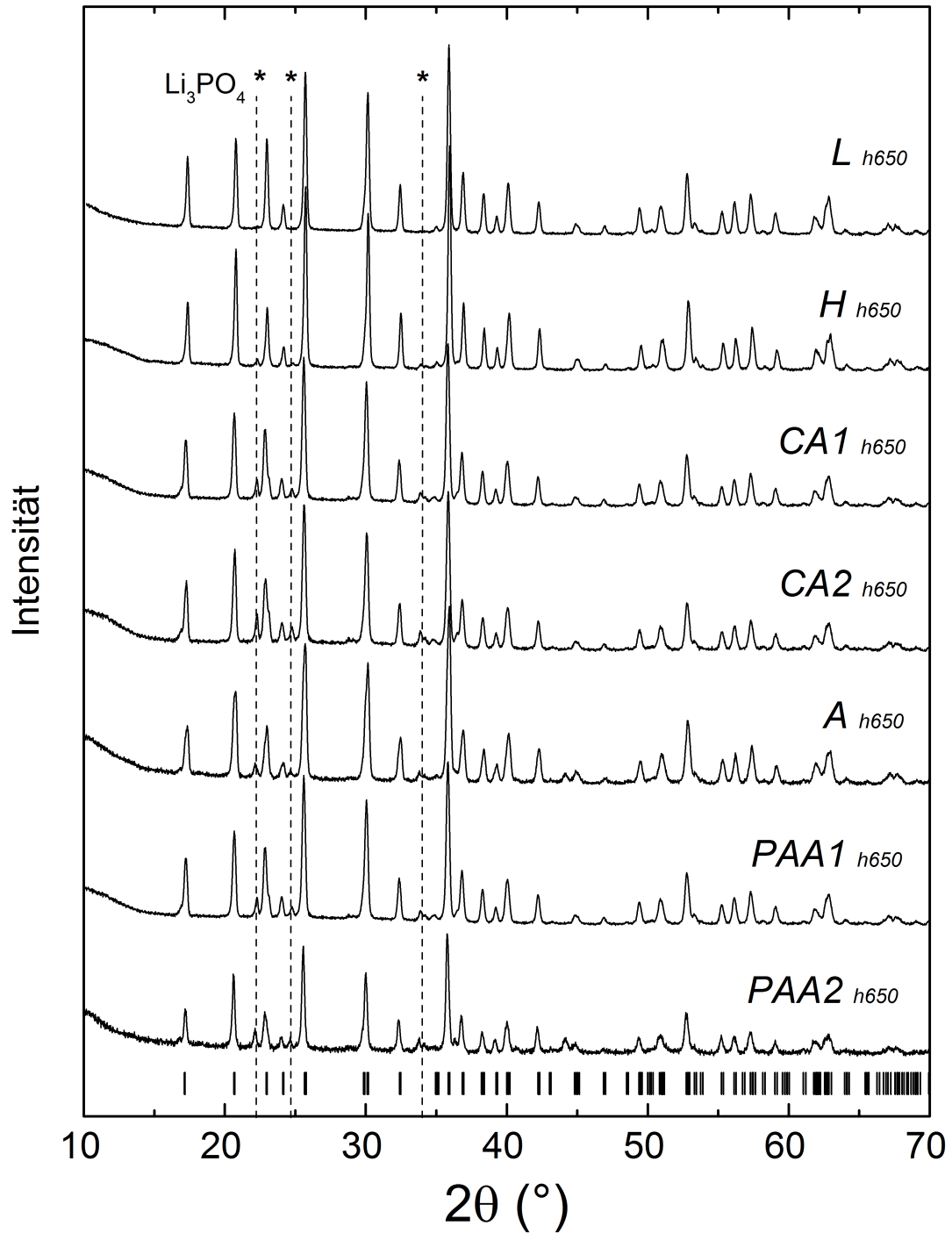


Abbildung 3.3.: XRD-Beugungsmuster der mit verschiedenen Additiven (siehe Tab. 3.1) hergestellten LiCoPO_4 Materialien nach thermisch induzierter Phasenumwandlung bei $650\text{ }^\circ\text{C}$. Die charakteristischen Bragg-Positionen der Li_3PO_4 Struktur sind durch gestrichelte Linien angezeigt. Die Bragg-Positionen der *Pnma*-Symmetrie sind im unteren Bildteil angezeigt.

Die Stangenform der Mikrokristalle, welche insbesondere bei den kleineren Partikeln zu sehen ist, lässt auf eine bevorzugte Wachstumsrichtung schließen.

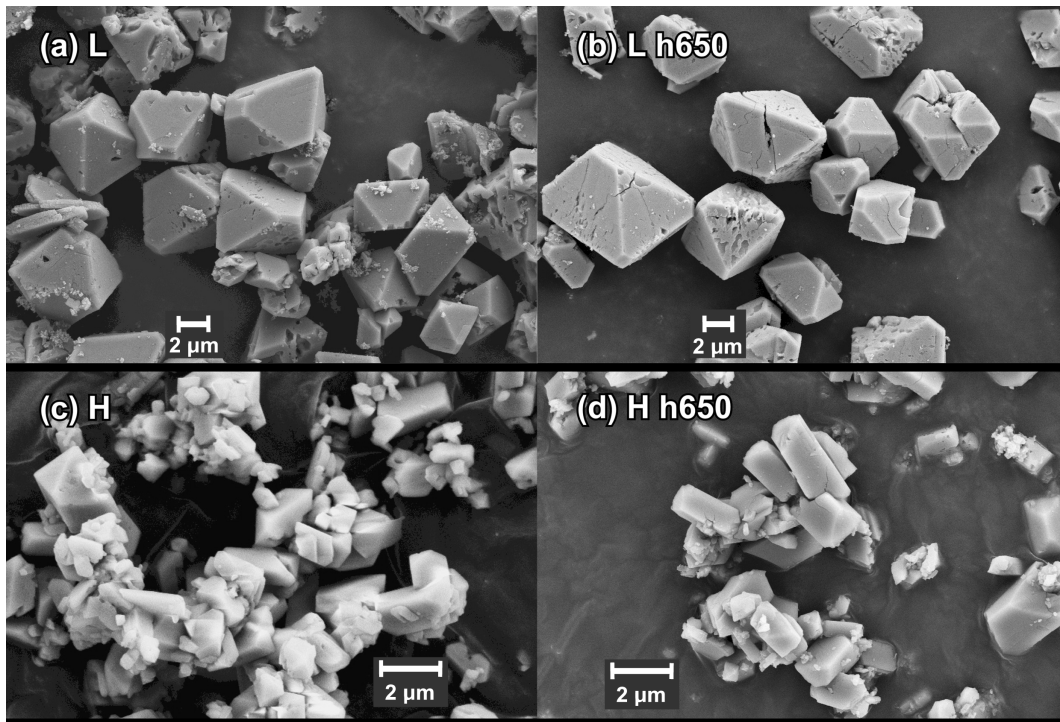


Abbildung 3.4.: REM-Aufnahmen der hydrothermal hergestellten $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ und phasenumgewandelten $\text{LiCoPO}_4^{\text{o}}$ Pulver: (a) Material *L*, $c_{\text{Co}} = 0.04 \text{ mol/l}$; (c) Material *H*, $c_{\text{Co}} = 0.125 \text{ mol/l}$; (b), (d) nach erfolgter Phasenumwandlung bei $650 \text{ }^\circ\text{C}$.

Darüber hinaus kann in dem bei höherer Co^{2+} -Konzentration synthetisiertem Material (*H*) auch die im Vergleich zu *L* stärkere Tendenz zu Partikelagglomeration und Verwachsung durch die höhere Keim- und Kristalldichte im Reaktionsvolumen erklärt werden. Ähnliche Effekte wurden bei der Untersuchung von LiMnPO_4 festgestellt. [127] Auch hier wurde das Aggregationsverhalten der Primärpartikel durch die Partikeldichte beeinflusst, welche besonders starke Auswirkungen hat, wenn der pH-Wert des Edukts nahe dem isoelektrischen Punkt liegt.

Eine wesentlich stärkere Beeinflussung von Morphologie und Aggregationsverhalten wurde bei den Materialien festgestellt, die unter Verwendung organischer Additive synthetisiert wurden. Die Zugabe der organischen Säuren Ascorbinsäure, Zitronensäure und Polyacrylsäure führt zur Ausbildung neuer Partikelformen, wie sie in Abb. 3.5 und 3.6 dargestellt sind. Die mit Ascorbinsäure hergestellten Materialien weisen die stärkste Ähnlichkeit zu den Syntheseprodukten auf, bei denen keine Additive zugegeben wurden. Dabei entstehen bei einer Konzentration von 0.08 mol/l Ascorbinsäure kreuzförmige Zwillingskristalle, deren Größe sich von etwa $10 \mu\text{m}$ bis in den sub- μm -Bereich bewegt (siehe Abb. 3.5 (a)). Die Wachstumsform dieser Körner entspricht zwei gekreuzten Partikeln, wie sie in der Synthese ohne Additivzugabe und mit hoher Co^{2+} -Konzentration (*H*) zu finden sind.

Wie in Abb. 3.5 (c) für den Syntheseansatz *CA1* zu erkennen ist, verschwindet die charakteristische, oktaedrische Partikelform unter Zugabe von 0.04 mol/l Zitronensäure vollständig. Die Polykristalle bestehen aus mehreren Primärpartikeln, welche eine raue Oberfläche besitzen

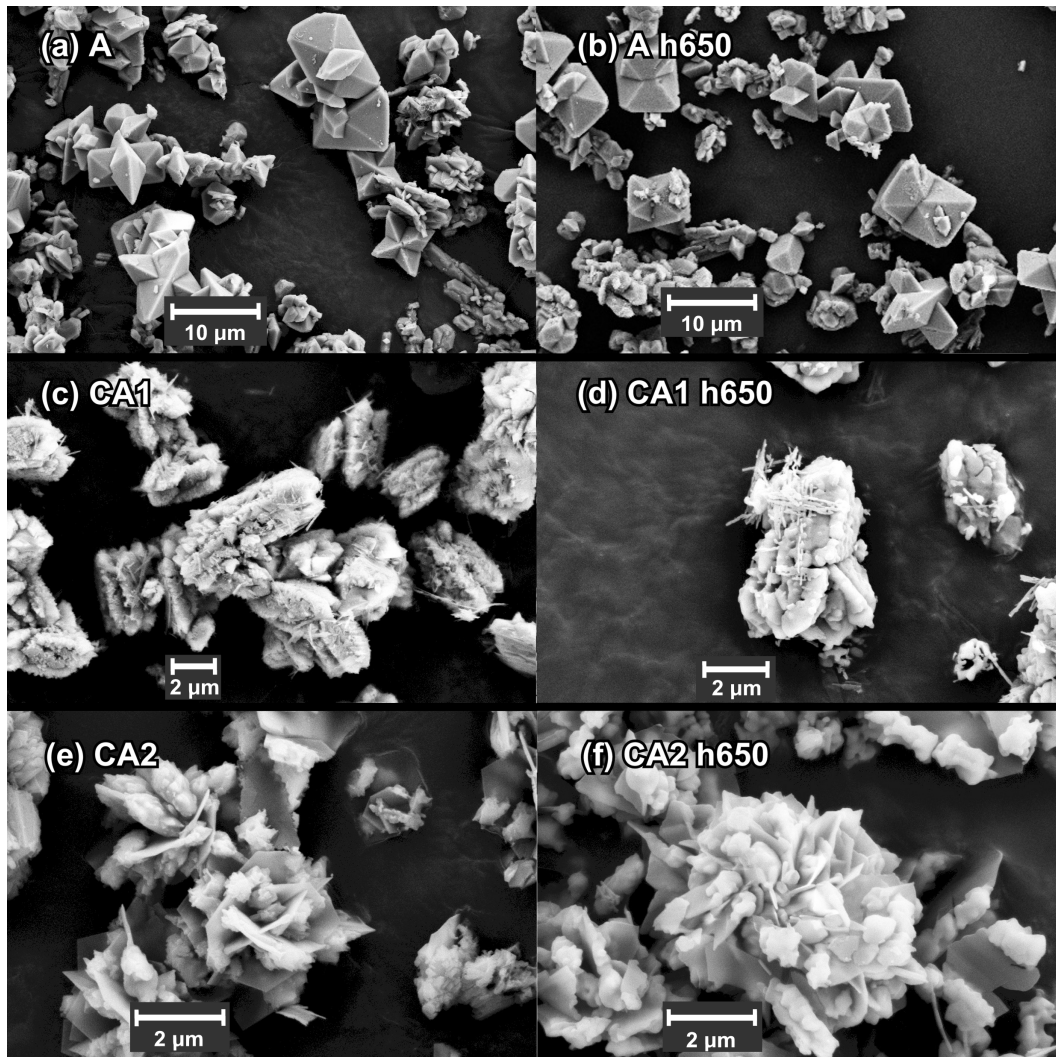


Abbildung 3.5.: REM-Aufnahmen der hydrothermal unter Verwendung organischer Additive hergestellten $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ (links) und phasenumgewandelten $\text{LiCoPO}_4^{\text{o}}$ (rechts) Materialien: (a) Material A, $c_{\text{Co}} = 0.04 \text{ mol/l}$, mit Ascorbinsäure 0.08 mol/l ; (c) Material CA1, $c_{\text{Co}} = 0.04 \text{ mol/l}$, mit Zitronensäure 0.04 mol/l ; (e) Material CA2, $c_{\text{Co}} = 0.04 \text{ mol/l}$, mit Zitronensäure 0.07 mol/l ; (b),(d) und (f) zeigen die Materialien nach der Phasenumwandlung bei $650 \text{ }^\circ\text{C}$.

und in aufgebrochenen Strukturen mit μm -Abmessungen verbunden sind. Zusätzlich sind auf der Oberfläche dieser Partikel Nanostab-ähnliche Objekte zu erkennen, wobei unklar ist, ob diese die $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ Struktur besitzen oder eine Verunreinigung darstellen. In dem mit 0.07 mol/l Zitronensäure hergestellten Material CA2 treten zwei unterschiedliche Morphologien auf (siehe Abb. 3.5 (e)). Es sind sowohl dünne, plattenförmige Strukturen, die eine Kantenlänge von etwa $2 \mu\text{m}$ besitzen, als auch sub- μm Partikel mit unregelmäßiger Oberfläche zu erkennen. Beide Partikeltypen sind dabei innerhalb sekundärer, blumenartiger Strukturen aggregiert, welche Abmessungen zwischen 5 und $10 \mu\text{m}$ aufweisen.

Ähnliche Sekundärpartikel entstehen auch unter Verwendung von Polyacrylsäure und einer niedrigen Eduktkonzentration von $c_{Co} = 0.04 \text{ mol/l}$ (*PAA1*), wie in Abb. 3.6 (g) zu sehen ist. Die blumenartigen Strukturen sind dabei aus plattenförmigen Primärpartikeln mit Kantenlängen zwischen 1 und $2 \mu\text{m}$ und einer Dicke von etwa 200 nm aufgebaut.

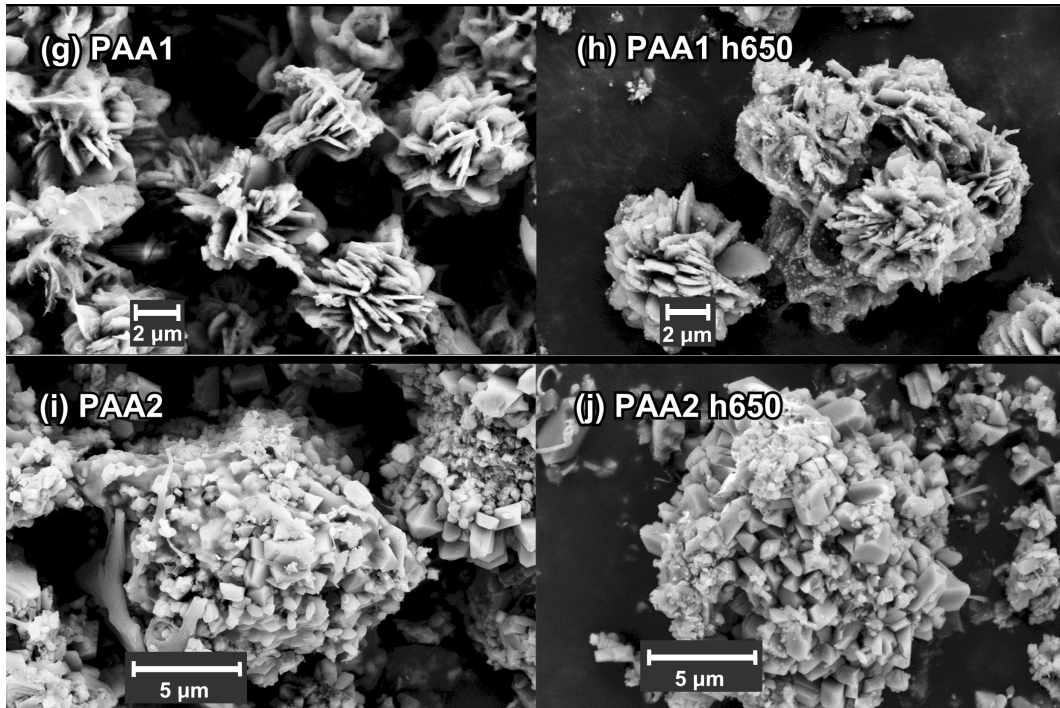


Abbildung 3.6.: Fortsetzung Abb. 3.5. (g) Material *PAA1*, $c_{Co} = 0.04 \text{ mol/l}$ mit PAA 0.04 mol/l ; (i) Material *PAA2* $c_{Co} = 0.125 \text{ mol/l}$ mit PAA 0.04 mol/l .

Diese blumenartige Aggregation bleibt auch erhalten, wenn die Eduktkonzentration c_{Co} auf 0.125 mol/l erhöht wird (*PAA2*), wobei eine Morphologieänderung der Primärpartikel erfolgt (siehe Abb. 3.6 (i)). Ähnlich der Synthese ohne Additivzugabe besitzen die Primärpartikel eine stabförmige Gestalt (vgl. Syntheseansatz *H*), wobei die Partikelabmessungen deutlich verkleinert sind. Die Ähnlichkeit mit dem Material nach Ansatz *H*, welches ebenso bei hoher Co-Konzentration hergestellt wurde, könnte Resultat einer unvollständigen Polyacrylsäureabsättigung der Oberfläche sein, da die Konzentration dieses Stoffs konstant bei 0.04 mol/l gehalten wurde.

Insbesondere bei der Synthese von LiFePO_4 finden sich in der Literatur zahlreiche Arbeiten, in denen organische Zusatzstoffe verwendet wurden, um die Partikeloberfläche im Hydrothermal- oder Solvothermalprozess zu manipulieren. [93, 141, 142, 143, 144, 145] Die im Allgemeinen anisotrope Adsorption der organischen Moleküle auf den Partikeloberflächen wurde in diesen Syntheseansätzen dazu verwendet, um gezielt das Kristallwachstum in bestimmte Richtungen zu verlangsamen oder aber die elektrostatischen und sterischen Oberflächeneigenschaften so zu verändern, dass damit das Agglomerations- und Verwachsungsverhalten der Partikel beeinflusst werden konnte.

Unter den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Additiven (Zucker, Säuren, CTAB, SDS, Polyvinylalkohol)³ führen lediglich die organischen Säuren zu einer Morphologieveränderung. Dies lässt darauf schließen, dass im speziellen Fall von $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ anionische Eigenschaften für die Wirksamkeiten von oberflächenaktiven Stoffen entscheidend sind.

Das Auftreten von blumenartigen Strukturen zeigt dabei, dass die Additive Zitronensäure und Polyacrylsäure nicht nur als Wachstumsbegrenzer auf Primärpartikel, sondern darüber hinaus auch auf die Partikelumgebung wirken. Insbesondere aus Untersuchungen an Polyacrylsäure ist bekannt, dass die Oberflächenadsorption nicht nur das Zeta-Potential des Adsorbenten beeinflusst und damit die Suspensionsfähigkeit und Agglomeration steuert, sondern auch auf Grund der langkettigen Moleküleigenschaften eine sterische Trennung und Anordnung von Partikeln stattfinden kann. [146, 147]

Rasterelektronenmikroskopaufnahmen aller Materialien nach erfolgter Phasenumwandlungsreaktion bei 650°C sind in den rechten Spalten der Abbildungen 3.4, 3.5 und 3.6 gezeigt. Es ist erkennbar, dass die Umwandlungsreaktion, abgesehen von einer leichten Kantenverrundung, keinen Einfluss auf die Partikelmorphologie ausübt und damit die Ursprungsform der Polyeder beibehalten bleibt. Lediglich die großen, oktaederförmigen Kristalle nach Syntheseansatz *L* ohne Additivzugabe weisen Risse auf der Oberfläche auf, welche das Resultat der Volumenänderung um etwa 15 % beim Übergang von der tetraedrischen in die olivin-artige Struktur und der daraus folgenden Gitterverspannung sein könnten. Ein ähnlicher, jedoch deutlich geringer ausgeprägter Effekt kann sonst nur in den Materialien nach Ansatz *H* festgestellt werden. Alle anderen Materialien zeigen keine entsprechenden Anzeichen. Dieser Effekt kann durch die unterschiedliche Partikelgröße erklärt werden. Unter der Annahme, dass die Umwandlungsreaktion vom Partikeläußeren ausgeht (höhere Temperatur) und sich ins Innere fortsetzt, dürften die Gitterverspannungen auf Grund des kleineren Gesamttemperaturgradienten in kleineren Partikeln geringer ausfallen und die Strukturumwandlung homogener verlaufen.

3.2.3 LADE-/ENTLADEMESSUNGEN

Die verschiedenen Partikelgrößen und -morphologien von $\text{LiCoPO}_4^{\text{o}}$ haben einen signifikanten Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften der Materialien. Dies wird anhand der im folgenden dargestellten Charakterisierungsmessungen deutlich. Die Zyklenstabilität und Entladekapazität wurden durch Lade-/Entlademessungen bei definierter Last im Potentialbereich zwischen 3.3 V und 5.25 V untersucht. Abb. 3.7 zeigt den Potentialverlauf der $\text{Li}/\text{Li}^+/\text{LiCoPO}_4^{\text{o}}/\text{C}$ Zellen während des ersten Lade-/Entladezyklus bei einer Stromstärke, die, gemessen an der theoretische Kapazität von 167 mAh/g, C/20 entspricht. Als gemeinsames Kennzeichen weisen alle Materialien im Verlauf der Zellladung zwei für das Redoxpaar $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ typische Plateaubereiche bei 4.8 V und 4.9 V auf, welche von einem Spannungsanstieg nahe der Ladeschlussspannung gefolgt werden.

³ Die Ergebnisse der Synthesen mit CTAB, SDS und Polyvinylalkohol sind nicht gezeigt.

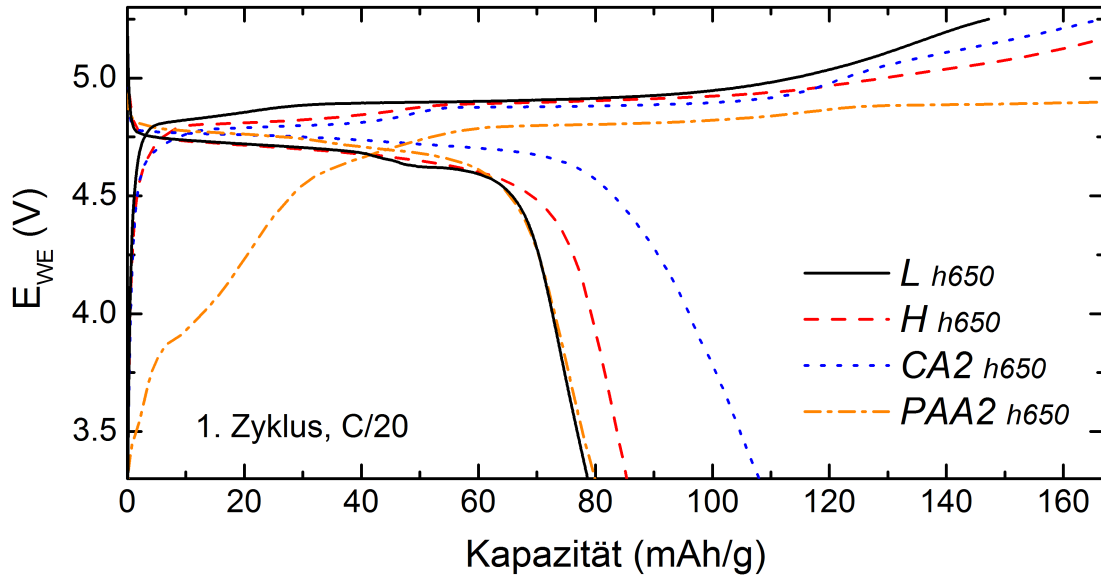


Abbildung 3.7.: Potentialverlauf während des ersten Lade-/Entladezyklus verschiedener LiCoPO_4 Materialien mit unterschiedlicher Morphologie bei einer Stromstärke von $C/20$.

Das unter Zugabe von Polyacrylsäure hergestellte Material ($PAA2h650$) zeigt ein zusätzliches kleines Plateau bei 3.9 V. Dieses könnte Resultat von Nebenreaktionen zwischen dem Elektrolyt und Produkten einer unvollständigen thermischen Polyacrylsäurezerersetzung ($(C_3H_4O_2)_n \rightarrow 3n \cdot C$) sein. Der fehlende Spannungsanstieg bei Erreichen der theoretischen Kapazität legt nahe, dass das Aktivmaterial nicht vollständig geladen wurde.

Während der Entladung des ohne Additivzusatz hergestellten Materials $Lh650$ ist, analog zum Ladevorgang, ein doppeltes Plateau bei 4.75 V und 4.65 V zu sehen. Demgegenüber ist während der Entladung aller anderen Materialien lediglich eine einzelne Plateauregion erkennbar.

Ein Doppelplateau bei der Ladung von LiCoPO_4 wird in der Literatur häufig beobachtet [139, 148, 149, 150]. Dagegen tritt der zweistufige Charakter des Entladeprozesses selten bei elektrochemischen Messungen direkt in Erscheinung und kann unter den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Materialien lediglich für die nach Syntheseansatz $Lh650$ hergestellten Pulver beobachtet werden.

Die Ursache der zweistufigen De-/Interkalationsreaktion wird in Ref. [149] diskutiert. Den dargestellten strukturellen Untersuchungen zu Folge verläuft die Umwandlung von LiCoPO_4 in die delithiierte CoPO_4 Phase über eine lithiumarme, olivin-artige Zwischenphase Li_yCoPO_4 mit $y \approx 0.7$. Die Potentialbereiche beider Umwandlungsschritte scheinen jedoch partiell zu überlappen, was die Unterscheidbarkeit in elektrochemischen Messungen erschwert. Zudem zeigt die in Ref. [149] durchgeführte Analyse der ladungszustandsabhängigen Kristallstruktur, dass die Lithiierung der Aktivmaterialien während des Entladevorgangs unvollständig ist und damit bei Erreichen der Entladeschlussspannung ein Anteil der lithiumarmen Phase

verbleibt. Die der unvollständigen Re-Interkalation zugrundeliegenden kinetischen Hemmungen können die teilweise Abwesenheit oder nicht-Sichtbarkeit des zweiten Entladeschritts erklären. Insbesondere die ionische Leitfähigkeit könnte dabei von entscheidender Bedeutung sein, da nach Ref. [151] große Unterschiede zwischen der Li-Mobilität in der lithiierten und delithiierten Phase zu erwarten sind.

Die Asymmetrie zwischen Lade- und Entladekapazität, welche für alle gemessenen Materialien erkennbar ist, scheint typisch für LiCoPO_4 Aktivmaterialien zu sein [139, 148, 152, 153, 154] und resultiert höchstwahrscheinlich aus einer Zersetzungsreaktion der CoPO_4 -Oberfläche mit dem Elektrolyten. Ein zusätzlicher Oxidationsstrom bei Potentialen über 4.5 V gegen Li/Li^+ ist auch auf Grund von Elektrolytreaktionen mit dem Kohlenstoffanteil der Elektroden zu erwarten [155, 156], welche damit möglicherweise zu dem im ersten Zyklus erkennbaren irreversiblen Kapazitätsverlust beitragen.

Die Auswirkungen der Partikelmorphologie werden insbesondere bei den gemessenen Entladekapazitäten deutlich. So überschreitet die erreichte Kapazität des unter Zugabe von Zitronensäure hergestellten Materials (*CA2h650*) deutlich die der anderen Materialien. Darüber hinaus liegen die assoziierten Plateauspannungen während des Lade- bzw. Entladevorgangs im Vergleich zu den ohne Additivzusatz synthetisierten Materialien (*Lh650* und *Hh650*) niedriger bzw. höher, was einen verringerten Innenwiderstand anzeigt.

Eine detaillierte Darstellung der unterschiedlichen Elektroden unter Einbeziehung der Zyklenstabilität ist in Abb. 3.8 (a) gezeigt. Die oktaederförmigen Partikel aus dem Ansatz ohne Additivzugabe und niedriger Co^{2+} -Konzentration (*Lh650*) weisen bei einer Stromstärke entsprechend C/20 eine Entladekapazität von 78 mAh/g auf, wohingegen die kleineren, stabförmigen Partikel des aus höherer Co^{2+} -Konzentration hergestellten Materials (*Hh650*) eine Kapazität von 87 mAh/g besitzen. Die Kapazität der kreuzförmigen Partikel aus dem Ansatz mit Ascorbinsäure (*Ah650*) fällt im Vergleich dazu mit < 60 mAh/g geringer aus. Die blumenförmigen Agglomerate, die unter Zugabe von Zitronensäure und Polyacrylsäure hergestellt wurden (*CA1h650*, *CA2h650*, und *PAA2h650*) besitzen Kapazitäten von jeweils 90 mAh/g, 107 mAh/g und 96 mAh/g. Die erkennbaren Unterschiede könnten durch die kleineren Primärpartikeldimensionen und damit einhergehenden kürzeren Diffusionspfade sowie den günstigeren Oberflächen- zu Volumenverhältnissen und veränderten Oberflächenenergien, welche die Grenzflächenwiderstände absenken [157], erklärbar sein.

Die Entladekapazitäten aller Materialien im ersten Zyklus hängen stark von der jeweiligen Entladestromdichte ab. Die Erhöhung des Stroms von C/20 auf 2C verringert z.B. die Kapazität des Materials nach Ansatz *CA2h650* um etwa 45%. Diese Abhängigkeit der Kapazität vom Entladestrom ändert sich jedoch mit fortschreitender Zyklenzahl. Dabei beeinflusst die gewählte C-Rate insbesondere den mit der Zellzyklisierung einhergehenden Kapazitätsverlust. Die im Vergleich höchste Kapazität nach 20 Zyklen wird für das Material nach Ansatz *CA2h650* bei einer Stromstärke entsprechend C/2 erreicht, was in Abb. 3.8 (b) dargestellt ist.

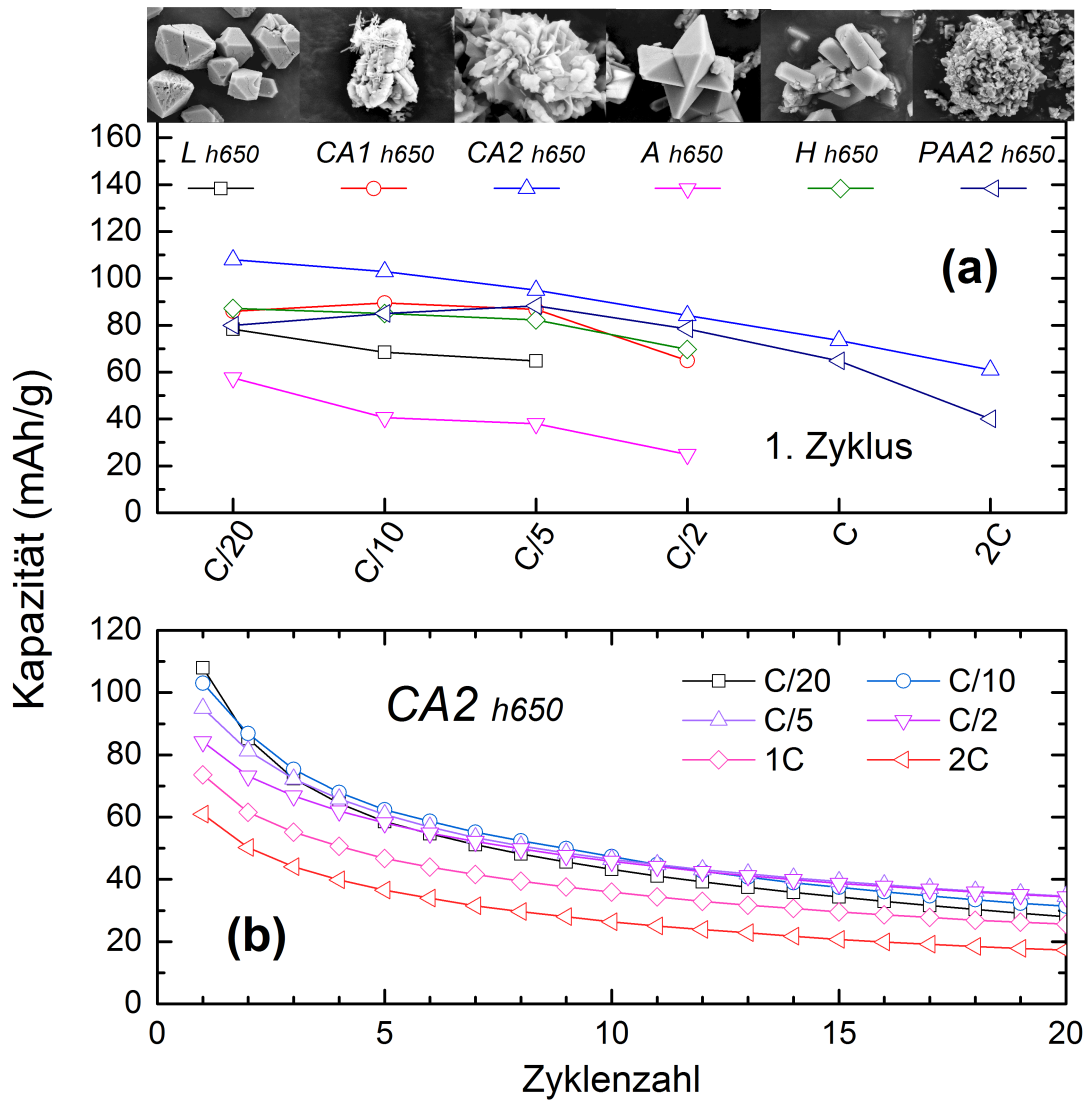


Abbildung 3.8.: (a) Spezifische Entladekapazitäten im ersten Zyklus für verschiedene LiCoPO₄ Materialien bei C/20, C/10, C/5, C/2, C, 2C. (b) Zyklenstabilität und Entladekapazitäten über 20 Zyklen des unter hoher Zitronensäurezugabe hergestellten Materials (CA2 h650).

Dieses Resultat dürfte durch das Zusammenspiel zweier unterschiedlicher Effekte bedingt sein: Höhere Stromdichten führen einerseits auf Grund der kinetischen Beschränkungen während des De-/Interkalationsprozesses zu einer niedrigeren erreichbaren Kapazität. Andererseits wird der Ladungsverlust durch Nebenreaktionen (und damit der Verlust an zyklierbarem Aktivmaterial) auf Grund der schnelleren Zyklen durch eine kürzere Verweildauer des Systems in der anfälligen, delithiierten CoPO₄-Phase minimiert.

Es ist wahrscheinlich, dass die beobachteten kinetischen Beschränkungen nicht nur Resultat der Li-Transporteigenschaften sind, sondern ebenso durch die elektrische Leitfähigkeit der Elektroden bestimmt werden. Es ist hierbei anzumerken, dass die Materialien in dieser Arbeit nicht, wie oftmals in der Literatur zur Erzeugung von Elektroden mit guter Hochstromfähigkeit

üblich ist, einer expliziten Kohlenstoffbeschichtung unterzogen wurden, sondern lediglich im Mörser mit amorphem Kohlenstoff vermischt wurden.

Eine im Vergleich zu den in der hier vorliegenden Arbeit gezeigten Messungen höhere Entladekapazität konnte mit hydrothermal hergestellten Pulvern in Ref. [139] erreicht werden, indem das verwendete Aktivmaterial mittels einer Kugelmühle behandelt wurde und zudem in den elektrochemischen Messungen neben Konstantstrom- (wie in der hier vorliegenden Arbeit) auch Konstantspannungsschritte angewendet wurden, um eine vollständige Ladung bzw. Entladung der Materialien zu gewährleisten. Ebenso konnte in Messungen durch Li et al. [35] an Yttrium-dotiertem LiCoPO_4 eine hohe Kapazität nahe der theoretischen Grenze erreicht werden. Als Ursache dafür wurde die Erhöhung der Leitfähigkeit von undotiertem LiCoPO_4 von $\sigma = 2.6 \cdot 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$ auf $\sigma = 1.6 \cdot 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ durch die Dotierung angegeben. Der beobachtete Kapazitätsverlust mit steigender Zyklenzahl liegt jedoch im selben Bereich wie er auch in der hier vorliegenden und anderen Untersuchungen festgestellt wurde.

Eine vielversprechende Strategie, um die Zyklenstabilität zu verbessern, ist die Passivierung der reaktiven CoPO_4 -Oberfläche der Materialien durch Oberflächenbeschichtungen [154, 158]. Ein anderer Ansatz besteht in der Ausweitung des Stabilitätsbereiches des Elektrolyten, was zum Teil für LiPF_6 -basierte Elektrolyte durch die Beimengung verschiedener Zusatzstoffe, welche sich auf die Bildung der Elektroden-Elektrolytgrenzschicht (*SEI*) auswirken, erreicht werden konnte [36, 37, 159].

Während auf diese Art grundsätzlich die Stabilisierung organischer Elektrolyte gegenüber CoPO_4 möglich scheint, gibt ein im Elektrolyt vorhandener Wasseranteil, welcher selbst unter Laborbedingungen nicht vollständig abgetrennt werden kann, Anlass zu einem weiteren Zersetzungseffekt, der bislang nicht kompensiert werden konnte. Wie Aurbach et al. diskutieren, führt die durch H_2O induzierte Flusssäurebildung zur Zersetzung der PO_4^{3-} -Gruppen, wobei H_2O dabei lediglich eine katalytische Funktion einnimmt und somit durch die Reaktion dem System nicht entzogen wird. Die gegenüber LiFePO_4 hohe Angreifbarkeit von LiCoPO_4 , bzw. noch höhere Angreifbarkeit der delithiierten CoPO_4 -Phase durch Flusssäure führt damit zwangsläufig zur vollständigen Zerstörung der Elektrode. [33, 34]

3.2.4 POTENTIO-ELEKTROCHEMISCHE IMPEDANZSPEKTROSKOPIE

Die Ursache der beobachteten Zellalterung, sowie Prozesse während der De-/Interkalation, die mit unterschiedlichen Zeitskalen assoziiert sind, lassen sich mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) untersuchen⁴ (siehe auch Abschnitt 5.3).

⁴ Die Messungen wurden in Dreielektrodenkonfiguration vorgenommen, sodass die Impedanz der Kathode ohne Beiträge der Li-Anode gemessen werden konnte. Das Material wurde im Frequenzbereich zwischen 200 kHz und 20 mHz bei einer Amplitude von 100 mV angeregt. Die Messungen wurden jeweils zwischen einem Lade- bzw. Entladevorgang (C/10) aufgenommen. Zur Wiederherstellung des Zellgleichgewichts nach erfolgter Ladung/Entladung wurden die Zellen vor den EIS-Messungen für eine Dauer von 5 h bei offener Klemmspannung stromlos gehalten.

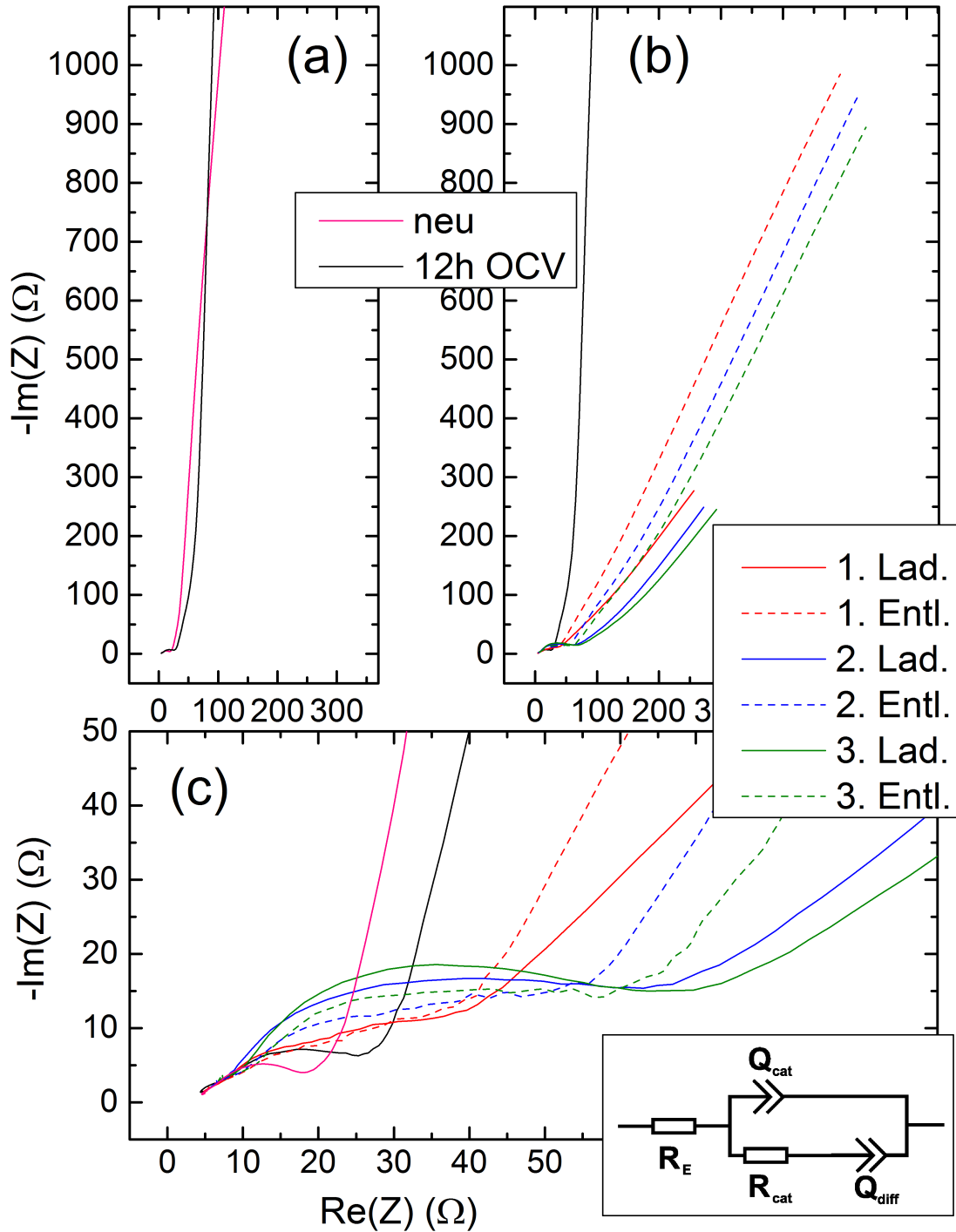


Abbildung 3.9.: Kathodenimpedanz nach Lade-/Entladevorgang mit C/10 an ohne Additivzugabe hergestelltem LiCoPO_4 : (a) Neuwertige und 12 h gealterte Zelle; (b) Zelle nach jeweils 3 Lade-/Entladezyklen; (c) Vergrößerung des Hochfrequenzbereichs aus (b). Eingesetzte Grafik: Modifizierte Randles-Schaltung zum Fit der Spektren.

In Abb. 3.9 (a) ist die Kathodenimpedanz des ohne Additivzugabe hergestellten Materials *Hh650* in Nyquist-Darstellung sowohl für eine neue als auch für die gleiche, jedoch 12 h bei offener Klemmspannung gealterte Zelle abgebildet. In beiden Messungen ist in der komplexen Ebene ein deformierter Halbkreis im Hochfrequenzbereich erkennbar, der von einer geraden

Linie bei niedrigen Frequenzen gefolgt ist. Dieses Grundverhalten ist typisch für Interkalationsmaterialien. [160, 161] Obwohl der Zelle kein externer Strom aufgeprägt wurde, ist die Ohm'sche Breite des Halbkreises in der Messung nach 12 h gegenüber der ersten Messung vergrößert. Während die Grundform der Spektren beibehalten wird, vergrößert sich die Breite dieses Halbkreises nach dem ersten und zweiten Ladevorgang weiter (siehe Abb. 3.9(b) und (c)) und die lineare Form der komplexen Impedanz bei niedrigen Frequenzen ist deutlich in Richtung der realen x-Achse verkippt.

Zur quantitativen Auswertung wurden die Spektren mit der Impedanz eines modifizierten Randles Schaltkreises [162] (siehe eingesetzte Grafik in Abb. 3.9) gefittet, wobei die Ohm'schen Widerstände den Elektrolyten (R_E) und den Ladungstransport durch die Partikelgrenzflächen (R_{cat}) modellieren [160]. Die sogenannten *Constant-Phase-Elements* (CPE , $Z_{CPE} = 1/(Q \cdot (i\omega)^\alpha)$) können die Doppelschicht zwischen Elektrolyt und Aktivmaterial (Q_{cat}), sowie die Li-Diffusion innerhalb der Partikel (Q_{diff}) beschreiben [163]. Die angepassten Parameter sind in Abb. 3.10 für die unzyklierte Zelle, sowie die Zyklen 1 bis 3 dargestellt. Der Grenzflächenwiderstand R_{cat} und die Doppelschichtimpedanz Q_{cat} wurden dabei in die Pseudo-Kapazität C_{pseudo} mit $C_{pseudo} = Q_{cat} \cdot (Q_{cat} R_{cat})^{(1-\alpha)/\alpha}$ überführt.

Die Analyse der Spektren zeigt eine Vergrößerung des Grenzflächenwiderstandes R_{cat} während der zwölfstündigen Ruheperiode. Diese deutet auf die Entstehung einer Aktivmaterial-Elektrolyt-Grenzschicht hin (*SEI*) [35], welche von der Vergrößerung der Grenzschichtkapazität begleitet wird. Die Zellalterung wird auch im Verlauf der offenen Klemmspannung wiedergefunden, welche zunächst eine Verschiebung um etwa 100 mV aufweist und sich nach 8 h stabilisiert (Daten nicht abgebildet).

Im Verlauf des ersten und zweiten Ladevorgangs erhöht sich der Grenzschichtwiderstand um weitere 60 % bzw. 50 %. Dieser Effekt kann einer starken, strominduzierten Oberflächenreaktion zugeschrieben werden. Da der Widerstand während der weiteren Zyklierung konstant bleibt, kann davon ausgegangen werden, dass diese Reaktion nach den ersten beiden Ladungsvorgängen abgeschlossen ist. Der systematische Unterschied in R_{cat} zwischen geladener (delithierter) und ungeladener (lithierter) Elektrode deutet darauf hin, dass der Grenzschichtwiderstand entweder auf Grund intrinsischer Eigenschaften der delithierten Phase geringer ist, oder aber die während des Ladevorgangs ablaufende und passivierende Oberflächenreaktion im Verlauf der Entladung teilweise rückgängig gemacht wird. Darüber hinaus könnten auch Umstrukturierungsprozesse innerhalb der Elektrode auf Grund der Volumenänderung des Aktivmaterials zu den beobachteten Effekten beitragen. [161]

Im Gegensatz zu dem weitgehend monotonen Anstieg von R_{cat} weist die Doppelschichtkapazität C_{pseudo} ein Maximum nach dem ersten Ladungsvorgang auf. Dieses Verhalten ist aus Sicht einer anwachsenden Grenzschicht nicht intuitiv verständlich, da sich die Kapazität analog zur Schichtdicke und zum Widerstand entwickeln sollte. Es ist daher zu vermuten, dass die dielektrischen Eigenschaften dieser Grenzschicht entscheidend durch die anhaltende chemi-

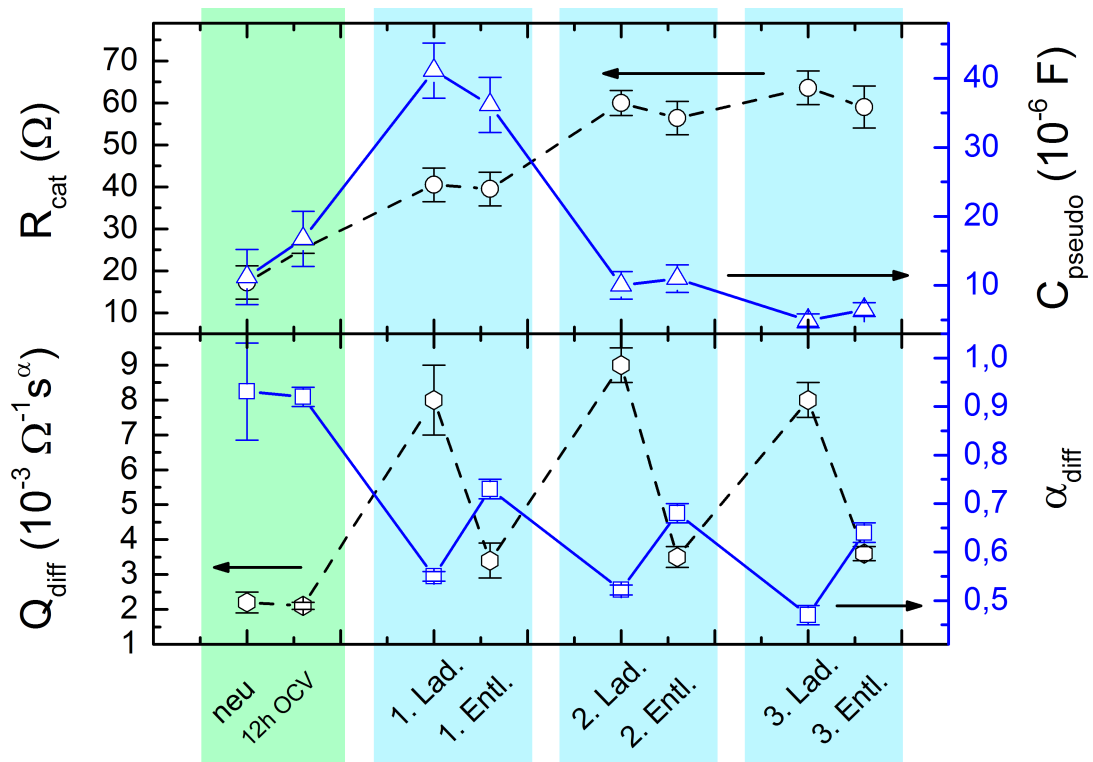


Abbildung 3.10.: Fit-Parameter der modifizierten Randles-Schaltung für die EIS-Messungen an LiCoPO_4 . Die Grenzschichteigenschaften ändern sich während der ersten beiden Zyklen. Die Ionenbeweglichkeit innerhalb der Partikel ändert sich fortlaufend mit dem Ladungszustand der Zelle.

sche Reaktion bzw. Schichtzusammensetzung beeinflusst werden und erst bei vollständiger Passivierung den geometrischen Rahmenbedingungen folgen.

Das Niederfrequenzverhalten der Impedanz vor dem ersten Ladevorgang, welches in Nyquist-Darstellung die Form einer geraden Linie besitzt (siehe Abb. 3.9(a) und (b)), ist mit der Ionenbeweglichkeit innerhalb der Partikel assoziiert und entspricht auf Grund des steilen Anstiegs beinahe einem rein kapazitiven Sperrverhalten, was durch den Wert α_{diff} des *CPE* Exponenten nahe 1 angezeigt ist. [164]

Der Exponent α_{diff} verringert sich deutlich nach dem ersten Ladevorgang, was als Aktivierung der Elektrode interpretiert werden kann. Die komplexe Niederfrequenzimpedanz neigt sich deutlich in Richtung der Realteilachse, was für das Auftreten linearer Diffusion auch zu erwarten ist. Eine genauere Analyse zeigt, dass sowohl Unterschiede in der Größenordnung als auch im Neigungswinkel dieser Diffusionsimpedanz zwischen geladener und ungeladener Elektrode bestehen. Dieser Effekt kann nach dem von Atebamba et al. [161] vorgeschlagenen Modell einer Änderung des chemischen Diffusionskoeffizienten D_{chem} der Li-Ionen zugeschrieben werden. Tatsächlich sagen Berechnungen in Ref. [151] einen Unterschied von vier Größenordnungen zwischen den Diffusionskoeffizienten von LiCoPO_4 und CoPO_4 voraus.

Die hier gezeigten Daten können im Sinne eines Diffusionskoeffizienten D_{chem} ausgewertet werden, wenn die Diffusionsimpedanz Q_{diff} durch ein Warburg-Element ersetzt wird. Nach den Ref. [165, 166] folgt:

$$D_{\text{chem}} = \left(\frac{k_{\text{B}}T}{(n_e)^2 A \sigma c_0} \right)^2 \quad (3.1)$$

wobei k_{B} die Boltzmannkonstante, T die absolute Temperatur, n_e die Ionenladung, A die Oberfläche des Materials, $\sigma = 1/Q_{\text{diff}}$ bei $\alpha = 0.5$, und c_0 die Konzentration der Lithium-Ionen darstellt. Die genaue Konzentration der Ionen im Aktivmaterial nach abgeschlossenem Lade- bzw. Entladevorgang ist jedoch auf Grund der stattfindenden Nebenreaktionen, wie z.B. der Grenzschichtbildung mit dem Elektrolyten, nicht bekannt. Eine direkte Berechnung auf Grundlage der geflossenen Ladung ist damit nicht möglich. Das Ausmaß der Delithierung im geladenen Zustand kann jedoch mit 70 % bis 95 % und im entladenen Zustand mit 30 % bis 5 % abgeschätzt werden. Auf Grundlage dieser Konzentrationsbereiche ergeben sich für die chemischen Diffusionskoeffizienten: $D_{\text{geladen}} = 1 \cdot 10^{-15}$ bis $4 \cdot 10^{-14}$ cm^2/s und $D_{\text{entladen}} = 2 \cdot 10^{-17}$ bis $4 \cdot 10^{-17}$ cm^2/s . Der Unterschied zwischen interkalierter und deinterkalierter Phase entspricht der berechneten Tendenz in Ref. [151].

3.2.5 ZUSAMMENFASSUNG

Die Zugabe anionischer organischer Additive während des hydrothermalen Wachstums von $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ Mikro- und Nanokristallen hat einen weitreichenden Einfluss auf die Partikelmorphologie des Materials. Es entstehen achtflächige Polyeder oder blütenartige Agglomerate, die bislang in der Literatur für die olivin-artigen Phosphate nicht beobachtet wurden.

Der Einfluss der Synthesebedingungen und damit der Partikelformen auf die elektrochemischen Eigenschaften wurde durch Lade-/ Entlademessungen untersucht. Die unter Zitronensäurezugabe hergestellten, blütenartigen Agglomerate weisen eine im Vergleich hohe Entladekapazität von 107 mAh/g bei einem Potential von 4.7 V gegen Li/Li⁺ auf. Die weiterführenden elektrochemischen Messungen zeigen eine Reaktion an der Oberfläche des delithiierten Materials an, welche für den während der Zyklierung stattfindenden irreversiblen Kapazitätsverlust verantwortlich ist. Diese Reaktion erhöht den Grenzschichtwiderstand zwischen Partikeln und Elektrolyt. Die Diffusionskinetik der Lithium-Ionen innerhalb der Kristallstruktur ist keinen Alterungseffekten unterworfen, zeigt jedoch einen deutlichen Unterschied zwischen lithiiertes und delithiiertes Phase.

3.3 MAGNETISCHE EIGENSCHAFTEN VON $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ UND $\text{LiCoPO}_4^{\text{o}}$

Neben Studien zu ihrer Einsetzbarkeit als Speichermaterialien für Lithium-Ionen Batterien sind die Polymorphe $\text{LiCoPO}_4^{\text{o}}$ und $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ auch Gegenstand von fundamentalen, ihre magnetischen Eigenschaften betreffenden Untersuchungen. Beide Materialien weisen bei Temperaturen unterhalb von $T_N = 21$ K, bzw. $T_N = 7$ K antiferromagnetische Ordnung auf. In der Literatur ist bislang lediglich die Struktur des Grundzustands der olivin-artigen Phase untersucht.

Dabei zeigen Daten aus inelastischer Neutronenstreuung, dass die Spins oberhalb von T_N einen dreidimensionalen Charakter besitzen und bei Unterschreiten der Ordnungstemperatur eher einem zweidimensionalen Magneten mit dominierender Wechselwirkung in der (b,c)-Ebene ähneln, was der Schichtung der Struktur in CoO_6 und $\text{LiO}_6\text{-PO}_4$ Ebenen entlang der a-Achse entspricht (siehe Abb. 3.1 in Abschnitt 3). Die Momente sind im antiferromagnetisch geordneten Zustand um wenige Grad von der b-Achse weggeneigt. Dies entspricht einer Symmetriereduktion der magnetischen gegenüber der kristallographischen Struktur unterhalb von T_N . [167] Die Ausrichtung der Momente ist wesentlich durch die magnetische Anisotropie der Cobaltionen bestimmt, welche eine der Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn vergleichbare Größenordnung besitzt. [168] Die langreichweitige Ordnung der Momente wurde zudem durch Myonen-Spinrotationsmessungen bestätigt. [169] Auch hier zeigte sich ein Übergang zwischen 2D- und 3D-Verhalten bei etwa 15 K mit einem kommensurablen Grundzustand unterhalb von T_N .

Die wahrscheinlich durch die große magnetische Anisotropie der Cobaltionen hervorgerufene Verkippung der Momente gegenüber der kristallographischen b-Achse generiert in der Struktur ein ferrotoroidales Moment, wobei die niedrige Symmetrie des Systems grundsätzlich zwei antiferromagnetische und zwei ferrotoroidale Domänen zulässt, welche experimentell beobachtet werden konnten. [18]

Die magnetischen Austauschwechselwirkungen in der (b,c)-Ebene werden über Co-O-Co Superaustauschpfade vermittelt, welche die magnetischen Co^{2+} -Ionen über ihre oktaedrische Sauerstoffumgebung verknüpfen. Die nächsten Nachbarn besitzen einen Abstand von etwa 3.8 Å. Innerhalb der (b,c)-Ebenen ist die Wechselwirkung rein antiferromagnetischer Natur [168]. Der Austausch zwischen den Ebenen erfolgt über PO_4 -Tetraeder und einen Co-O-P-O-Co Austauschpfad, der eine deutlich geringere Wechselwirkung mit allerdings ferromagnetischem Beitrag bedingt und damit zu einem Hystereseverhalten des in der Literatur beobachteten magnetoelektrischen Effekts des Materials führt [170].

Im Gegensatz zur geschichteten Struktur des oktaedrischen $\text{LiCoPO}_4^{\text{o}}$ besitzt das tetraedrische $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ einen wesentlich dreidimensionaleren Charakter. Die CoO_4 -Tetraeder teilen die

Ecken ausschließlich mit PO_4 -Gruppen, sodass in allen Raumrichtungen lediglich Co-O-P-O-Co Austauschpfade existieren (siehe Abb. 3.1 in Abschnitt 3 und 4.15 in Abschnitt 4.3). Der Abstand nächster Nachbarn beträgt 4.6 \AA . Somit ist im Vergleich zur olivin-artigen Phase eine geringere Kopplungsstärke der magnetischen Momente und gleichzeitig eine höhere Isotropie der magnetischen Wechselwirkung zu erwarten. Für den Fall konkurrierender Wechselwirkungen sind daher starke Frustrationseffekte wahrscheinlich.

Die thermische Metastabilität der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ Mikrokristalle stellt eine Möglichkeit dar, die Eigenschaften beider Strukturen vergleichend zu untersuchen, indem die olivin-artige Phase aus der tetraedrigen erzeugt wird. Es ist dann zu vermuten, dass die Ergebnisse in besonderem Maße frei von Einflüssen der Herstellungsmethode wie Kristallqualität oder der Anwesenheit von Fremdphasen sind.

Im Folgenden sind die Ergebnisse von Magnetisierungs- und magnetischen Kernresonanzmessungen (NMR) beider Phasen, sowie Myonen-Spin-Rotations- und Relaxationsmessungen (μSR) an der tetraedrigen $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ Phase dargestellt. Die NMR-Messungen und Analysen wurden von Dr. Seung Ho Baek am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden durchgeführt und sind in Ref. [138] veröffentlicht. Die darüber hinaus gezeigten Pulsfeld-Magnetisierungsmessungen an der tetraedrigen Verbindung wurden von Dr. Yurii Skourski am Hochfeldlabor des Helmholtz Zentrums Dresden-Rossendorf vorgenommen. Die μSR -Untersuchungen erfolgten am Dolly Experiment der „Swiss Muon Source“ des Paul-Scherrer Instituts in Brugg, CH, mit technischer Unterstützung durch Dr. Pabitra Biswas.

3.3.1 MAGNETISIERUNGSMESSUNGEN

Die Temperaturabhängigkeit der statischen Suszeptibilitäten χ_{mol} von $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ und $\text{LiCoPO}_4^{\text{ol}}$ ist in Abb. 3.11 dargestellt. Beide Materialien weisen ein Suszeptibilitätsmaximum bei niedrigen Temperaturen auf, welches die Ausbildung antiferromagnetischer Korrelationen anzeigt. Der Übergang in die geordnete Phase erfolgt in beiden Fällen bei etwas geringeren Temperaturen, wie aus der zur magnetischen spezifischen Wärme proportionalen Größe $\partial(\chi_{\text{mol}}T)/\partial T$ [171, 172] ersichtlich ist. Diese zeigt für einen Phasenübergang zweiter Ordnung typische, λ -förmige Anomalien bei $T_N = 7.0(5) \text{ K}$ für die tetraedrische und $T_N = 21.3(5) \text{ K}$ für die olivin-artige Phase (siehe eingebettete Grafik in Abb. 3.11).

Der Suszeptibilitätsverlauf bei hohen Temperaturen zeigt ein Curie-Weiss-artiges Verhalten und wurde mittels Curie-Weiss-Funktionen (siehe Gl. 2.18 in Abschnitt 2.2.2) angenähert. In beiden Materialien stimmt der Fit für hohe Temperaturen sehr gut mit den experimentellen Daten überein. Die sich ergebenden Parameter der Curie-Weiss Funktionen sind in Tab. 3.2 aufgelistet. Dabei entspricht die Curie-Weiss-Konstante C_m der tetraedrigen Phase einem effektiven Moment von $4.36(5) \mu_B$, die der olivin-artigen Phase einem Moment von $5.0(1) \mu_B$. Unter Annahme eines Spins von $S = 3/2$ (*high-Spin*-Zustand) der Cobaltionen ergibt sich

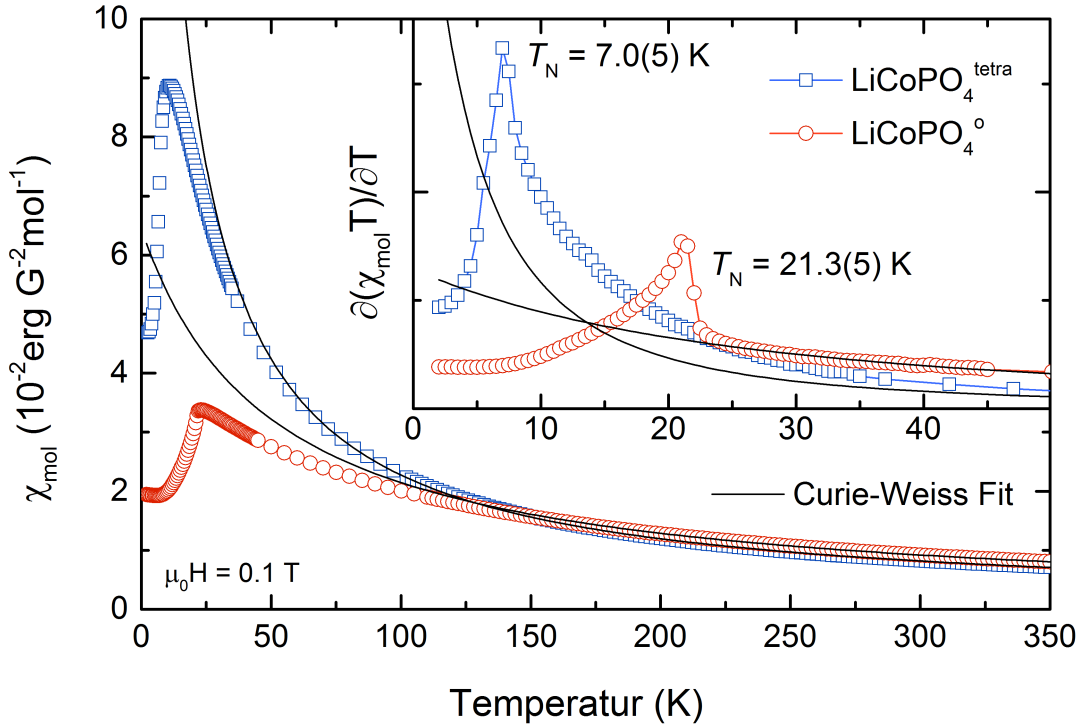


Abbildung 3.11.: Molare Suszeptibilität $\chi_{mol}(T)$ und magnetische spezifische Wärme $\partial(\chi_{mol}T)/\partial T$ der $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ (blaue Punkte) und $\text{LiCoPO}_4^{\text{o}}$ (rote Punkte) Phasen sowie Curie-Weiss-Fits (schwarze Linien).

daraus ein g-Faktor von $g_{CW} = 2.27(2)$ bzw. $2.6(1)$. Der g-Faktor der olivin-artigen Phase stimmt innerhalb des Fehlers mit dem aus Ref. [167] für alle drei Kristallrichtungen eines Einkristalls errechneten mittleren g-Faktor von 2.68 überein.

Damit leistet der unvollständig unterdrückte Bahndrehimpuls im Fall der sechsfach Cobalt-kooordinierten Struktur einen deutlich größeren Beitrag als in der tetraedrischen, vierfach koordinierten Struktur.

Ein vergleichsweise höherer Beitrag des Bahnmoments der Ionen in oktaedrischer Koordination kann durch Betrachtung der Elektronenkonfiguration der Co^{2+} -Zentren mit $[\text{Ar}]3d^7$ im *high-Spin*-Zustand erklärt werden. Die Besetzung entsprechend $t_{2g}^5 e_g^2$ (siehe Abb. 2.6 in Abschnitt 2.2) weist einen ungepaarten Zustand im energetisch niedrig liegenden t_{2g} -Triplet auf, was eine Mischung der Orbitalzustände und damit ein effektives Pseudobahnmoment erlaubt. Der kleinere Beitrag im Fall der tetraedrischen Koordination mit vollständig besetzten e und halbgefüllten t_2 -Orbitalen ($e^4 t_2^3$) lässt in erster Ordnung kein Bahnmoment zu und kann durch Mischung von Zuständen höherer Ordnung auf Grund der Spin-Bahn-Wechselwirkung erklärt werden [138]. Das Verhalten ist typisch für vierfach koordinierte Co^{2+} -Verbindungen [173].

Die Magnetfeldabhängigkeit der Magnetisierung beider Polymorphe wurde bei 2 K und 350 K bei Feldern bis 5 T, die tetraedrische Phase zudem mittels Pulsfeld-Messungen bei 1.8 K bis zu 60 T untersucht. Abb. 3.12 (a) zeigt die Magnetisierung beider Materialien im parama-

Tabelle 3.2.: Fit-Parameter und Néel-Temperaturen der $\chi(T)$ -Messungen, sowie g-Faktoren der $M(H)$ -Messungen bei 350 K.

	T_N (K)	C_m ($\frac{\text{ergK}}{\text{G}^2\text{mol}}$)	θ (K)	χ_0 ($\frac{10^{-4}\text{erg}}{\text{G}^2\text{mol}}$)	g _{CW}	g _{350K}
$\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$	7.0(5)	2.39(5)	-7(2)	4(1)	2.27(2)	2.283(6)
LiCoPO_4	21.3(5)	3.2(1)	-51(6)	1(1)	2.6(1)	2.461(7)

gnetischen Regime bei 350 K. Der Verlauf wurde jeweils durch eine Brillouinfunktion (siehe Gl. 2.14 in Abschnitt 2.2.1) angenähert, wobei der Spinzustand $S = 3/2$ angenommen wurde. Die extrahierten g-Faktoren (g_{350K} , siehe Tab. 3.2) stimmen innerhalb der Fehler mit den Ergebnissen der Curie-Weiss-Fits aus den $\chi(T)$ -Messungen überein.

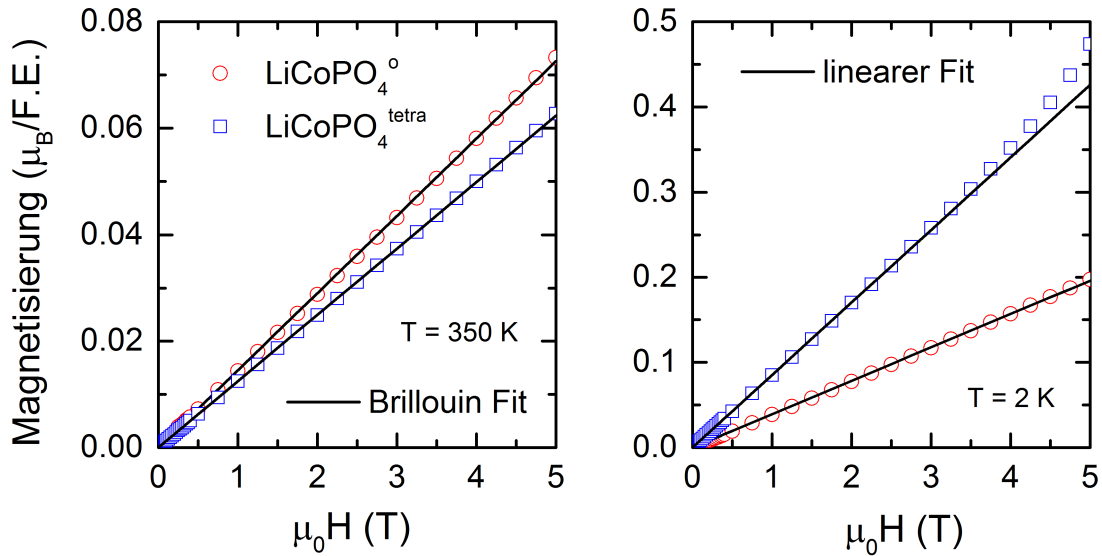


Abbildung 3.12.: Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei 350 K (links) und 2 K (rechts) der $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ und $\text{LiCoPO}_4^{\text{o}}$ Phasen (offene Punkte), sowie Brillouin, bzw. lineare Fits an die Messdaten (schwarze Linien).

Die Magnetisierung von $\text{LiCoPO}_4^{\text{o}}$ besitzt bei $T = 2$ K bis $\mu_0 H = 5$ T eine rein konstante Suszeptibilität von $3.92(4) \cdot 10^{-2} \mu_B/\text{T}$ und bestätigt damit die vollständig antiferromagnetische Ordnung der Phase. Pulsfelduntersuchungen an einem Einkristall aus Ref. [174] zeigen ein mehrstufiges Aufbrechen des Ordnungszustands durch insgesamt drei Phasenübergänge bei 11.8, 22.4 und 28.3 T. Das System durchläuft dabei oberhalb von 11.8 T zunächst zwei ferrimagnetische Zustände mit deutlichen Phasengrenzen und zeigt oberhalb von 28.3 T einen weiteren, kontinuierlichen Anstieg der Magnetisierung bis zu einem Moment von $3.6 \mu_B/\text{Co}$ bei höchsten Feldern von etwa 30 T.

Der Verlauf der Magnetisierung von $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ ist bis etwa 2.5 T mit einer Suszeptibilität von $8.52(5) \cdot 10^{-2} \mu_B/\text{T}$ linear und weicht darüber hinaus durch eine überproportional ansteigende Magnetisierung deutlich von diesem Verhalten ab.

Die Pulsfeldmessungen in Abb. 3.13 sind auf die Daten der SQUID-Magnetisierungsmessungen skaliert und besitzen bei Feldern bis $\mu_0 H = 5$ T einen zu den SQUID-Daten äquivalenten Verlauf. Die Magnetisierung steigt im Bereich zwischen 5 und 10 T steil an und geht bei etwa $\mu_0 H = 45$ T in Sättigung. Das Sättigungsmoment von etwa $3.4 \mu_B$ entspricht der vollständig ferromagnetischen Ausrichtung der $S = 3/2$ Spins bei einem g-Faktor von 2.27. Die bei hohen Feldern verbliebene Suszeptibilität von etwa $1.7 \cdot 10^{-3} \mu_B/T$ entspricht der Größenordnung zu erwartender Van-Vleck-Beiträge. Der steile Anstieg der Magnetisierung zwischen 5 und 10 T ist in Form der Ableitung $\mu_0^{-1} \partial M / \partial H$ in der eingesetzten Grafik dargestellt. Die erkennbaren breiten Maxima der ansteigenden und abfallenden Feldflanken besitzen eine deutliche Substruktur und eine Hysterese von bis zu 1 T.

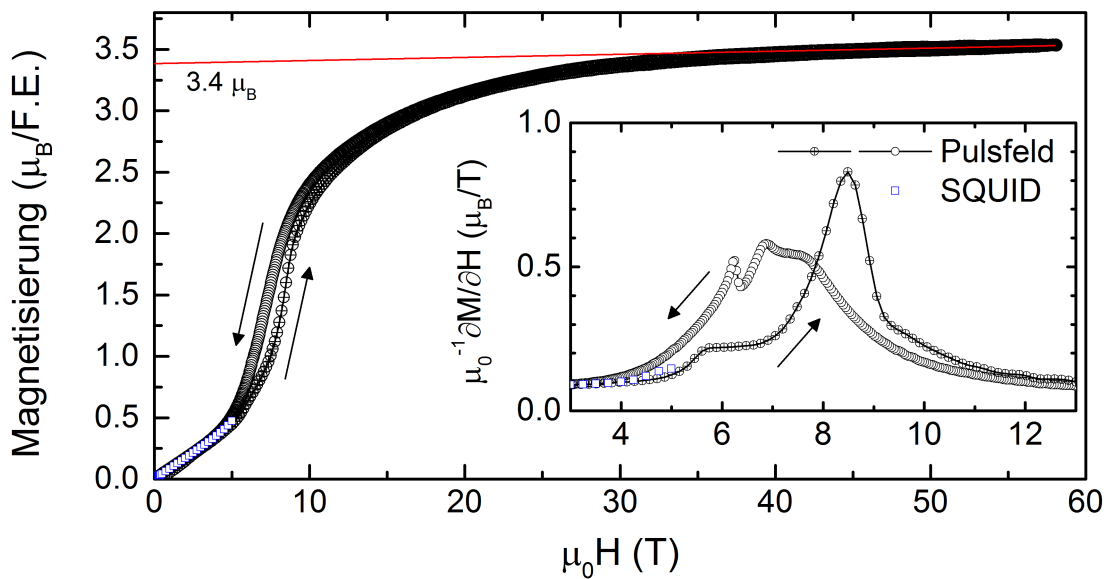


Abbildung 3.13.: Pulsfeld-Magnetisierungsmessungen von $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ bei 1.8 K mit metamagnetischem Übergang bei etwa 7 T.

Die Breite des feldinduzierten Übergangs und die Substruktur der Ableitung $\partial M / \partial H$ deuten auf eine komplexe Änderung der magnetischen Struktur des Systems hin, wobei bis zum Erreichen der ferromagnetischen Ausrichtung der Momente möglicherweise mehrere Spinkonfigurationen durchlaufen werden. Dabei muss auf Grund der steilen Feldflanken des Pulsexperiments die Kinetik des Systems und die Art der Probenpräparation mit berücksichtigt werden. Das Auftreten mehrerer Submaxima in $\mu_0^{-1} \partial M / \partial H$ und die Hysterese zwischen beiden Feldflanken könnte Resultat einer Reorientierung der Kristalle im nicht fixierten Pulver während der Messung sein. Zum anderen könnte die Substruktur ebenso Ergebnis eines kinetischen Effekts beim Übergang zwischen zwei Phasen sein. So wurde ein derartiger Magnetisierungsverlauf in den Ref. [174, 175] durch die zeitliche Verzögerung zwischen dem Kollaps der magnetischen Ausgangs- und der Formierung der neuen Phase erklärt. In diesem Zusammenhang ist unklar, inwieweit die Hysterese Resultat unterschiedlicher Feldänderungsraten und der Pulverorientierung oder eines Phasenübergangs erster Ordnung ist.

3.3.2 KERNSPINRESONANZSPEKTROSKOPIE

Um die lokale Feldverteilung der LiCoPO_4 Strukturen zu untersuchen wurden ^7Li und ^{31}P Kernresonanzmessungen durchgeführt [138]. Die Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreiten der ^{31}P -Resonanzen und die Knight'sche Verschiebung der Resonanzfrequenz verhalten sich dem Curie-Weiss-Gesetz entsprechend und bestätigen damit das Verhalten der aus den SQUID-Magnetisierungsdaten extrahierten statischen Suszeptibilität χ_{mol} . Die Daten sind nicht gezeigt.

Die dynamische Suszeptibilität des Systems besitzt nach $\chi_{dyn} \propto ^{31}\text{T}_1^{-1}/T$ eine inverse Abhängigkeit von den Spin-Gitter-Relaxationszeiten $^{31}\text{T}_1$. Diese sind in Abb. 3.14 sowohl für ^7Li als auch ^{31}P dargestellt. Die Relaxationszeiten sind dabei jeweils aufeinander skaliert. Die Relaxationszeiten von LiCoPO_4^o besitzen beinahe im gesamten Messbereich eine lineare Temperaturabhängigkeit. Lediglich im Bereich der Néel-Temperatur ist eine scharfe Anomalie und damit Abweichung von diesem Verlauf erkennbar, welche auf einen quasi 3D-artigen Ordnungszustand hinweist.

Der Verlauf von T_1 der tetraedrischen Struktur hingegen zeigt bereits weit oberhalb von T_N , ab etwa 150 K, deutliche Abweichungen vom linearen Hochtemperaturverlauf. Dies weist auf einen zusätzlichen Relaxationsmechanismus durch kurzreichweitige Fluktuationen hin. Zudem sind die Relaxationszeiten der LiCoPO_4^{tetra} Phase etwa um den Faktor zehn kürzer als die der olivin-artigen Struktur. Die Abwesenheit einer deutlichen Anomalie im Bereich der Ordnungstemperatur von LiCoPO_4^{tetra} könnte Resultat kleinerer Kopplungskonstanten oder einer ausgeprägten Frustration des Systems sein.

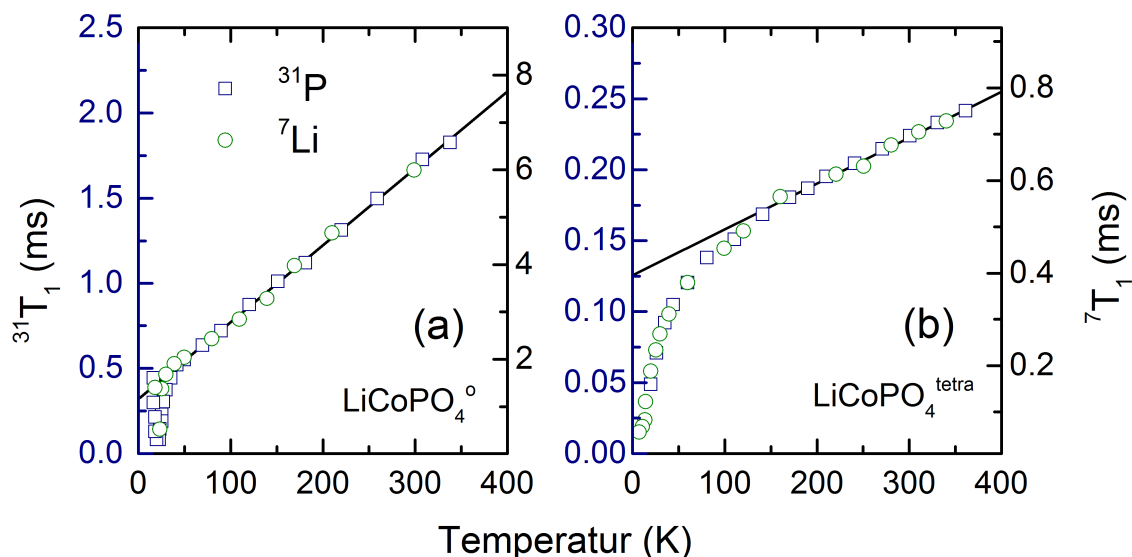


Abbildung 3.14.: Temperaturabhängigkeit der ^{31}P (blaue Punkte) und ^7Li (grüne Punkte) NMR-Relaxationszeiten von LiCoPO_4^o (a) und LiCoPO_4^{tetra} (b) und linearer Fit der Daten (schwarze Linien). Grafik nach Ref. [138].

Die beschriebene lineare Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten in beiden Phasen bedeutet eine inverse quadratische Temperaturabhängigkeit der dynamischen Suszeptibilität χ_{dyn} und damit eine deutliche Abweichung vom Curie-Weiss-Verhalten von χ_{mol} . Der überlappende Verlauf von ${}^7\text{T}_1$ und ${}^{31}\text{T}_1$ verdeutlicht, dass die ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit nicht ortsabhängig ist, sondern die intrinsische dynamische Suszeptibilität der Materialien widerspiegelt.

3.3.3 MYONEN-SPIN-ROTATION/RELAXATION

Gegenüber NMR-Messungen, welche sensitiv gegenüber der Dynamik eines Systems auf der Zeitskala von ms sind, bieten Myonen-Spin-Rotations-/Relaxationsmessungen (μSR) die Möglichkeit die lokale Feldverteilung magnetischer Materialien auf der Zeitskala von μs zu untersuchen. Die Methode ermöglicht sowohl die Untersuchung der (quasi-)statischen Felder und damit des Ordnungsparameters als auch von dynamischen Relaxationsprozessen.

Im Experiment werden dazu Spin-polarisierte Myonen in eine Probe eingestrahlt und deren Zerfallsasymmetrie, welche mit der Larmorfrequenz $2\pi \cdot 135.5 \text{ MHz/T}$ oszilliert, als Funktion der Zeit gemessen. Diese ergibt sich aus der Zählrate der nach $\mu^+ \rightarrow e^+ + \nu_e + \bar{\nu}_\mu$ als Zerfallsprodukt erzeugten Positronen in einander gegenüberliegend angeordneten Detektoren. Die anfängliche Polarisation der Myonenspins wird durch verschiedene thermische oder magnetische Fluktuationen in den depolarisierten Gleichgewichtszustand relaxiert. Im Allgemeinen ergibt sich die Zerfallsasymmetrie daher aus der Überlagerung eines Rotations- und eines Relaxationsanteils. [176]

Die olivin-artige LiCoPO_4 Phase wurde in der Literatur bereits sowohl bei hohen Temperaturen zur Ermittlung der Lithium-Diffusivität als auch bei niedrigen Temperaturen zur Aufklärung des antiferromagnetischen Grundzustands mittels μSR untersucht und eine koinzidente Ordnung bestätigt. [169, 177, 178] Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit wurden Nullfeld und Longitudinalfeld μSR -Messungen an $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ im Temperaturbereich zwischen 2 und 300 K durchgeführt.⁵

Abb. 3.15 (a) zeigt die Asymmetriefunktion A von $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ bei Temperaturen zwischen 2 und 15 K bis $0.5 \mu\text{s}$. Die Myonenpolarisation unterliegt einer starken Dämpfung. Eine Oszillation unterhalb von T_N ist nicht zu erkennen. Der Verlauf von A ähnelt dabei dem einer rein exponentiellen Dämpfung, was auf starke dynamische Fluktuationen schließen lässt. Ein Kubo-Toyabe [179] ähnliches Minimum in A entsprechend einer statischen Feldverteilung ist nicht erkennbar.

Die Asymmetriefunktionen bei Temperaturen bis 300 K (siehe Abb. 3.15 (b)) zeigen eine kontinuierliche Änderung der Relaxationsrate und wurden mittels der empirischen Funktion:

⁵ Etwa 100 mg $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ Pulver wurden zu einem dünnen Pellet mit 7 mm Durchmesser verpresst und beidseitig mit 0.05 mm starker Silberfolie verklebt. Die Probe befand sich während der Messung in einem temperaturkontrollierten He-Flow Kryostaten.

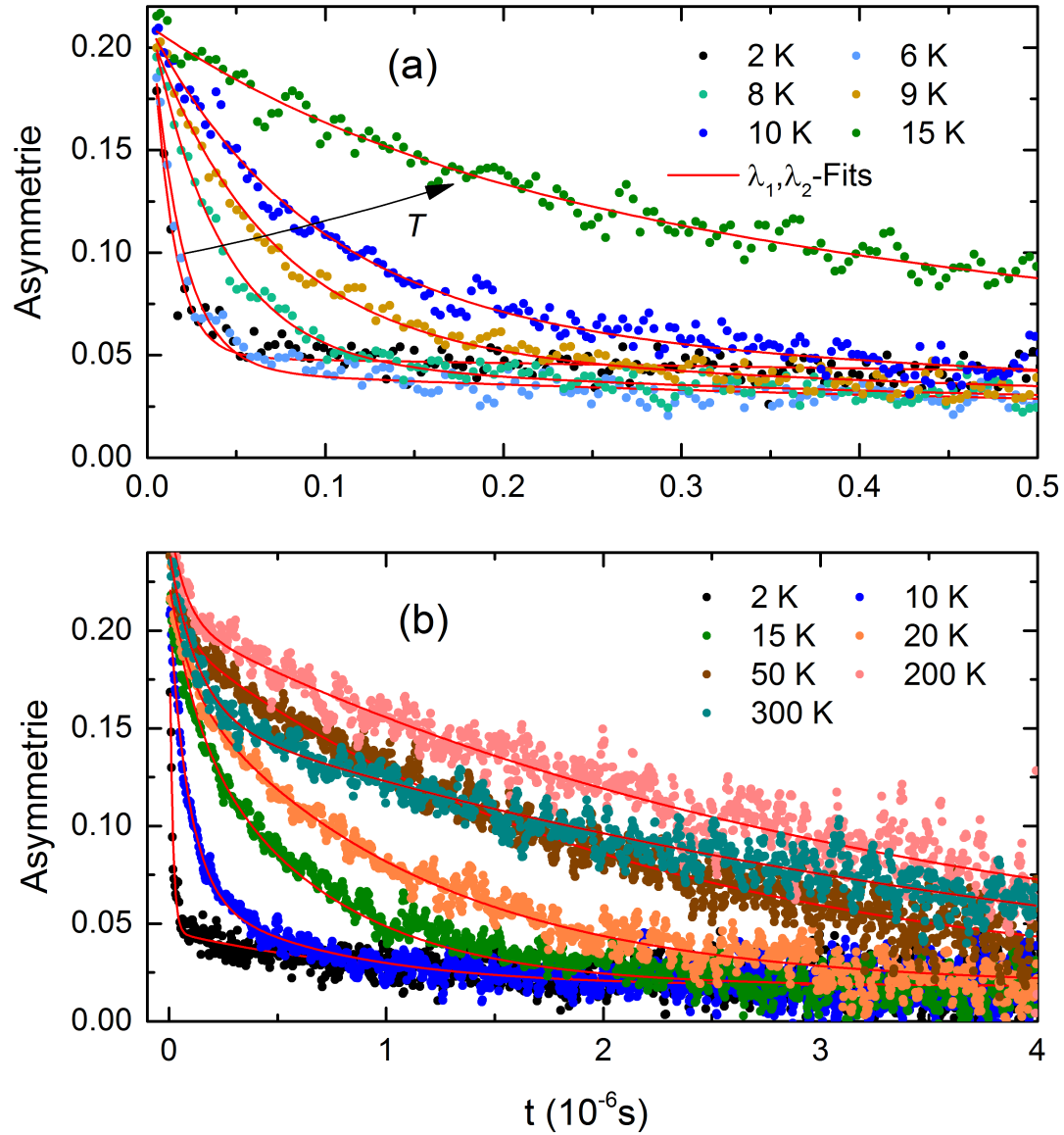


Abbildung 3.15.: Asymmetrieverlauf der μ SR-Messungen zwischen 2 und 15 K (a) und zwischen 2 und 300 K (b) (farbige Punkte). Die Asymmetriefunktion wurde mit Hilfe einer doppelten Exponentialfunktion (rote Linien) angenähert. Diese beschreibt die Daten im gesamten Temperaturbereich bis 300 K.

$$A(t) = A_0 \cdot [\alpha \cdot \exp(-\lambda_1 t) + (1 - \alpha) \cdot \exp(-\lambda_2 t)] + A_{Bgr} \quad (3.2)$$

entsprechend einer Myonen-Spindepolarisation auf Grund zweier dynamischer Prozesse angenähert. Hierbei entspricht A_0 der initialen Asymmetrie und A_{Bgr} dem Hintergrundsignal des Probenhalters. Die durch α gewichteten Exponentialfunktionen sind durch die Relaxationsraten λ_1 und λ_2 charakterisiert. Die angepassten Funktionen sind in Grafik 3.15 überlagert dargestellt. A_0 besitzt einen typischen Wert von 0.22 bis 0.24. $A_{Bgr} = 0.018$ wurde als Konstante für alle Messungen als mittleres Hintergrundsignal festgesetzt.

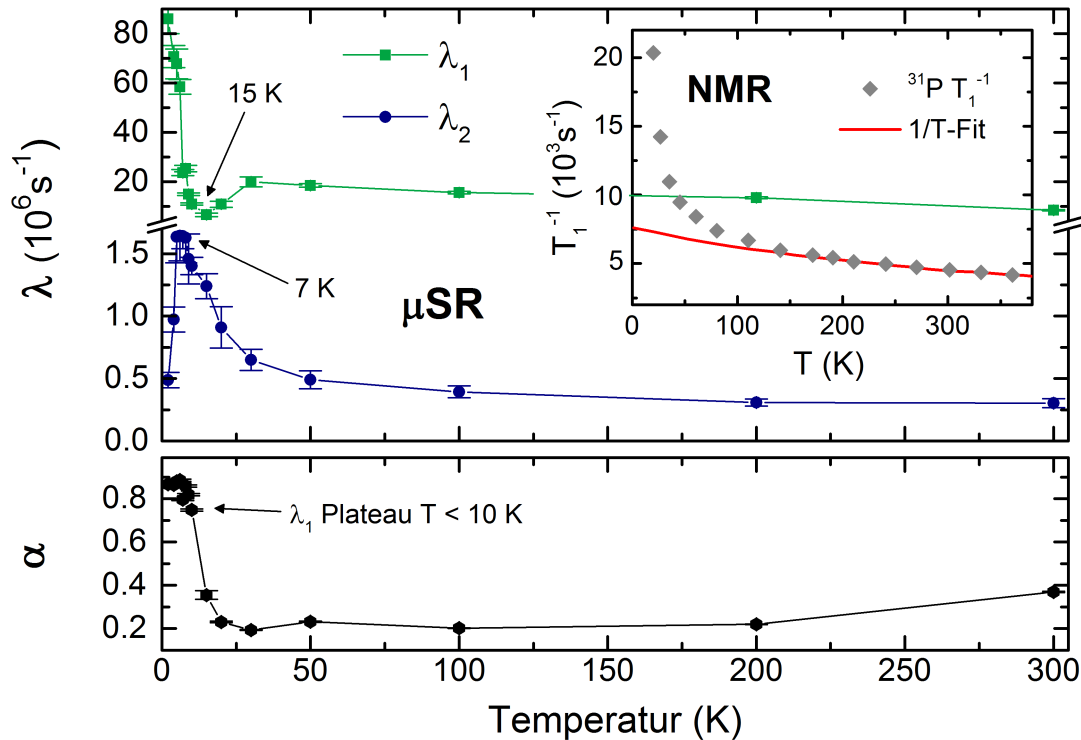


Abbildung 3.16.: Temperaturabhängigkeit der μSR -Relaxationsraten λ_1 (grüne Punkte), λ_2 (blaue Punkte) und des Gewichtungsfaktors α (schwarze Punkte). Bei tiefen Temperaturen wird die Asymmetriefunktion durch die schnelle Relaxationsrate λ_1 dominiert. λ_2 weist ein Maximum bei T_N auf. Eingesetzte Grafik: ^{31}P T_1^{-1} NMR-Relaxationsraten nach Ref. [138].

Die Fitergebnisse λ_1 , λ_2 und α sind in Abb. 3.16 dargestellt.

Im Temperaturbereich unterhalb von 10 K wird die Depolarisation maßgeblich durch den schnellen Relaxationsprozess und λ_1 bestimmt, was durch den Wert $\alpha > 0.8$ gekennzeichnet ist. Die Gewichtung der Prozesse ändert sich oberhalb von 10 K schlagartig und der langsamere Prozess λ_2 überwiegt bis zu hohen Temperaturen.

Die Temperaturabhängigkeit beider Relaxationsraten verhält sich unterhalb von 30 K unterschiedlich. Hierbei weist λ_1 zunächst bei etwa 30 K ein erstes Maximum auf und steigt schließlich bei niedrigen Temperaturen stark an. λ_2 besitzt ein Maximum bei etwa 7 K und verlangsamt sich stark zu niedrigen Temperaturen. Der Übergang zwischen beiden Relaxationsprozessen im Bereich zwischen 10 und 15 K kennzeichnet einen Unterschied in der Spin-Dynamik zwischen antiferromagnetisch geordneter und paramagnetischer Phase. Das Maximum in λ_2 zeigt die einsetzende antiferromagnetische Ordnung und die damit einhergehende Verlangsamung der Spin-Fluktuationen an. Der λ_1 zugrunde liegende Prozess verbleibt unbekannt. Die deutliche Änderung des Gewichtungsfaktors im Bereich der Ordnungstemperatur könnte darauf hindeuten, dass die der λ_1 -Relaxation zugrunde liegenden Fluktuationen mit dem Volumenanteil der antiferromagnetisch geordneten Phase skalieren.

Die über den gesamten gemessenen Temperaturbereich exponentielle Form der Asymmetriefunktion bedeutet, dass die beiden dynamischen Fluktuationsprozesse bis 300 K bestehen und gegenüber einer Relaxation durch die Kernmomente dominieren. Das Verhalten ähnelt damit den ^{31}P T_1^{-1} -Spin-Gitter-Relaxationsraten der NMR-Messungen (siehe Abschnitt 3.3.2). Diese sind als eingesetzte Grafik in Abb. 3.16 dargestellt. Das Verschwinden des zusätzlichen Relaxationsmechanismus in den NMR-Messungen bei etwa 150 K stellt keinen grundsätzlichen Widerspruch zu der in den μSR -Messungen bis Raumtemperatur erkennbaren exponentiellen Depolarisation dar und kann als Effekt der unterschiedlichen Zeitskalen beider Experimente interpretiert werden.

Die schnellere Depolarisation, bzw. Vergrößerung des Gewichtungsfaktors α bei Temperaturen oberhalb von 200 K deutet auf das Auftreten eines weiteren Mechanismus hin. Analog zu den olivin-artigen Verbindungen LiMPO_4 ist in diesem Temperaturbereich von der thermischen Aktivierung der Lithium-Mobilität auszugehen, welche eine zusätzliche Fluktuation des durch die Kernmomente hervorgerufenen Feldes zur Folge hat. [177, 180]

3.3.4 ZUSAMMENFASSUNG

Der Magnetismus der olivin-artigen Phase ist deutlicher durch ein unvollständig unterdrücktes Bahnmoment auf Grund der oktaedrischen Orbitalsymmetrie geprägt. Weiter führt die zwischen 2D und 3D befindliche antiferromagnetische Austauschwechselwirkung unterhalb von $T_N = 21.5$ K zu einem kommensurablen Grundzustand, wobei auf Grund konkurrierender in-planarer Wechselwirkungen leichte Frustrationseffekte, erkennbar durch $\theta/T_N \approx 2.5$, vorliegen. [138, 167, 168, 169]

Die Untersuchungen an der als strukturell dreidimensional charakterisierbaren tetraedrischen $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ Phase zeigen einerseits ein der Molekularfeldtheorie entsprechendes Verhalten der statischen Suszeptibilität mit $\theta \approx T_N = 7.0$ K, jedoch andererseits in NMR- und μSR -Messungen beobachtete starke magnetische Fluktuationen bis zu hohen Temperaturen und eine ungewöhnliche Spindynamik, welche diesem Verhalten widersprechen. Die strukturelle Anordnung der magnetischen Co^{2+} -Zentren und die ähnlichen Co-O-P-O-Co Austauschpfade entlang aller Raumrichtungen geben Anlass zu starken Frustrationseffekten. Die Art und Struktur des Grundzustands konnte damit bislang nicht ermittelt werden. Hierzu sind Neutronenstreuexperimente notwendig.

Die $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ Phase zeigt bei 2 K einen breiten feldinduzierten metamagnetischen Phasenübergang bei 2.5 T, wobei ab etwa 40 T eine vollständige ferromagnetische Ausrichtung der Momente vorliegt.

3.4 MAGNETISCHE UND STRUKTURELLE EIGENSCHAFTEN VON DELITHIERTEM $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$

Fundamentale Eigenschaften wie Stabilität, Struktur und Leitfähigkeit eines Lithium-Ionen Batteriematerials sind im Allgemeinen abhängig von dessen Ladungszustand und damit des Lithiumgehalts der Verbindung. Auf Übergangsmetallen basierende Interkalationsmaterialien durchlaufen bei der Zyklierung häufig verschiedene strukturelle und magnetische Phasenübergänge. [149, 181, 182, 183, 184] Diese können sowohl Auswirkungen auf die chemische und mechanische Stabilität eines Aktivmaterials haben als auch wesentlich dessen De-/Interkalationskinetik beeinflussen. Im Fall phosphatischer Kathodenmaterialien spielen insbesondere Grenzflächenwiderstände zwischen Phasen unterschiedlichen Lithiumgehalts sowie die zur Phasenumwandlung nötigen Energiebarrieren eine entscheidende Rolle [185]. Aus Untersuchungen an LiFePO_4 ist zudem bekannt, dass die zugrunde liegenden Mechanismen und Phasenstabilitätsbereiche durch die Partikelgröße beeinflusst werden [19].

Zur Ermittlung derartiger Phasendiagramme wurden in der Literatur sowohl zyklisierte Materialien *ex-situ* [186, 187] als auch in verschiedenen *in-situ* Messungen [149, 181, 183, 188, 189, 190] untersucht. Letztere bieten dabei insbesondere für luft-sensitive Verbindungen die Möglichkeit, Materialeigenschaften unter Umgehung zusätzlicher Alterungserscheinungen zu bestimmen. Zur *in-situ* Strukturbestimmung eignet sich auf Grund ihrer hohen Intensität und damit kurzen Messzeit Synchrotron-Röntgenstrahlung. Durch Untersuchung der olivin-artigen Übergangsmetallphosphate LiMPO_4 in entsprechenden elektrochemischen Zellen konnten dabei bereits für LiFePO_4 und LiCoPO_4 Stabilitätsbereiche lithiumarmer Mischkristallphasen $\text{Li}_{1-y}\text{MPO}_4$, die Existenz kristalliner deinterkalierter Phasen wie MPO_4 und deren Phasenkoexistenzgebiete ermittelt werden [149, 190, 191].

Neben struktureller Charakterisierung stellen im Fall der Übergangsmetallverbindungen magnetische Untersuchungen eine weitere Methode dar, um Valenzänderungen oder Modifikationen im direkten Umfeld der magnetisch aktiven Ionen zu erkennen [189, 192, 193]. Auf Grund der hohen Auflösung der Messmethoden sind dabei häufig bereits kleine Veränderungen der kristallinen und elektronischen Struktur detektierbar.

Im hier vorliegenden Abschnitt sind *in-situ* XRD-Untersuchungen an zyklisiertem sowie *ex-situ* Magnetisierungsmessungen an deinterkaliertem $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ Ausgangsmaterial dargestellt. Diese Messungen sind die bislang ersten Untersuchungen an elektrochemisch verändertem tetraedrischem $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$.

3.4.1 *In-situ* XRD-MESSUNGEN

Die strukturellen Änderungen an der $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ Phase während der Li-Deinterkalation wurden mittels *in-situ* XRD-Messungen am ANKA-Synchrotron in Karlsruhe untersucht. Die Zellpräparation⁶ und XRD-Messung⁷ wurde von der Arbeitsgruppe Indris des Instituts für Angewandte Materialien am Karlsruher Institut für Technologie durchgeführt.

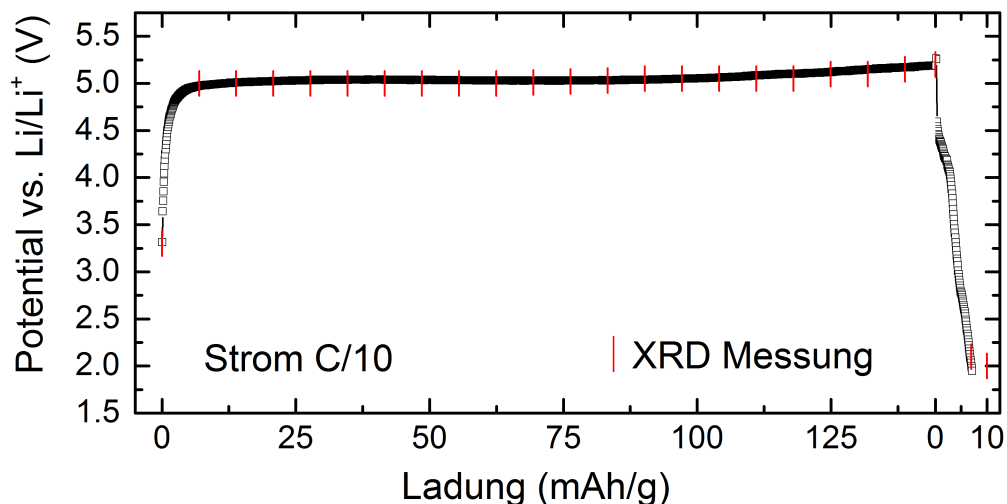


Abbildung 3.17.: Ladungsabhängigkeit der Zellspannung während des De-/Interkalationsprozess bei C/10, sowie rot markierte XRD Messpunkte.

Abb. 3.17 zeigt den Spannungsverlauf während der Zellzyklisierung bei C/10 in Abhängigkeit von der geflossenen Ladung. Die Positionen der XRD-Messungen sind durch rote Balken markiert. Im ersten Ladevorgang ergibt sich eine Kapazität von 144.7 mAh/g, was 87 % der theoretischen Kapazität von $c_{\text{theo}} = 167$ mAh/g entspricht. Die Entladekapazität von nur 7.15 mAh/g (4.3 % von c_{theo}) weist auf die geringe Reversibilität der elektrochemischen Reaktion hin und liegt nochmals deutlich unterhalb der Ergebnisse aus Ref. [45] (vgl. Abschnitt 4.2.2). Auf Grund der starken Nebenreaktionen während des Ladevorgangs (siehe Abschnitt 3.2) ist davon auszugehen, dass nicht die gesamte geflossene Ladung der Deinterkalationsreaktion $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}} \rightarrow \text{Li}_{1-y}\text{CoPO}_4^{\text{tetra}}$ mit $y > 0$ zugerechnet werden kann. Eine direkte Zuordnung der XRD-Messungen zum Ladezustand y ist daher nicht möglich.

Die XRD-Beugungsmuster während der Zyklisierung sind in Abb. 3.18 gezeigt. Um den Intensitätsverlust des Synchrotronstrahls während der Injektionszyklen zu korrigieren wurden alle Einzelmessungen über den gesamten Winkelbereich integriert und durch diesen Wert

⁶ Das $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ Aktivmaterial wurde zur Elektrodenpräparation im Verhältnis 80:10:10 mit Kohlenstoff und PVDF Binder vermischt. Die verwendete Zelle erlaubt dabei eine Messung in Transmissionengeometrie. Nähere Angaben zum experimentellen Aufbau finden sich in Ref. [184].

⁷ Die Messung wurde bei einer Wellenlänge von 0.77488 Å entsprechend einer Synchrotronenergie von 16 keV durchgeführt. Als Detektor wurde ein 2D Flächendetektor (Inel CPS 590) eingesetzt. Die Aufnahmezeit einer Einzelmessung betrug 5 min. Zur Analyse wurden die 2D-Daten mit Hilfe der Software AreaDiffractionMachine in 1D-ascii-Daten überführt. Die Zellzyklisierung wurde mit einer Stromstärke entsprechend C/10 gemessen an der theoretischen Kapazität von 167 mAh/g durchgeführt.

geteilt. Die Messungen zeigen über den gesamten Zyklisierungsbereich die für die tetraedrische $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ Struktur charakteristischen Reflexe, wobei diese im Verlauf des Experiments an Intensität verlieren und breiter werden. Darüber hinaus sind Beugungsmaxima entsprechend der kubischen $Fm\bar{3}m$ -Struktur von Aluminium, welche durch den Probenträger verursacht werden, sowie eine breite Intensitätsverteilung bei niedrigen Winkeln, welche Resultat der Streuung an Binder, Separator und Polyesterfenster ist, erkennbar [188]. Hinweise auf weitere während der Zyklisierung auftretende Strukturen finden sich nicht.

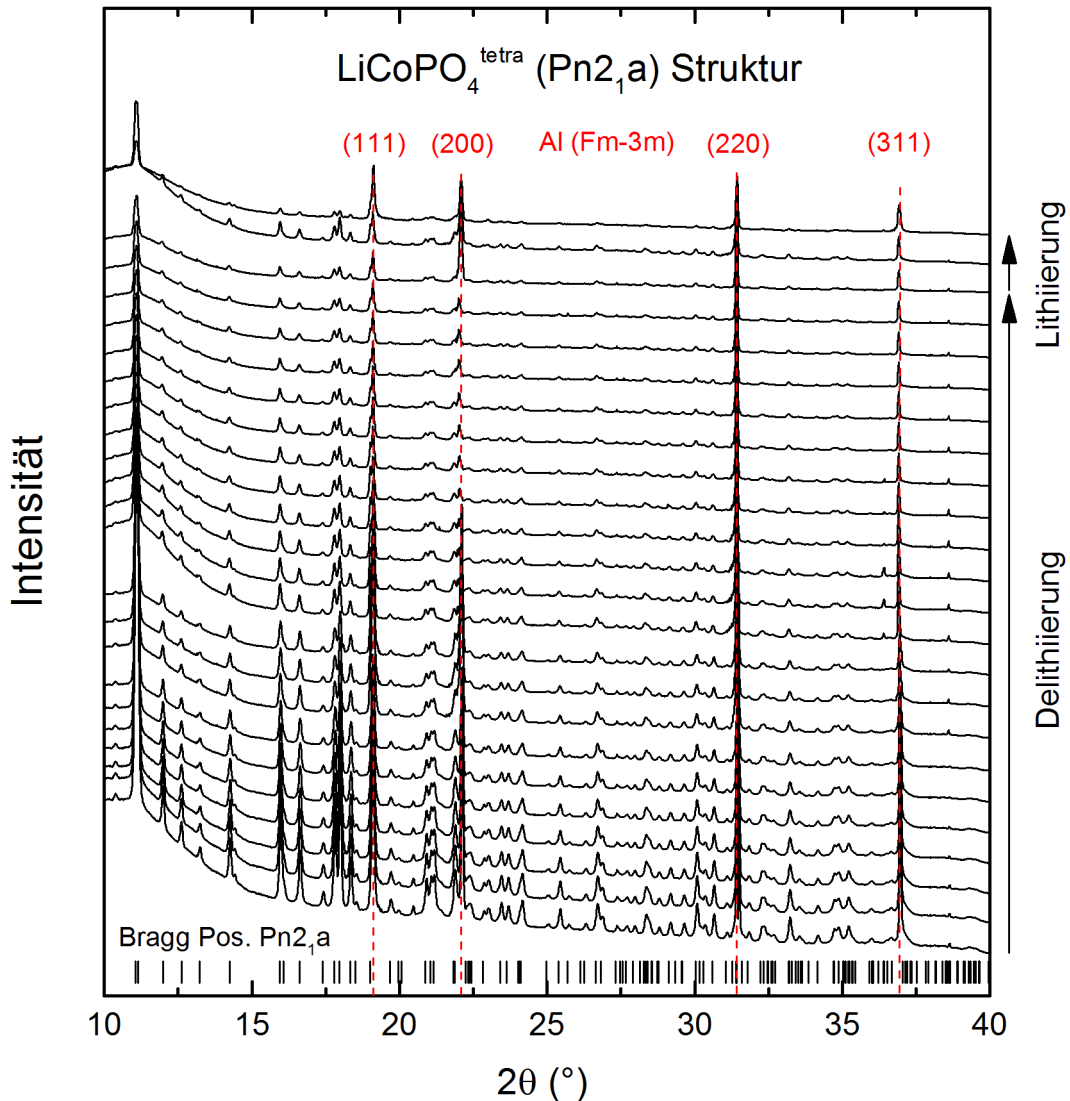


Abbildung 3.18.: Ladungszustandsabhängige Beugungsmuster. Im gesamten Messbereich sind Beiträge der $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ $Pn2_1a$ -Struktur sowie des Aluminiumprobenträgers $Fm\bar{3}m$ erkennbar.

Simulierte Beugungsmuster von $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ und Al [194] wurden an die Messdaten angepasst. Hierbei wurden die Bragg-Positionen der Al-Struktur als konstant über alle Messungen angenommen und somit als interner Standard zur Winkelkorrektur der Spektren genutzt. Die Gitterkonstanten von $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ und das Massenverhältnis aus Al und $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ wurden

verfeinert. Innerhalb der Fehler der Verfeinerungsergebnisse ist keine systematische Änderung der Gitterkonstanten über den Verlauf der Zyklierung erkennbar. Die Gitterkonstanten betragen $a = 10.024(2) \text{ \AA}$, $b = 6.7246(6) \text{ \AA}$ und $c = 4.9637(7) \text{ \AA}$ mit dem Einheitszellvolumen von $V = 334.60(1) \text{ \AA}^3$ und stimmen damit mit früheren, in Ref. [45] veröffentlichten Ergebnissen für $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ überein (vgl. Anhang A.2).

Während keine strukturellen Änderungen der $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ Phase oder das Auftreten einer neuen Phase erkennbar sind, nimmt die relative Intensität der $Pn2_1a$ -Beugungsmaxima gegenüber den $Al-Fm\bar{3}m$ -Reflexen im Verlauf der Zyklierung ab. Dabei sinkt das daraus ermittelte Massenverhältnis $m_{\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}} : m_{\text{Al}}$ von 2.9(1):1 zu Beginn der Messung auf 1.9(2):1 bei Erreichen der Ladeschlussspannung kontinuierlich ab. Dies entspricht einer Verkleinerung des kristallinen $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ Anteils im Material um etwa 35%. Während des anschließenden Entladeprozesses nimmt das Verhältnis weiter bis auf 1.4(3):1 ab. Dies entspricht einem gesamten kristallinen Massenverlust von etwa 50%.

Im Fall einer erfolgreichen Li-Deinterkalation aus der tetraedrischen Struktur ist mit einer deutlichen Reduktion des Einheitszellvolumens auf Grund der unterschiedlichen Ionenradien von Co^{2+} (88.5 pm) und Co^{3+} (75 pm) zu rechnen [217]. Dies wird auch in der olivin-artigen $\text{LiCoPO}_4^{\text{o}}$ Phase beobachtet. Das Zellvolumen verkleinert sich bei vollständiger Deinterkalation gegenüber $\text{LiCoPO}_4^{\text{o}}$ um etwa 7%, wobei die Struktur zwei Phasenübergänge durchläuft [149]. Es ist damit wahrscheinlich, dass die in den *in-situ* XRD-Messungen durchgehend vorhandene kristalline $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ Struktur der lithiumreichen Co^{2+} -Ausgangsphase entspricht. Lediglich in einem schmalen Dotierungsbereich y ist innerhalb des Fehlers der Gitterverfeinerung eine isostrukturelle, teildeinterkalierte Phase $\text{Li}_{1-y}\text{CoPO}_4^{\text{tetra}}$ denkbar. Das während der Zyklierung sinkende Intensitätsverhältnis zum Al-Probenträger deutet hingegen auf eine starke Amorphisierung der Struktur hin. Eine mögliche, durch elektrochemische Methoden aus $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ erzeugte CoPO_4 Phase kann damit nicht beobachtet werden.

Der elektrochemisch induzierte Strukturverlust erklärt die geringe Reversibilität der Deinterkalationsreaktion. Die Abwesenheit einer Plateauregion während der Entladung und die Breite der Reduktionsmaxima in CV-Messungen (siehe Abb. 4.7 in Abschnitt 4.2) könnten durch den (teil-)amorphen Charakter des deinterkalierten Probenanteils erklärt werden. Die insgesamt geringe Entladekapazität von einigen Prozent der theoretischen Kapazität bei beinahe vollständiger Zellladung zeigt, dass der überwiegende Anteil des geflossenen Oxidationsstroms irreversiblen Reaktionen zugeordnet werden muss.

3.4.2 MAGNETISCHE CHARAKTERISIERUNG

Die Elektronenkonfiguration des magnetisch aktiven Co^{3+} -Ions einer vollständig delithiierten CoPO_4 -Verbindung ist $[\text{Ar}]3d^6$. Da aus der Röntgendiffraktionsanalyse lediglich die Existenz einer tetraedrischen Phase sowie amorpher Anteile abgeleitet werden kann, ist die Ligande-

umgebung der Co^{3+} -Ionen einer derartigen hypothetischen Struktur nicht bekannt. Im Fall einer zur Ausgangsverbindung $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ äquivalenten tetraedrischen Koordination ist eine *high-Spin*-Anordnung von $S = 2$ zu erwarten ($e^3t_2^3$, siehe Abb. 2.6 in Abschnitt 2.2). Die *low-Spin* $S = 1$ Anordnung der sechs d-Elektronen ($e^4t_2^2$) mit gefüllten, energetisch tief liegenden e -Orbitalen ist auf Grund der im Vergleich zur Hund'schen Kopplungsenergie kleinen Kristallfeldaufspaltung sehr unwahrscheinlich und wird für 3d-Übergangsmetallverbindungen im Fall tetraedrischer Kristallfelder nur in seltenen Fällen beobachtet. [195]

Eine lokale oktaedrische oder andere Koordination der Cobaltionen innerhalb des amorphen Phasenanteils ist grundsätzlich nicht auszuschließen. Im oktaedrischen Fall ist für schwache Ligandenfelder eine *high-Spin*-Konfiguration von $S = 2$ möglich ($t_{2g}^3e_g^3$). Auf Grund der Anwesenheit der kovalenten PO_4^{3-} -Gruppen in den hier vorliegenden Verbindungen ist jedoch eine diamagnetische $S = 0$ Anordnung der sechs d-Elektronen in den tiefer liegenden t_{2g} -Orbitalen möglich. [196, 197]

Um die magnetischen Eigenschaften der delithiierten Verbindung zu untersuchen wurde $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ elektrochemisch deinterkaliert und *ex-situ* mittels SQUID-Magnetometrie untersucht.⁸ Auf Basis der Resultate der XRD-Analyse sind neben oxidierten Co^{3+} -Ionen auch magnetische Co^{2+} -Zentren entweder in der $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ Phase oder auch in amorpher Form vorliegend zu erwarten. Für tetraedrisch koordinierte Co^{2+} -Ionen existiert in diesem Fall lediglich eine $S = 3/2$ ($e^4t_2^3$) Konfiguration. Im Fall einer oktaedrisch-amorphen Koordination ist äquivalent zu olivin-artigem LiCoPO_4 vom *high-Spin*-Zustand $S = 2$ ($t_{2g}^5e_g^2$) auszugehen, da der *low-Spin* $S = 1/2$ ($t_{2g}^6e_g^1$) Zustand lediglich in Anwesenheit sehr starker Ligandenfelder auftritt.

Die Magnetisierung ist als Funktion des Magnetfeldes in Abb. 3.19 (a) sowie als statische temperaturabhängige Suszeptibilität in (b) dargestellt. Die Größen sind jeweils auf eine Formel-einheit, bzw. ein Mol der Verbindung normiert, wobei hierzu eine Molmasse von 153.9 g/mol entsprechend der delithiierten Stöchiometrie CoPO_4 und einem Probenanteil von 75 % Aktivmaterial (25 % Kohlenstoff und Binder) angenommen wurde. Der Normierungsfehler kann auf Grund der unbekanntens Zusammensetzung durch den Molmassenunterschied zur lithiierten Phase (160.8 g/mol) auf 4 % abgeschätzt werden. Eine ähnliche Unsicherheit besteht auf Grund des Wasch- und Präparationsvorgangs der delithiierten Elektrode, welcher möglicherweise das Verhältnis aus Aktivmaterial, Kohlenstoff und Binder verändert hat.

Die Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei 2 K zeigt im Gegensatz zur rein durch die antiferromagnetische Ordnung geprägten linearen Verlauf der $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ Phase (vgl. Ab-

⁸ Die Elektrode wurde wie 75:15:10 aus Aktivmaterial $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$, Kohlenstoff und PVDF Binder zusammengesetzt. Um eine möglichst vollständige Delithiierung zu erreichen wurde die Elektrode dreifach, jeweils unterbrochen durch eine vierstündige Pause bei offener Klemmspannung, mit einer Stromstärke entsprechend C/10 bis zur Ladeschlussspannung von 5.25 V gegen Li/Li⁺ geladen. Unmittelbar nach Ende dieser Prozedur wurde das Elektrodenkomposit in einer Argonbox vom Aluminiumträger abgetrennt, mit NMP vom Elektrolyten freigewaschen, unter Vakuum getrocknet und für die SQUID-Messung präpariert. Die Gesamtmasse der SQUID-Probe betrug 2.2 mg.

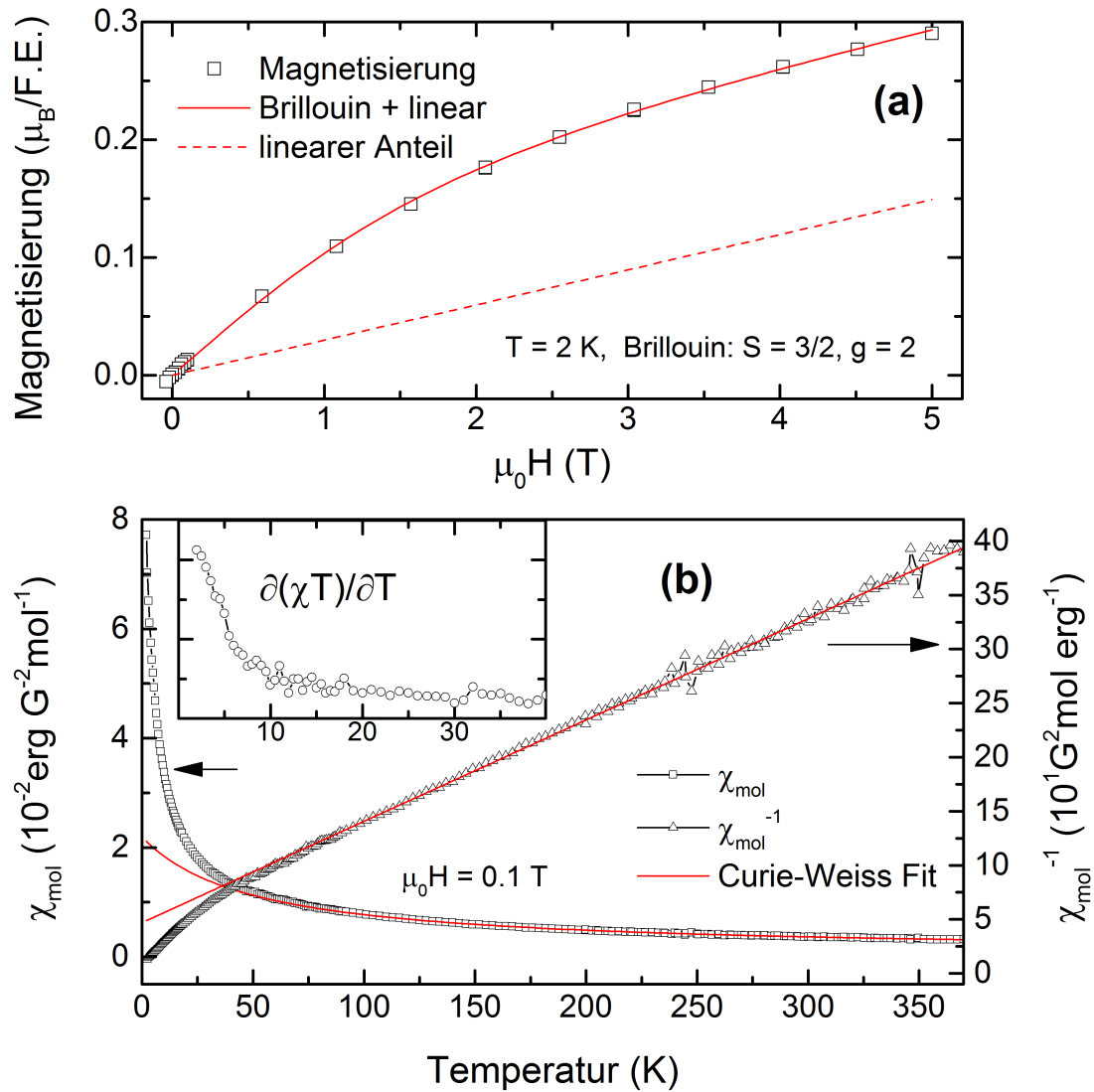


Abbildung 3.19.: (a) Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei 2 K (offene Punkte), sowie Fit mit Hilfe einer Brillouin- und linearen Funktion (rote Linie). (b) Temperaturabhängigkeit der molaren und inversen molaren Suszeptibilität (offene Punkte) und Curie-Weiss Fits (rote Linien). Eingebettete Grafik: Anstieg der magnetischen spezifischen Wärme $\partial(\chi_{mol}T)/\partial T$ bei $T \leq 40$ K.

schnitt 3.3) eine paramagnetische Charakteristik. Die Daten wurden daher mit Hilfe einer Brillouin-Funktion (siehe Abschnitt 2.2.1) und einer konstanten Suszeptibilität beschrieben:

$$M(H) = N_{\text{para}} \cdot M_{g,S} \cdot B_{g,S}(H) + \chi_{\text{konst}} \cdot \mu_0 H \quad (3.3)$$

wobei N_{para} die Anzahl paramagnetischer Ionen pro Formeleinheit angibt.

Auf Grund der beschriebenen unbekanntenen Spinkonfiguration des paramagnetischen Anteils wurden für die weitere Diskussion der Parameter verschiedene in Tab. 3.3 aufgelistete Kombinationen für g und S angewendet. Der g -Faktor 2.27 entspricht dabei dem Wert für Co^{2+} in der $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ Struktur. Innerhalb der getesteten Werte bewegt sich der aus den $M(H)$

Messungen ermittelte Anteil paramagnetischer Ionen im Material zwischen 5 % für $S = 3/2$, $g = 2$ und 2.5 % für $S = 2$, $g = 2.27$, wobei die Fit-Güte gemessen an $\chi_{\text{red.}}^2$ für erstgenannte Kombination am besten ist.

Die konstante Suszeptibilität des Materials macht einen deutlichen Anteil der Magnetisierung aus und liegt zwischen $3.0(1)$ und $3.7(1) \cdot 10^{-2} \mu_B/T$. Damit erscheint ein wesentlicher Anteil der Co-Momente in einer zumindest kurzreichweitig antiferromagnetisch korrelierten Phase vorzuliegen.

Tabelle 3.3.: Parameter aus der Anpassung der Ergebnisse durch Brillouin- und Curie-Weiss-Funktionen (siehe Abb. 3.19).

S	g	$M(H)$			$\chi_{mol}(T)$	
		N_{para} (%)	χ_{konst} ($\frac{10^{-2} \mu_B}{T}$)	Fit-Güte $\chi_{\text{red.}}^2$ (10^{-5})	c_m ($\frac{\text{ergK}}{\text{G}^2 \text{mol}}$)	θ (K)
3/2	2	4.9(1)	3.0(1)	0.3	1.07(7)	-50(15)
	2.27	3.8(1)	3.3(1)	0.4		
2	2	3.2(1)	3.4(1)	0.6		
	2.27	2.5(1)	3.7(1)	1		

Die Temperaturabhängigkeit der statischen Suszeptibilität χ_{mol} bei $\mu_0 H = 0.1 \text{ T}$ weist einen zu hohen Temperaturen stark abfallenden Verlauf ohne erkennbares Maximum auf (siehe Abb. 3.19 (b)). Ein auf antiferromagnetische Korrelationen hinweisendes Maximum ist möglicherweise durch den paramagnetischen Beitrag bei niedrigen Temperaturen maskiert.

Die zur magnetischen spezifischen Wärme proportionale Größe $\partial(\chi T)/\partial T$ ist ihrer Art nach um alle paramagnetischen Anteile korrigiert und als eingesetzte Grafik in Abb. 3.19 (b) gezeigt. Es ist ein Anstieg bei Temperaturen unterhalb von 15 K zu erkennen, wobei bis zur untersten gemessenen Temperatur von 2 K kein Maximum erreicht wird. Bei Anwesenheit größerer Anteile der reinen $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ Phase hingegen wäre ein ausgeprägtes Maximum bei 7 K (vgl. Abschnitt 3.3) zu erwarten, welches das Einsetzen langreichweiter antiferromagnetischer Ordnung kennzeichnet.

Der Hochtemperaturverlauf der Suszeptibilität wurde mit Hilfe einer Curie-Weiss Funktion beschrieben (siehe Abschnitt 2.2.2). Innerhalb des Temperaturbereichs zwischen 170 und 370 K ergibt sich eine Curie-Konstante von $C_m = 1.07(7) \text{ ergK}/(\text{G}^2 \text{mol})$ und einer Weiss-Temperatur von $\theta = -50(15) \text{ K}$. Das mittlere effektive Moment eines Cobaltions von $p_{\text{eff}} = 2.9(1) \mu_B$ liegt damit deutlich unter dem in der reinen $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ Phase ($p_{\text{eff}} = 4.36(5) \mu_B$).

Dies kann allein durch einen gegebenenfalls veränderten g-Faktor nicht erklärt werden. Es ist damit wahrscheinlich, dass ein Großteil der in der strukturell amorphen Phase befindlichen Cobaltionen die diamagnetische Co^{3+} -Konfiguration von $S = 0$ besitzt und damit nur einen vernachlässigbar kleinen Anteil zur Suszeptibilität beiträgt. Bezogen auf die Spinkonfiguration der reinen $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ Phase ($g = 2.27$ $S = 3/2$) entspricht die ermittelte Curie-Weiss Konstante einem Anteil von $0.45(3)$ Co^{2+} -Ionen pro Formeleinheit.

Die Abwesenheit eines Maximums in $\partial(\chi T)/\partial T$ und die im Vergleich zu $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ ($\theta = -7(2)$ K) hohe negative Weiss-Temperatur $\theta = -50(15)$ K des Curie-Weiss-Fits zeigen eine deutliche Veränderung der magnetischen Austauschwechselwirkungen. Obwohl die XRD-Analyse die Anwesenheit einer zu $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ isostrukturellen Phase anzeigt, scheint diese veränderte magnetische Eigenschaften aufzuweisen. Dabei lässt die in den elektrochemischen Messungen festgestellte teilweise Reversibilität des Lithiumausbaus aus der Struktur eine stöchiometrische Änderung des kristallinen Phasenanteils zu $\text{Li}_{1-y}\text{CoPO}_4^{\text{tetra}}$ vermuten. Dies bedeutet eine Substitution einiger $S = 3/2$ Co^{2+} -Zentren durch $S = 2$ Co^{3+} , was zum einen zu einem höheren effektiven Moment und zum anderen zu einer Veränderung der Austauschwechselwirkung führen würde [187].

Aus Sicht der kristallographischen Eigenschaften kann nicht auf eine signifikante Verkleinerung der Korrelationslängen im Gitter geschlossen werden, da keine deutliche Verbreiterung der Reflexe auftritt. Die kristallinen Domänen besitzen damit Dimensionen über 100 nm [198]. Dies spricht für eine deutliche Trennung ausgeprägter amorph diamagnetischer und kristallin paramagnetischer/antiferromagnetischer Bereiche. Eine Verdünnung der magnetischen Zentren und damit Schwächung der Kopplung ist somit eher unwahrscheinlich. Im Gegenteil deutet der hohe Wert der Weiss-Temperatur θ sogar auf eine Verstärkung der Kopplung der Momente hin, was jedoch im Widerspruch zu der bei tiefen Temperaturen ausbleibenden Ordnung des Systems steht. Ähnlich zu den in Abschnitt 3.3 diskutierten Eigenschaften der $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ Ausgangsphase könnte dieses Verhalten durch starke Frustrationseffekte zwischen den Momenten erklärt werden. Der Frustrationsparameter $|\theta|/T_N$ besitzt bei einer möglichen Ordnungstemperatur $T_N < 2$ K (unterhalb des experimentell zugänglichen Bereichs) einen Wert $|\theta|/T_N > 20$ und deutet damit auf eine starke geometrische Frustration des Systems hin [120].

3.4.3 ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION

Die Ergebnisse der strukturellen und magnetischen Untersuchungen zeichnen insgesamt das Bild einer durch Amorphisierung bedingten, hauptsächlich irreversiblen Deinterkalationsreaktion. Während die Oxidationsprozesse im Fall des olivin-artigen LiCoPO_4 durch Phasenübergänge zwischen kristallinen Verbindungen erklärt werden können [149, 187], befinden sich die Co^{3+} -Ionen der oxidierten $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ Verbindung größtenteils in einer amorphen Umgebung. Das diamagnetische Verhalten eines deutlichen Anteils der Probe zeigt dabei, dass die Cobaltzentren nicht mehr in tetraedrischer Koordination vorliegen und verdeutlicht damit das Ausmaß der strukturellen Veränderungen.

Auf Grund der Abwesenheit einer strukturell abweichenden lithiumarmen Phase in den XRD-Messungen ist der der experimentell beobachteten Entladekapazität zu Grunde liegende Mechanismus unklar. Es ist möglich, dass eine reversible Reaktion zwischen den isostrukturellen Phasen $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}} \leftrightarrow \text{Li}_{1-y}\text{CoPO}_4^{\text{tetra}}$ erfolgt, wobei y auf Grund des deutlichen Unterschieds der $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ -Ionenradien nur im Bereich weniger Hundertstel vermutet werden kann. Wahrscheinlicher für die Erklärung der beobachteten Entladekapazität von bis zu 16% C_{theo} in Ref. [45] erscheint dagegen eine teilweise Li-Interkalation in den amorphen Co^{3+} -Phasenanteil.

Auf Grund der elektrochemischen Deinterkalationsmethode ist unklar, inwieweit eine mögliche $\text{CoPO}_4^{\text{tetra}}$ Phase als solche thermodynamisch instabil ist oder ob die Anwesenheit des Elektrolyten für die Amorphisierung verantwortlich ist (siehe auch Abschnitt 3.2). Die Stabilität der Entladekapazität über mehrere Zyklen hinweg [45] lässt vermuten, dass in der Tat nach der ersten Zellladung ein gewisser Passivierungseffekt eintritt, wie dieser auch für olivin-artiges LiCoPO_4 beobachtet wird. Im Fall der tetraedrischen Phase scheint dies jedoch nicht auf eine Oberflächenreaktion beschränkt zu sein, sondern einen Großteil des Volumens zu umfassen.

4 DOTIERUNGSSTUDIEN UND CHARAKTERISIERUNG VON $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($M = \text{Fe}, \text{Zn}$)

Die Dotierung von Elektrodenmaterialien mit elektrochemisch aktiven oder inaktiven Elementen stellt eine Möglichkeit dar, die Stabilität und Leistungsfähigkeit der Ausgangsverbindungen maßgeblich zu verbessern. Grundsätzlich können dadurch strukturelle und magnetische Eigenschaften, die Leitfähigkeit des Materials oder auch das elektrochemische Potential verändert werden. [199, 200, 201]

Während Elemente, welche selbst elektrochemische Aktivität aufweisen, die Kapazität des Aktivmaterials im Idealfall nicht verringern, können auch inaktive Elemente (z.B. Zn, Al, Mg, Cr) zu deutlichen Leistungsverbesserungen führen. Gerade im Fall strukturell instabiler Ausgangsverbindungen kann der unter Zyklierung valenzstabile Dopant als „Stützpfiler“ in der Kristallstruktur dienen und auf diese Art z.B. die Volumenänderungen zwischen geladener und entladener Phase reduzieren, was häufig zu einer erhöhten Zyklenfestigkeit beiträgt [202, 203, 204, 205] oder die thermische Stabilität erhöht [206]. Darüber hinaus wird in der Literatur der Einfluss auf die elektronische und ionische Leitfähigkeit diskutiert. [35, 199, 202, 207]

Neben diesen anwendungsrelevanten Fragestellungen bietet die Substitution bestimmter Elemente außerdem die Möglichkeit, fundamentale physikalische Eigenschaften eines Materials zu verändern und zu untersuchen. Durch Dotierung können beispielsweise druckinduzierte Phasenübergänge, wie im Fall der FeAs-Supraleiter [208], ausgelöst werden. Die Substitution magnetischer durch unmagnetische Ionen stellt eine Methode zur Verdünnung dar, welche die Austauschwechselwirkung zwischen magnetischen Zentren und damit deren Grundzustand verändern kann [209, 210, 211].

Im folgenden Kapitel sind die Ergebnisse der Synthesestudien und der Charakterisierung von $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($M = \text{Fe}, \text{Zn}$) Verbindungen dargestellt. Ausgehend von der Erläuterung der spezifischen Syntheseprozedur in 4.1 werden zunächst in Abschnitt 4.2 die strukturellen und die Partikelmorphologie betreffenden Einflüsse einer Zn-Dotierung auf die tetraedrische Phase und die Möglichkeit zur Umwandlung in die olivin-artige Struktur diskutiert. Dabei erweist sich eine 5 % Zn-Dotierung als positiv hinsichtlich der elektrochemischen Entladekapazität des olivin-artigen Materials. Im Weiteren wird der Einfluss der Zn-Verdünnung auf die magnetischen Eigenschaften der Materialien untersucht.

Abschnitt 4.3 befasst sich mit der Synthese und strukturellen Charakterisierung von $\text{LiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4^{\text{tetra}}$. Die Morphologie und Kristallstruktur der Materialien zeigt einen klaren Einfluss der Fe-Substitution, wobei ein maximaler Fe-Anteil in der Struktur von unter 20 % erreicht wurde.

Die Synthesen mittels mikrowellengestützter Hydrothermalreaktion von $\text{LiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4^{\text{tetra}}$ wurden von Verena Neder [212] und Jiaqi Cai [213], für $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zn}_x\text{PO}_4$ von Benjamin Herdeanu [214] und die elektrochemischen Messungen an $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zn}_x\text{PO}_4$ Pulvern von Lucas Schlestein [215] im Rahmen ihrer Bachelorarbeiten durchgeführt und vom Autor der hier vorliegenden Arbeit angeleitet und betreut.

4.1 SYNTHESPROZESS

Das in Abb. 4.1 dargestellte Syntheseverfahren berücksichtigt die spezifischen Eigenschaften der LiZnPO_4 Phase. Diese liegt sowohl in hydrierter ($\text{LiZnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) als auch in wasserfreier Form (LiZnPO_4) vor, wobei in der nasschemischen Synthese zunächst das Monohydrat hergestellt wird, welches in einem zweiten Schritt thermisch in die dehydrierte Form überführt werden kann. [216] Selbiges gilt für die Zn-reichen Proben mit niedrigem Co-Anteil.

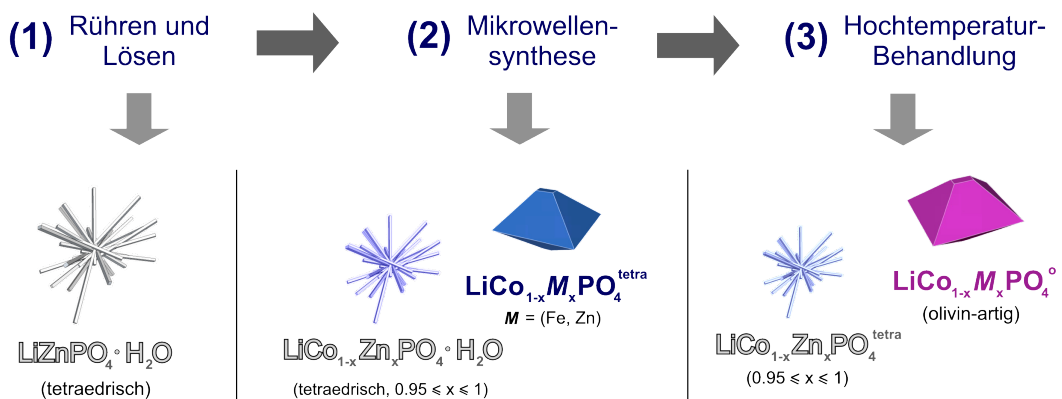


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung des Syntheseprozesses zur Herstellung von $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($M = \text{Fe}, \text{Zn}$). Vgl. Abb. 3.2 in Abschnitt 3.1.

Die Schritte (1) und (2) erfolgen für alle Verbindungen analog zu dem in Abschnitt 3.1 beschriebenen Verfahren mit entsprechender Substitution des Cobalt(II)acetat-Tetrahydrat durch Zink(II)acetat-Dihydrat oder Eisen(II)acetat (siehe Anhang A.1). Den eisenhaltigen Synthesen wurde zudem zur Stabilisierung der Fe^{2+} -Valenz 0.03 mol/l D-(+)-Glukose beigelegt. Die Dehydrierung (3) der zinkreichen Proben $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zn}_x\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0,95 \leq x \leq 1$) wird in einem Rohofen unter Niederdruck-Argonatmosphäre bei 10 mbar durchgeführt. Dazu wurden die Proben zunächst mit einer Heizrate von $100^\circ\text{C}/\text{h}$ auf 100°C aufgeheizt. Nach einer Haltezeit von 24 h wurde die Temperatur auf 300°C erhöht und für weitere 6 h gehalten.

4.2 DOTIERUNG, ELEKTROCHEMISCHE UND MAGNETISCHE EIGENSCHAFTEN VON TETRAEDRISCHEM UND OLIVIN-ARTIGEM $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zn}_x\text{PO}_4$

Die Verbindungen $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ und LiZnPO_4 stellen bislang die einzigen in der Literatur bekannten Vertreter der tetraedrisch koordinierten Übergangsmetallphosphate dar. Die Phasen sind isostrukturell und weisen in ihren Gitterkonstanten, bedingt durch die ähnlichen Ionenradien (Zn 88 pm, Co 88.5 pm in *high-Spin*-Konfiguration) [217], einen Unterschied von weniger als 1 % auf [45, 218]. Auf Grund der bekannten Stabilität beider Endglieder wurden Mischkristalle $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zn}_x\text{PO}_4^{\text{tetra}}$ synthetisiert, um Einflüsse einer Zn-Dotierung auf die magnetischen und elektrochemischen Eigenschaften sowie die Morphologie der Partikel zu untersuchen.

Alle bislang in der Literatur bekannten Modifikationen der Zn-reichen Phosphate besitzen eine tetraedrische Koordination des Übergangsmetallions [219, 220]. Eine olivin-artige Struktur wurde nicht beobachtet. Obwohl deshalb eine Abgrenzung zwischen den Modifikationen nicht unbedingt nötig ist, wird der Index „tetra“ im Folgenden aus Gründen der Übersichtlichkeit auch bei den Zn-reichen Verbindungen mitgeführt.

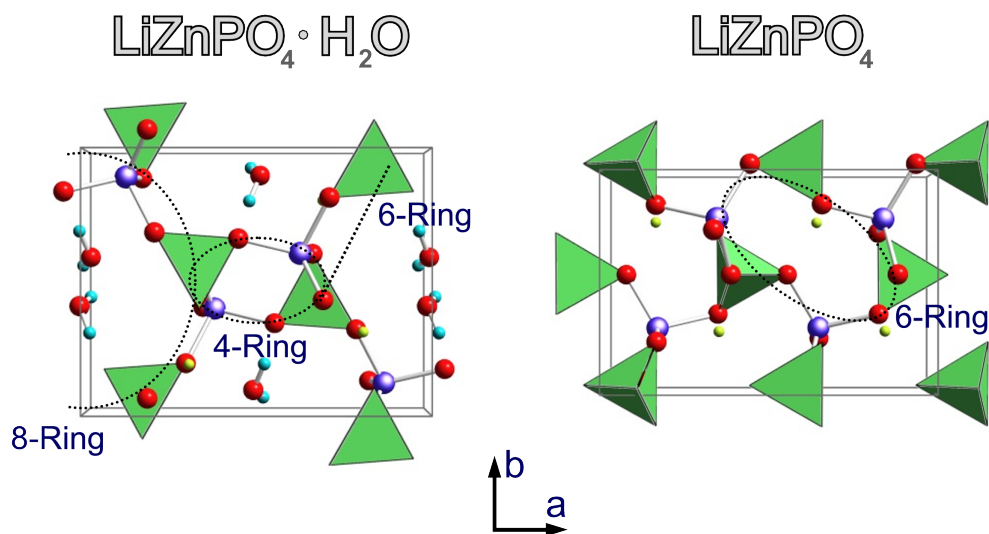


Abbildung 4.2.: Schematische Darstellung der Struktur von hydriertem (links) und dehydriertem (rechts) $\text{LiZnPO}_4^{\text{tetra}}$ in der (a,b)-Ebene. Die hydrierte Form ist aus Vernetzungsringen aus 4, 6 und 8 sich abwechselnden PO_4 -Tetraedern (grün) und ZnO_4 -Tetraedern (Zn: blau, O: rot) aufgebaut. (H: hellblau, Li: gelb). Die dehydrierte Struktur besitzt lediglich 6er-Ring Vernetzungen. Die Vernetzungsringe sind durch schwarze, gestrichelte Linien verdeutlicht.

Die Kristallstruktur von hydriertem $\text{LiZnPO}_4^{\text{tetra}} \cdot \text{H}_2\text{O}$ sowie von wasserfreiem $\text{LiZnPO}_4^{\text{tetra}}$ ist schematisch in Abb. 4.2 dargestellt. Beide Strukturen sind aus einem Netzwerk sich abwechselnder PO_4 - und ZnO_4 -Tetraeder aufgebaut, welche jeweils eine Ecke miteinander teilen. Die

Raumgruppe der hydrierten Phase ist $Pna2_1$, die der dehydrierten $Pn2_1a$ (δ_1 LiZnPO_4 [220]). Während $\text{LiZnPO}_4^{\text{tetra}} \cdot \text{H}_2\text{O}$ sowohl durch Ketten aus vier Tetraedern (4er-Ring in (01-1)-Ebene), 6er-Ring ((-130)-Ebene) als auch 8er-Ring ((001)-Ebene) Ketten aufgebaut ist, finden sich in $\text{LiZnPO}_4^{\text{tetra}}$ lediglich 6er-Ring Vernetzungen. Die Dehydrierungsumwandlung bedeutet daher nicht nur die Entfernung der in den 8er-Ring Ketten eingelagerten Wassermoleküle, sondern auch eine grundsätzliche topologische Umformung der Struktur, welche unter Aufbrechen der vorhandenen P-O und Zn-O Bindungen geschieht. Durch die Umwandlung verringert sich das Zellvolumen um etwa 22 %, wobei entlang der c-Achse die geringste Änderung erfolgt. Die Zn-reichen Phasen $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zn}_x\text{PO}_4^{\text{tetra}}$ mit $x = 0.95$ und 1 wurden daher wie angezeigt in zwei Schritten erzeugt, wohingegen die Co-reichen Verbindungen mit $x = 0$ und 0.05, wie bei der Synthese von $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ in Abschnitt 3.2, direkt nach der mikrowellengestützten Hydrothermalsynthese vorliegen.

Die Co-reichen Phasen wurden zusätzlich durch einen Hochtemperaturschritt bei 700 °C in die olivin-artige Struktur umgewandelt und anschließend charakterisiert. Ein entsprechendes Verfahren für die Zn-reichen Phasen existiert, wie bereits erwähnt, nicht.

4.2.1 SYNTHESE, MORPHOLOGIE UND CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG

Alle Materialien wurden entsprechend dem in Abschnitt 4.1 angegebenen Verfahren mittels mikrowellengestützter Hydrothermalsynthese bei 220 °C hergestellt. Dabei wurden Zinkanteile von $x = 0, 0.05, 0.95$ und 1 gewählt. Die XRD-Beugungsmuster der Zn-reichen, hydrierten Phasen $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zn}_x\text{PO}_4^{\text{tetra}}$ mit $x = 0.95$ und 1 sind im Anhang (Abb. A.4 in A.3) gezeigt. Alle Beugungsmaxima können der orthorombischen $Pna2_1$ -Symmetrie von $\text{LiZnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [218] zugeordnet werden. Hinweise auf Fremdphasen finden sich nicht.

Die Proben wurden danach thermisch dehydriert. Die resultierenden Beugungsmuster der wasserfreien Materialien sowie der unbehandelten, Co-reichen Verbindungen $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zn}_x\text{PO}_4^{\text{tetra}}$ mit $x = 0, 0.05$ sind in Abb. 4.3 dargestellt. Alle Materialien zeigen die tetraedrische $Pn2_1a$ -Symmetrie, wobei für $\text{LiZnPO}_4^{\text{tetra}}$ zusätzliche Beugungsmaxima erkennbar sind, welche keiner bekannten Phase zugeordnet werden können. Da in der hydrierten Form kein entsprechender Strukturanteil vorhanden ist, könnte diese Fremdphase entweder als Nebenprodukt einer unvollständigen Phasenumwandlung entstanden oder unter der vorgenommenen Temperatureinwirkung aus zuvor amorphen und damit in den Röntgendiffraktogrammen nicht sichtbaren Anteilen kristallisiert sein. Die Ursache der Abwesenheit entsprechender Reflexe in dem mit 5 % Co dotierten Material lässt sich damit nicht erschließen.

Abb. 4.4 zeigt die Beugungsmuster von $\text{LiCoPO}_4^{\text{o}}$ und $\text{LiCo}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4^{\text{o}}$ nach erfolgter struktureller Phasenumwandlung bei 700 °C. Die Positionen der Beugungsmaxima entsprechen der olivin-artigen $Pnma$ -Symmetrie. [221] Es sind keine Anzeichen für Fremdphasen zu erkennen.

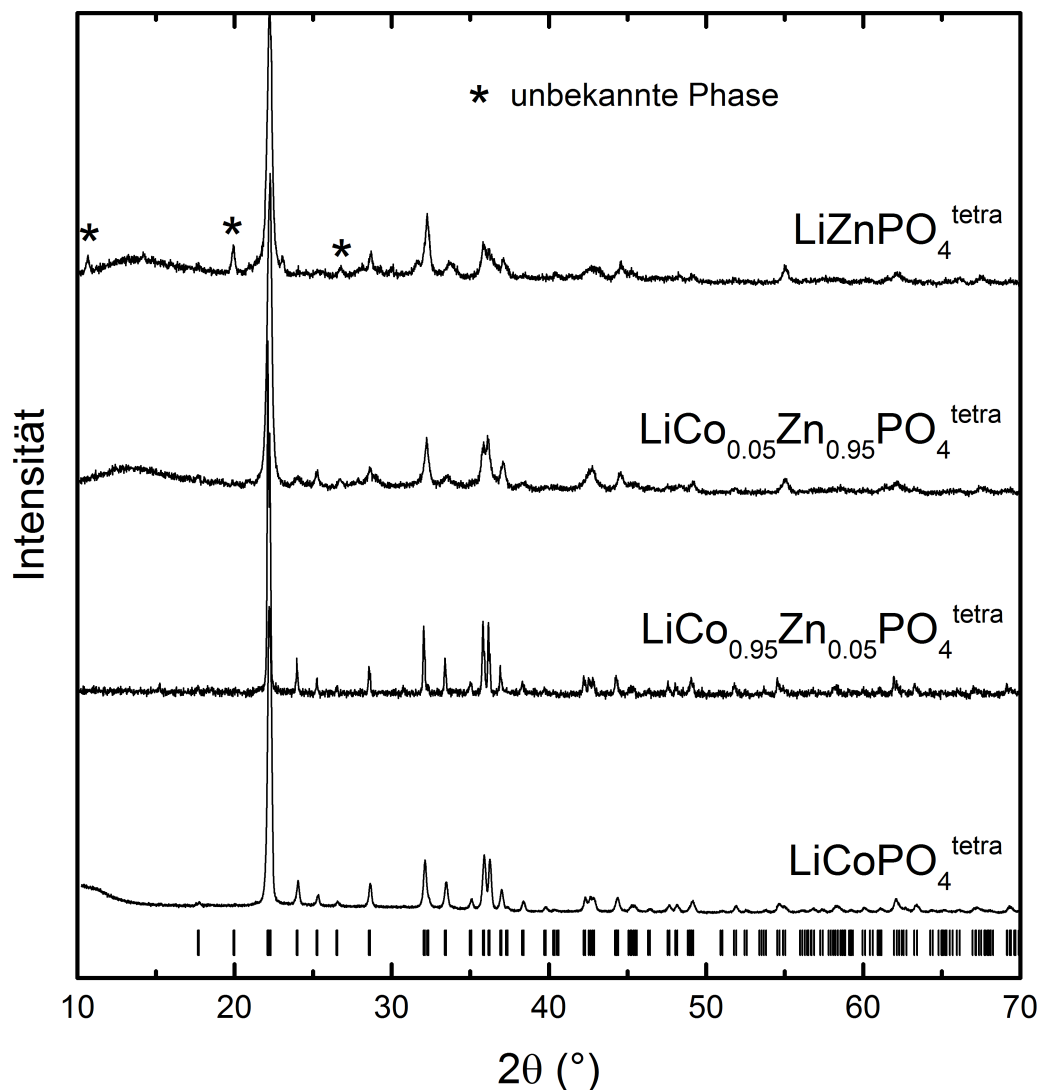


Abbildung 4.3.: XRD-Beugungsmuster der tetraedrischen $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zn}_x\text{PO}_4^{\text{tetra}}$ Verbindungen mit $x = 0, 0.05, 0.95$ und 1 und Bragg-Positionen der $Pn21a$ -Symmetrie.

Die Morphologie aller wasserfreien Materialien wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht (siehe Abb. 4.5). Die Co-reichen Verbindungen weisen dabei die für $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ typische Form oktaederähnlicher Kristalle mit μm -Abmessungen auf. Im Unterschied zu reinem $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ ist für $\text{LiCo}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4^{\text{tetra}}$ eine Tendenz zur Verkleinerung der Polyeder zu erkennen.

Die Zn-reichen Materialien weisen eine davon grundsätzlich verschiedene Wachstumsform auf. Die Proben bestehen aus stabförmigen Polyedern mit einer Länge zwischen 5 und $20 \mu\text{m}$, welche eine Grundfläche von etwa $1 \mu\text{m}^2$ besitzen. Die Partikel in $\text{LiCo}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{PO}_4^{\text{tetra}}$ sind im Vergleich zu reinem $\text{LiZnPO}_4^{\text{tetra}}$ kleiner und weisen eine Tendenz zur Verballung auf.

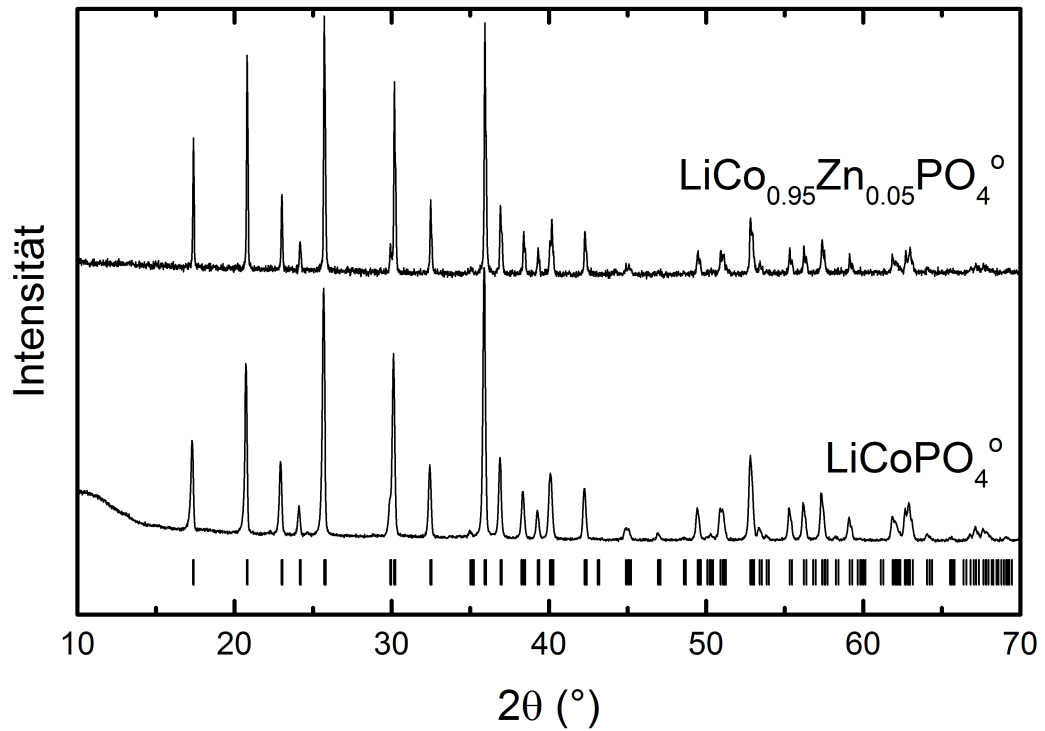


Abbildung 4.4.: XRD-Beugungsmuster der Co-reichen, olivin-artigen $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zn}_x\text{PO}_4$ Verbindungen mit $x = 0, 0.05$ und Bragg-Positionen der $Pnma$ -Symmetrie.

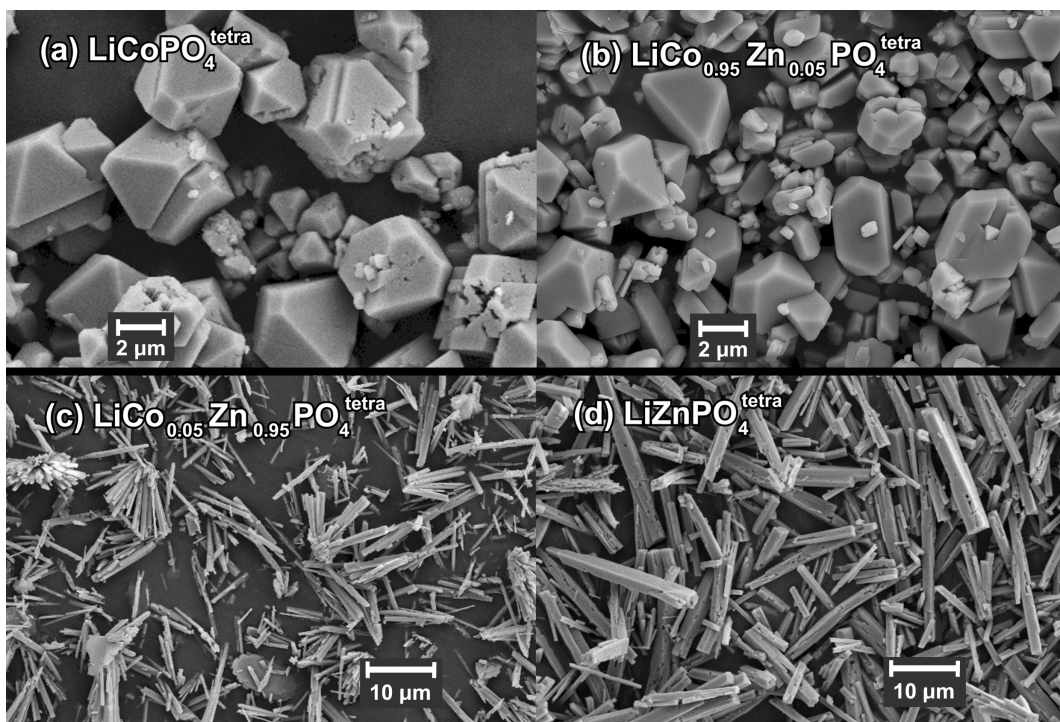


Abbildung 4.5.: REM-Aufnahmen von tetraedrischem $\text{LiCo}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4^{\text{tetra}}$ mit $x = 0, 0.05, 0.95, 1$. Die Co-reichen Materialien (a), (b) besitzen die für $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ charakteristische oktaedrische Form. Die Zn-reichen Materialien (c), (d) weisen eine stabförmige Morphologie auf.

Die Elementverteilung und Zusammensetzung der Materialien wurde mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht. Das dabei gemessene mittlere Zusammensetzungsverhältnis $x_{EDX} = Zn/(Co + Zn)$ entspricht etwa dem Verhältnis in der Syntheseeinwaage ($x_{nom} = 0.05, x_{EDX} = 0.048(3); x_{nom} = 0.95, x_{EDX} = 0.954(5)$).

Um auf die Elementverteilung innerhalb der Partikel rückschließen zu können, wurden zusätzliche Verteilungskarten (*mapping*) angefertigt, welche in Abb. 4.6 (b) und (d) abgebildet sind. Die Intensität der Zn entsprechenden charakteristischen Röntgenlinien wird dabei durch den Grünton, die der Co entsprechenden Linien durch den Rotton dargestellt, wobei zur besseren Erkennbarkeit die Farbintensität des jeweils nur zu 5% vorliegenden Elements um den Faktor vier verstärkt wurde. Um Einflüsse des umgebenden Probenträgers möglichst gering zu halten, wurden für diese Messung dicht gepresste Pulver verwendet (siehe Abb. 4.6 (a) und (c)).

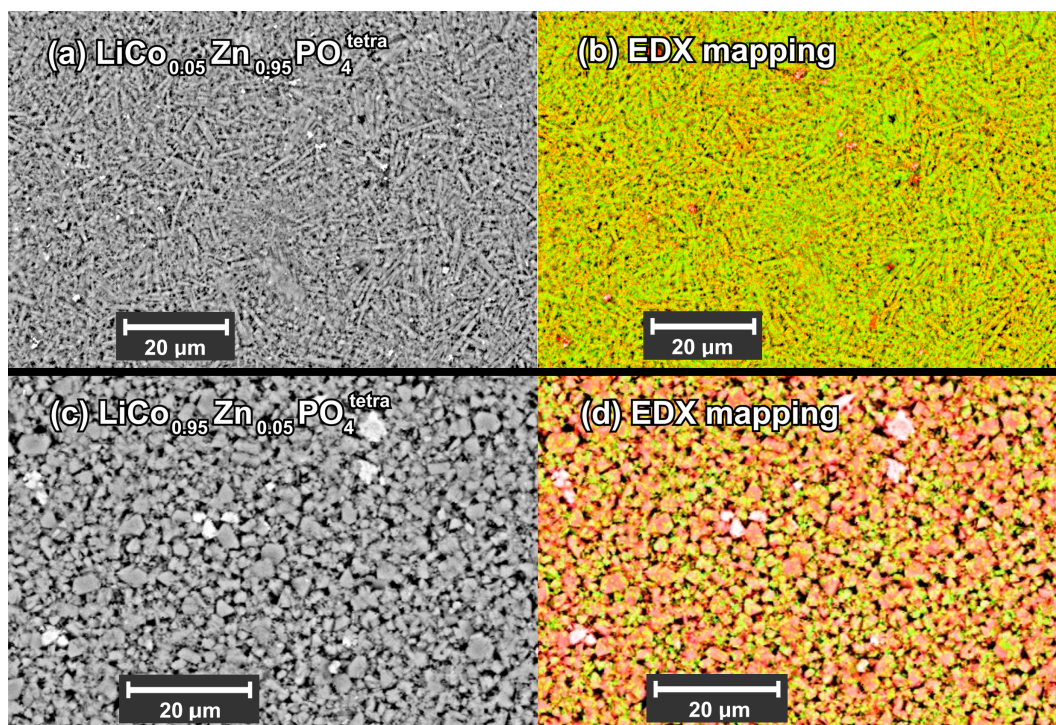


Abbildung 4.6.: REM-Aufnahmen von $\text{LiCo}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{PO}_4^{\text{tetra}}$ (a) und $\text{LiCo}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4^{\text{tetra}}$ (c) sowie EDX-mapping der Bereiche (b),(c). Die Zn-Intensität ist durch den Grünton, die Co-Intensität durch den Rotton dargestellt.

Beide untersuchten Dotierungen zeigen über die erkennbaren Mikrostrukturen hinweg eine homogene Elementverteilung. In beiden Materialien sind darüber hinaus vereinzelte Bereiche mit Cobaltanreicherung, jedoch mit Phosphordefizit (nicht gezeigt) zu erkennen. Möglicherweise handelt es sich um eine amorphe, in den XRD-Messungen nicht erkennbare Verunreinigung. Die Ergebnisse der EDX-Messungen und die mittels XRD-Analyse bestätigte kristalline Einphasigkeit der Co-haltigen Materialien zeigen die erfolgreiche Dotierung der Verbindung $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zn}_x\text{PO}_4^{\text{tetra}}$ mit $x = 0.05$ und 0.95 sowie $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zn}_x\text{PO}_4^{\text{o}}$ mit $x = 0.05$. Auf Grund der strukturellen Ähnlichkeit der tetraedrischen Endglieder und der nahezu identischen Ionenradien

der Übergangsmetalle sind innerhalb der Fehler der XRD-Analysen keine Unterschiede in den Gitterkonstanten der dotierten Materialien weder zu erwarten noch zu beobachten. Auf eine detaillierte Rietveld-Verfeinerung wurde daher verzichtet.

4.2.2 ELEKTROCHEMISCHE EIGENSCHAFTEN

Die elektrochemischen Eigenschaften von $\text{LiCo}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4^{\text{tetra}}$ und $\text{LiCo}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4^{\circ}$ mit tetraedrischer und olivin-artiger Struktur wurden mittels zyklischer Voltammetrie und galvanostatischer Zyklisierung im Potentialbereich zwischen 3.5 und 5.25 V untersucht. Die Voltammetriemessungen sind in Abb. 4.7 im Vergleich zu den jeweiligen Endgliedern $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ und LiCoPO_4° für den ersten Zyklus gezeigt. Die tetraedrischen Materialien (siehe Abb. 4.7 (a)) weisen eine ähnliche Form der Oxidations- und Reduktionsmaxima auf. $\text{LiCo}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4^{\text{tetra}}$ zeigt jedoch eine insgesamt verringerte Aktivität (vgl. auch Ref. [45]).

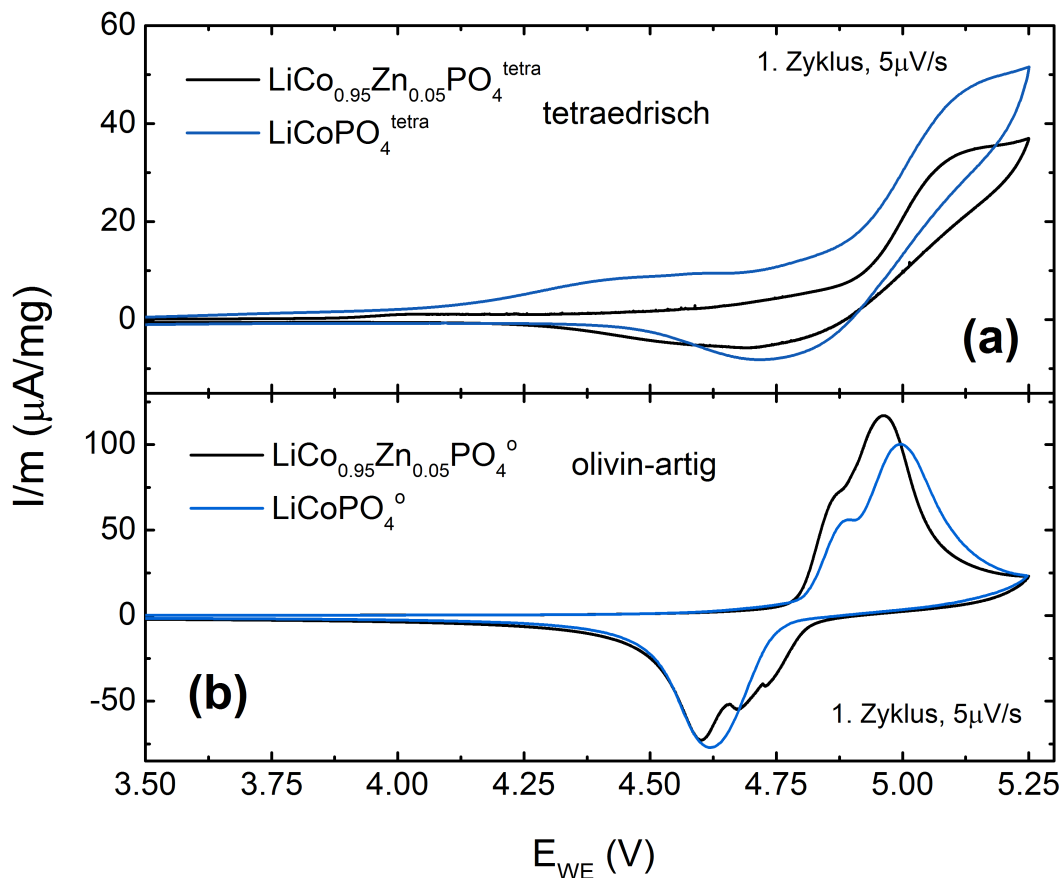


Abbildung 4.7.: Zyklische Voltammogramme der tetraedrischen (a) und olivin-artigen Materialien (b) $\text{LiCo}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4$. Die Dotierung der olivin-artigen Struktur führt zur Verringerung der Potentialdifferenz des $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ -Redoxpaares.

Anders verhält es sich für das in die olivin-artige Struktur umgewandelte $\text{LiCo}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4^{\circ}$ (siehe Abb. 4.7 (b)). Während im Oxidationsbereich oberhalb von 4.8 V der für LiCoPO_4° typische zweistufige Deinterkalationsprozess erkennbar ist, spaltet auch der folgende Redukti-

onspeak während der negativen Spannungsflanke auf. Dieses Verhalten wird nur in wenigen Fällen für den Interkalationsprozess beschrieben (siehe Abschnitt 3.2). Im Vergleich zu reinem LiCoPO_4 sind die Strommaxima insgesamt stärker und schärfer ausgeprägt [128]. Zudem ist das mittlere Oxidationspotential zu niedrigeren, bzw. das Reduktionspotential zu höheren Spannungen verschoben. Dies zeigt eine verbesserte De-/Interkalationskinetik an.

Die Zyklenstabilität unter galvanostatischer Last entsprechend einem Strom $C/10$ ist in Abb. 4.8 dargestellt. Hierbei wurden zu Vergleichszwecken die Ergebnisse zweier LiCoPO_4 Proben mit unterschiedlicher Morphologie aus Abschnitt 3.2, sowie entsprechende REM-Aufnahmen der Materialien eingefügt. Die Entladekapazität von $\text{LiCo}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4$ beträgt 94 mAh/g im ersten Zyklus, was etwa 57% der theoretischen Kapazität entspricht. Über die aufgenommenen 20 Zyklen hinweg tritt dabei ein starker Kapazitätsverlust auf, welcher Resultat der LiCoPO_4 / Elektrolyt Instabilität ist [128].

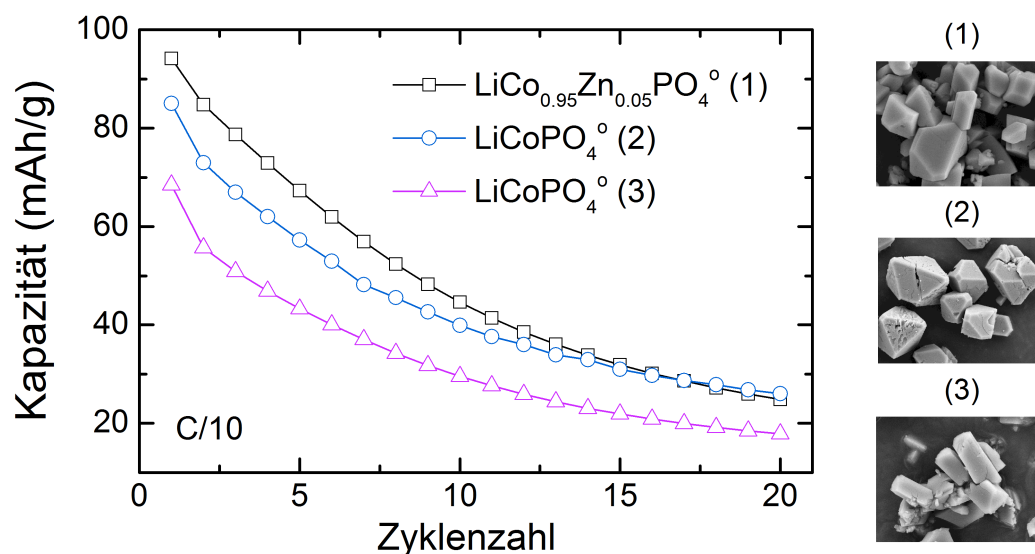


Abbildung 4.8.: GCPL-Zyklenstabilität von $\text{LiCo}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4$ (1) im Vergleich zu undotierten LiCoPO_4 Materialien (2), (3) und entsprechende REM-Aufnahmen (rechts). $\text{LiCo}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4$ weist eine erhöhte Entladekapazität auf.

Im Vergleich zu den beiden undotierten LiCoPO_4 Materialien wird beinahe während des gesamten Messverlaufs eine höhere Entladekapazität erreicht. Wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, ist neben den *bulk*-Eigenschaften eines Materials insbesondere dessen Kristallgröße und -morphologie für das elektrochemische Verhalten entscheidend. Die zum Vergleich mit dem Zn-dotierten Material herangezogenen undotierten Proben weisen hierbei grundsätzlich die gleiche oktaederähnliche Kristallgrundform auf, wobei $\text{LiCo}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4$ hinsichtlich der Partikelgröße als Mischung der beiden undotierten LiCoPO_4 Proben beschrieben werden könnte. Die erhöhte Kapazität gegenüber beiden Vergleichsmaterialien kann daher als Resultat der Zn-Dotierung aufgefasst werden.

Wie einleitend diskutiert finden sich in der Literatur zahlreiche Beispiele für den positiven Einfluss einer Zn-Dotierung auf die Stabilität von Elektrodenmaterialien. Häufig wird damit einhergehend auch von einer Erhöhung des Diffusionskoeffizienten der Li-Ionen [202, 205] oder der Gesamtleitfähigkeit [199, 207] berichtet. Während die Zyklenfestigkeit in den hier gezeigten Messungen durch die Zn-Dotierung nicht verbessert werden konnte und damit ein klarer Einfluss auf die Stabilität nicht gegeben ist, lassen die erhöhte Entladekapazität und die steileren Redoxmaxima der CV-Messung von LiCoPO_4 in der Tat auf eine verbesserte Interkalationskinetik und erhöhte Leitfähigkeit schließen.

Wie in Abschnitt 3.4 beschrieben scheint für das elektrochemische Verhalten der tetraedrischen $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ Phase neben der Leitfähigkeit in erster Linie die strukturelle Stabilität während der Li-Deinterkalation entscheidend zu sein, wobei der reversible Kapazitätsanteil möglicherweise mit einem Lithium Ein-/Ausbau in den amorphen Phasenanteil assoziiert ist. Von einer strukturellen Stabilisierung durch die Zn-Dotierung sind daher nicht notwendigerweise positive Effekte zu erwarten. Die verringerte Aktivität in den hier gezeigten Messungen könnte gerade Resultat einer höheren Stabilität und einer dadurch gehemmten Deinterkalation, bzw. strukturellen Amorphisierung sein.

4.2.3 MAGNETISCHE EIGENSCHAFTEN

Die Zn^{2+} -Ionen in den $\text{Li}(\text{Co,Zn})\text{PO}_4$ Verbindungen besitzen die Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^{10}$ und damit komplett gefüllte d-Orbitale. Die Zinkdotierung der tetraedrischen und olivin-artigen Strukturen bedeutet daher aus magnetischer Sicht eine Verdünnung der Spinsysteme mit diamagnetischen Zentren. Die Messung der Suszeptibilität, bzw. Magnetisierung stellt somit ein direktes Maß für den Anteil der magnetischen Co^{2+} -Ionen dar. Zudem kann der Verdünnungseinfluss auf die magnetische Wechselwirkung der Ionen bestimmt werden.

Die undotierte LiZnPO_4 Verbindung zeigt im untersuchten Temperaturbereich zwischen 5 und 250 K eine rein diamagnetische Suszeptibilität von $\chi_0 = -3.1(2) \cdot 10^{-4} \text{ ergG}^{-2} \text{ mol}^{-1}$. Die Daten sind nicht gezeigt.

Abb. 4.9 zeigt die Temperatur- und Feldabhängigkeit der Magnetisierungsmessung von $\text{LiCo}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{PO}_4^{\text{tetra}}$. Die statische Suszeptibilität χ_{mol} in Abb. 4.9 (a) weist dabei einen zu tiefen Temperaturen ansteigenden Verlauf ohne sichtbares Maximum auf. Im Temperaturbereich zwischen 200 und 350 K wurden die Daten mit einer Curie-Weiss-Funktion (siehe Gl. 2.18 in Abschnitt 2.2.2) angenähert. Die Curie-Weiss-Konstante von $C_m = 0.135(5) \text{ ergKG}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ entspricht einer Co^{2+} -Konzentration von 0.056(2) Ionen pro Formeleinheit, wobei angenommen wurde, dass der g-Faktor dem des reinen $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ ($g = 2.27$) entspricht.

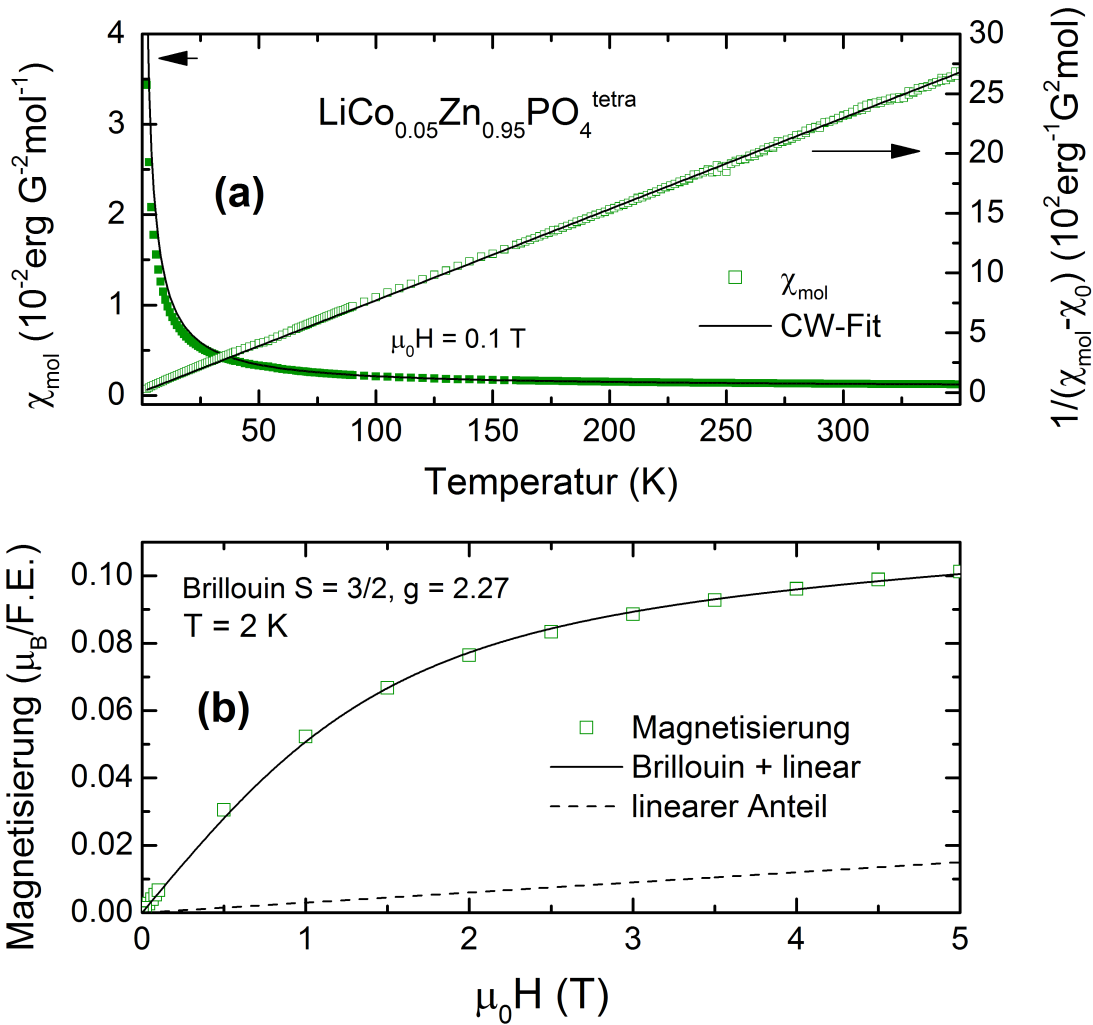


Abbildung 4.9.: Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von $\text{LiCo}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{PO}_4^{\text{tetra}}$ (grüne Punkte) und Curie-Weiss Fit (schwarze Linie) (a). Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei 2 K (grüne Punkte) und Fitfunktion (schwarze Linie) (b). Der Anteil paramagnetischer Co^{2+} -Ionen bei 2 K beträgt etwa 50%.

Die Weiss-Temperatur θ ist ungefähr 0. Die Fitparameter sind in Tab. 4.1 aufgelistet.

Die Magnetfeldabhängigkeit der Magnetisierung bei 2 K in Abb. 4.9 (b) wurde durch die Summe einer Brillouin-Funktion und einer konstanten Suszeptibilität (siehe Gl. 3.3 in Abschnitt 3.4) angenähert, wobei auch hier der g-Faktor von 2.27 angenommen wurde. Die Funktion entspricht in guter Übereinstimmung mit den Messdaten einem Anteil von 0.026(1) paramagnetischer Ionen pro Formeleinheit und einer konstanten Suszeptibilität von $3.0(3) \cdot 10^{-3} \mu_B/\text{T}$.

Der lineare Anteil der Magnetisierung könnte darauf hindeuten, dass trotz hoher Verdünnung der Cobaltionen ein Teil der magnetischen Zentren antiferromagnetisch korreliert ist. Die Anpassung der Fit-Funktion lässt darauf schließen, dass etwa die Hälfte der im Material vorhandenen Co^{2+} -Ionen ein freies Moment besitzen.

Auf Grund des Auflösungsvermögens der EDX-Messung im μm -Bereich ist keine Aussage über die Dotierungshomogenität auf der Skala von Atomabständen möglich. Eine hohe Cobaltkonzentration in lokalen Clustern innerhalb der Kristalle, welche eine antiferromagnetische Korrelation zwischen den Momenten zulassen würde, ist daher nicht auszuschließen. Auf Grund des geringen Unterschieds zwischen den Gitterkonstanten der Endglieder $\text{LiZnPO}_4^{\text{tetra}}$ und $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ und der Co-Dotierung von lediglich 5 % sind auch in den XRD-Beugungsmustern keine erkennbaren Effekte auf Grund möglicher unvollständiger Mischung zu erwarten.

Die Größenordnung und Richtung der Wechselwirkung zwischen den Cobaltionen ist für die $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ Struktur bislang nicht untersucht. Auf Grund der dreidimensionalen Anordnung der PO_4 - und CoO_4 -Tetraeder untereinander ist jedoch nur eine geringe Anisotropie zwischen den unterschiedlichen Vernetzungsrichtungen zu erwarten. Ein Cobaltion besitzt damit 12, durch insgesamt vier umgebende PO_4 -Tetraeder abgegrenzte nächste Nachbarpositionen, welche in etwa die selbe Distanz zum Zentralion aufweisen. Unter Annahme einer Besetzungszahl von 0.05 auf den Cobaltpositionen ergibt sich damit auch bei rein statistischer Anordnung eine Wahrscheinlichkeit von etwa 46 %, dass mindestens eine nächste Nachbarposition auch von Cobaltionen besetzt ist. Prinzipiell ist damit auch die Ausbildung von antiferromagnetisch wechselwirkenden Dimeren oder Trimeren möglich.

Tabelle 4.1.: Fit-Parameter und Néel-Temperaturen aus den $\chi_{\text{mol}}(T)$ Messungen.

Dotierung	$\text{LiCo}_{1-x}\text{Zn}_x\text{PO}_4^{\text{tetra}}$				$\text{LiCo}_{1-x}\text{Zn}_x\text{PO}_4^{\text{o}}$	
	$x = 1$	$x = 0.95$	$x = 0.05$	$x = 0$	$x = 0.05$	$x = 0$
C_m ($\frac{\text{ergK}}{\text{G}^2\text{mol}}$)	$1.3(2) \cdot 10^{-3}$	0.135(6)	2.32(4)	2.39(3)	3.02(5)	3.22(5)
θ (K)	0	-2(2)	-11(4)	-7(2)	47(5)	50(4)
χ_0 ($\frac{10^{-4}\text{erg}}{\text{G}^2\text{mol}}$)	-3(1)	8(1)	9(2)	4(1)		
T_N (K)	-	-	6.5(5)	7.0(5)	19.5(5)	21.3(5)

Die Temperatur- und Feldabhängigkeit der Magnetisierung von $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ und $\text{LiCo}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4^{\text{tetra}}$ ist in Abb. 4.10 (a) und (b) gezeigt. Die Suszeptibilität weist in beiden Fällen den für $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ typischen Verlauf auf, wobei das Suszeptibilitätsmaximum leicht von 11.0(5) K für $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ auf 10.0(5) K für $\text{LiCo}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4^{\text{tetra}}$ absinkt. Die Suszeptibilitäten beider Verbindungen wurden im Temperaturbereich zwischen 150 und 350 K durch Curie-Weiss-Funktionen angenähert (siehe Tab. 4.1), wobei die sich ergebende Curie-Weiss-Konstante $C_m = 2.32(7) \text{ ergKG}^{-2}\text{mol}^{-1}$ von $\text{LiCo}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4^{\text{tetra}}$ unter Annahme eines g-Faktors von 2.27 einem Anteil von 0.97(2) Co-Ionen pro Formeleinheit entspricht und damit in Übereinstimmung mit den EDX-Ergebnissen liegt.

Die Feldabhängigkeit der Magnetisierung von $\text{LiCo}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4^{\text{tetra}}$ bei 2 K zeigt Abweichungen vom linearen Verlauf ab etwa 2 T, d.h. bei kleineren Feldern als dies für $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ beobachtet wurde. Die Suszeptibilitäten beider Materialien für Felder kleiner 2 T betragen $0.0852(1) \mu_B/\text{T}$ ($\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$) und $0.0751(2) \mu_B/\text{T}$ ($\text{LiCo}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4^{\text{tetra}}$).

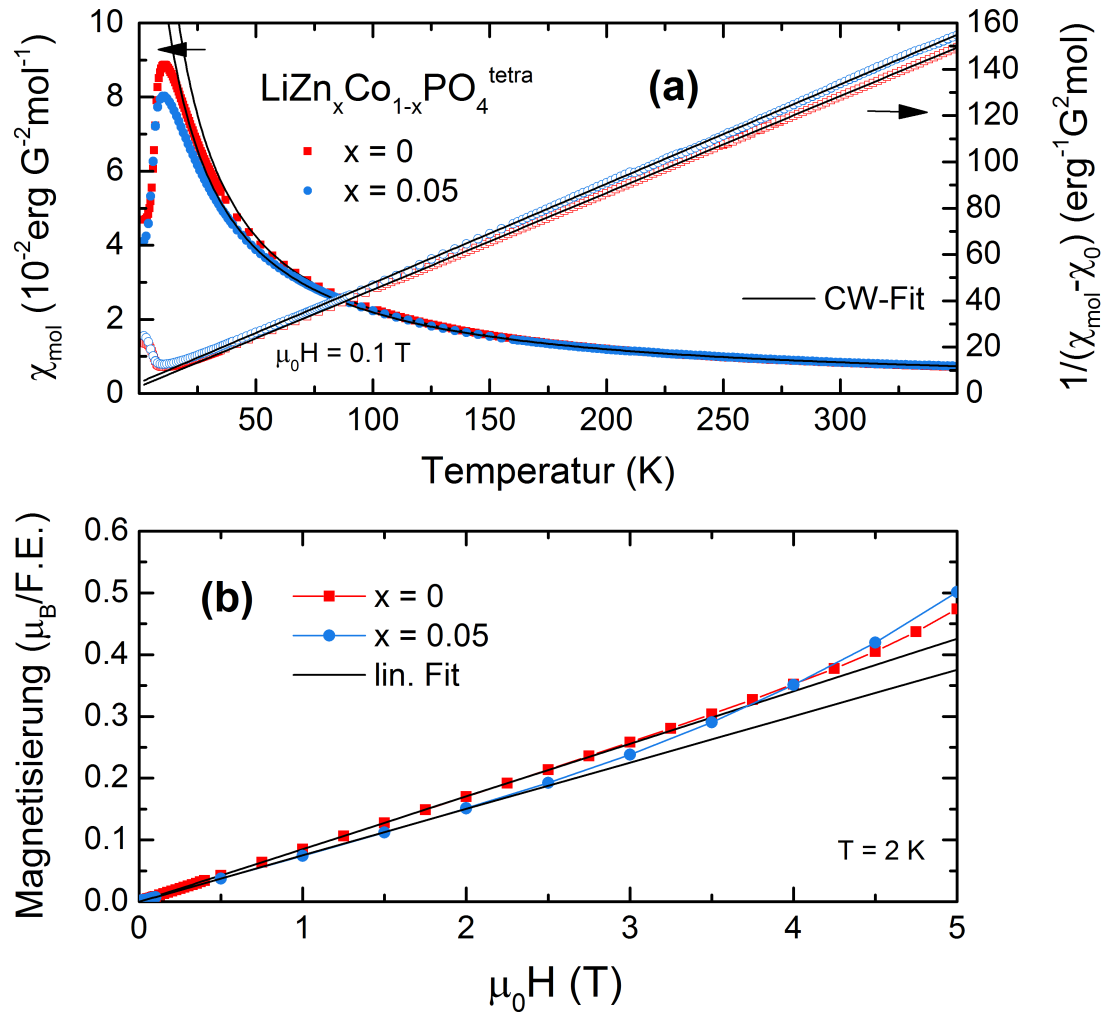


Abbildung 4.10.: Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ und $\text{LiCo}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4^{\text{tetra}}$ (rote/blau Punkte) und Curie-Weiss-Fits (schwarze Linien) (a), sowie Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei 2 K (rote/blau Punkte) und lineare Fit-Funktionen (schwarze Linien) (b). Das Maximum in χ_{mol} des Zn-dotierten Materials ist zu niedrigeren Temperaturen verschoben.

Die Messergebnisse der thermisch in die olivin-artige Struktur umgewandelten Materialien $\text{LiCoPO}_4^{\text{o}}$ und $\text{LiCo}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4^{\text{o}}$ sind in Abb. 4.11 (a) und (b) gezeigt. Der Einfluss der Zn-Dotierung zeigt sich ähnlich wie bei den tetraedrischen Materialien durch ein Absinken des Suszeptibilitätsmaximums von $23.0(5) \text{ K}$ für $\text{LiCoPO}_4^{\text{o}}$ auf $21.0(5) \text{ K}$ für $\text{LiCo}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4^{\text{o}}$ und einer verringerten Curie-Weiss-Konstanten von $C_m = 3.02(9) \text{ ergKG}^{-2}\text{mol}^{-1}$ (Anpassung erfolgte zwischen 200 und 350 K). Im Vergleich zu $C_m = 3.22(5) \text{ ergKG}^{-2}\text{mol}^{-1}$ von $\text{LiCoPO}_4^{\text{o}}$ entspricht dieser Wert einem Co^{2+} -Ionen Anteil von $0.94(2)$ Ionen pro Formeleinheit, in Übereinstimmung mit den EDX-Messungen.

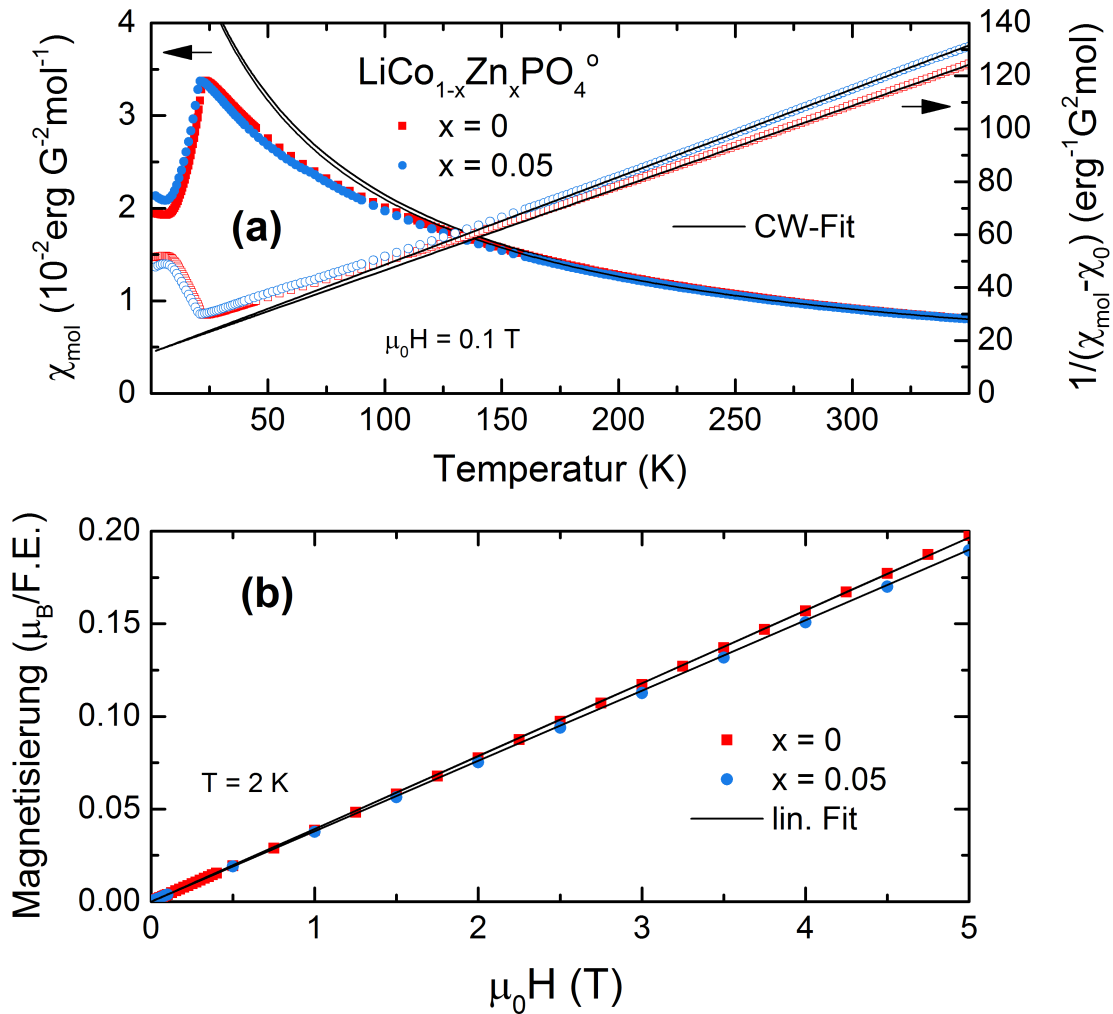


Abbildung 4.11.: Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von LiCoPO_4^o und $\text{LiCo}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4^o$ (rote/blau Punkte) und Curie-Weiss-Fits (schwarze Linien) (a), sowie Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei 2 K (rote/blau Punkte) und lineare Fit-Funktionen (schwarze Linien) (b).

Die Feldabhängigkeit der Magnetisierung bis 5 T beider Materialien zeigt ein rein lineares Verhalten ohne Anzeichen paramagnetischer Momente. Die Suszeptibilität von $\text{LiCo}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4^o$ beträgt $0.0380(4) \mu_B/\text{T}$ und liegt damit etwas unterhalb des Wertes von LiCoPO_4^o von $0.0393(4) \mu_B/\text{T}$. Auch diese Abnahme ist durch die geringere Konzentration der Co^{2+} -Ionen erklärbar.

Die Magnetisierungsergebnisse aller Materialien im paramagnetischen Bereich bei hohen Temperaturen sind in Übereinstimmung mit den EDX-Messungen. Der Einfluss auf die Ordnungstemperatur der Spins kann durch Betrachtung der zur magnetischen spezifischen Wärme proportionalen Größe $\partial(\chi T)/\partial T$ nachvollzogen werden (siehe Abb. 4.12): Die antiferromagnetische Ordnung ist durch ein Maximum gekennzeichnet, welches sich, ähnlich dem Suszeptibilitätsmaximum, durch die Zn-Verdünnung zu tieferen Temperaturen verschiebt

und die Schwächung der effektiven Austauschwechselwirkung anzeigt. [210, 211, 222] Der Verlauf $\partial(\chi T)/\partial T$ der hoch verdünnten $\text{LiCo}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{PO}_4^{\text{tetra}}$ Dotierung zeigt einen Anstieg zu tiefen Temperaturen, ohne bis zum niedrigsten Wert von 2 K ein Maximum aufzuweisen. Auf Grund der niedrigen Cobaltkonzentration in der Struktur ist nicht von der Ausbildung einer langreichweitigen Ordnung auszugehen.

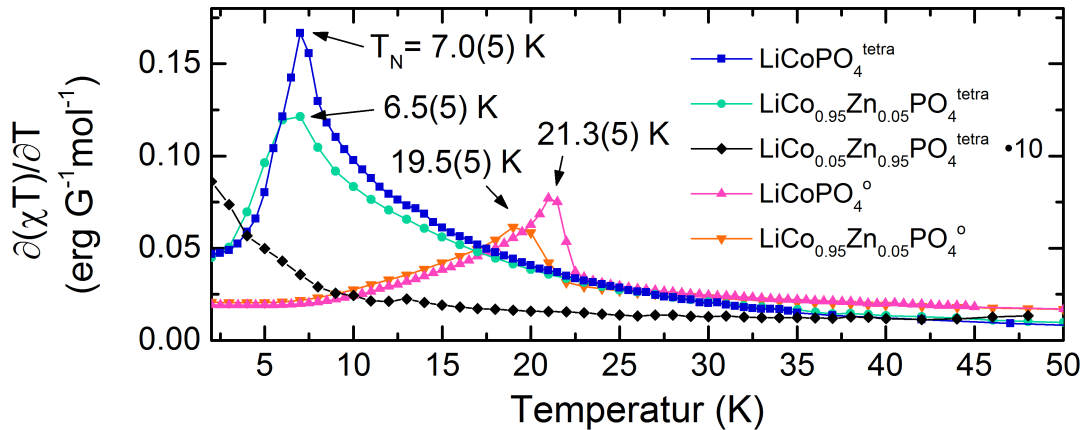


Abbildung 4.12.: Temperaturabhängigkeit der magnetischen spezifischen Wärme $\partial(\chi T)/\partial T$ aller $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zn}_x\text{PO}_4$ Dotierungen. Die Schwächung der Austauschwechselwirkung auf Grund der Zn-Verdünnung bewirkt eine Verschiebung von T_N zu niedrigeren Temperaturen. Für $\text{LiCo}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{PO}_4^{\text{tetra}}$ wird bis 2 K kein Maximum beobachtet.

4.2.4 ZUSAMMENFASSUNG

Tetraedrisches und olivin-artiges $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zn}_x\text{PO}_4$ wurde mittels einer Kombination aus mikro-wellengestützter Hydrothermalsynthese und Hochtemperaturumwandlung hergestellt. Die erfolgreiche Dotierung wurde durch deren Isostruktur zu den jeweiligen Endgliedern in XRD-Messungen und durch Analysen der Zusammensetzung und Elementverteilung mittels EDX-Messungen bestätigt. Die stabförmige Kristallmorphologie der Zn-reichen Materialien unterscheidet sich deutlich von den charakteristisch oktaedrischen μm -Kristallen von $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$.

Olivin-artiges $\text{LiCo}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4^{\text{o}}$ zeigt eine gegenüber dem undotierten Material gesteigerte Interkalationskinetik und erhöhte Entladekapazität und demonstriert damit eine Möglichkeit, die elektrochemischen Eigenschaften von $\text{LiCoPO}_4^{\text{o}}$ zu verbessern.

Die magnetischen Untersuchungen zeigen den Verdünnungseinfluss der diamagnetischen Zn^{2+} -Ionen in der Struktur und die Verschiebung der Néel-Temperatur der Co-reichen Materialien zu tieferen Temperaturen als Folge der Dotierung.

4.3 DOTIERUNGSSTUDIEN AN $\text{LiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4^{\text{tetra}}$

Neben den im vorangegangenen Abschnitt 4.2 diskutierten Dotierungen $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zn}_x\text{PO}_4^{\text{tetra}}$ existieren bislang keine Informationen über mögliche andere, Übergangsmetallverbindungen enthaltende, stabile Strukturen dieses Typs. Auf Grund ihrer Ionengröße in zweifach positiv geladener Valenz stellen dabei besonders die 3d-Elemente Eisen (92 pm) und Kupfer (87 pm) vielversprechende Kandidaten für eine Substitution von Cobalt (88.5 pm) oder Zink (88 pm) dar [217]. Da Zn^{2+} weder Spin-tragend, noch unter elektrochemischen Bedingungen oxidierbar ist, stellt die Zn-Dotierung der $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ Struktur lediglich eine elektrochemisch und magnetisch interessante Verdünnung der Cobaltionen dar. Für Fe^{2+} - und Cu^{2+} -Ionen hingegen sind sowohl Veränderungen der magnetischen Eigenschaften als auch eine dem jeweiligen Redoxpaar M^{2+}/M^{3+} entsprechende elektrochemische Aktivität zu erwarten.

Das Zusammenwirken von Co und Fe in $\text{LiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ Mischkristallen als Lithium-Ionen-Batteriematerial wurde in der Literatur bereits für die olivin-artige Struktur untersucht. Im Vergleich zu reinem LiCoPO_4 konnte dabei eine erhöhte Entladekapazität erreicht werden, die der Aufweitung der Struktur durch die größeren Fe^{2+} -Ionen und damit einer Erweiterung der Li-Diffusionspfade zugeschrieben wurde. [223] Darüber hinaus konnte auch die Zyklenstabilität verbessert werden, da $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Ionen auf den Cobaltplätzen eine geringere Reaktivität gegenüber üblichen Elektrolyten zeigen. [224]

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Dotierungsstudien von Eisen in die tetraedrische $\text{LiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4^{\text{tetra}}$ Struktur dargestellt. Der Einfluss auf die Kristallstruktur und Partikelmorphologie wurde mittels XRD-Messungen und REM-Aufnahmen untersucht. Beide Messungen zeigen eine kontinuierliche Veränderung der Eigenschaften durch die Fe-Substitution. Die Bestimmung der Dotierungsgrade und der Homogenität der erzeugten Mikrokristalle lässt Rückschlüsse auf die Verteilungskoeffizienten für Fe^{2+} und Co^{2+} während der Hydrothermalsynthese zu und bestätigt die prinzipielle Möglichkeit, Eisen in der tetraedrischen Struktur zu koordinieren.

4.3.1 SYNTHESE UND STRUKTUR

Die Synthesen von Fe-dotiertem $\text{LiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4^{\text{tetra}}$ erfolgten analog zu dem im Abschnitt 4.1 beschriebenen Hydrothermalverfahren. Die Synthesen wurden mit einer Einwaage von 5 %, 10 %, 20 %, 30 % und 50 % Eisenanteil an der gesamten Übergangsmetallzugabe, welche bezogen auf die Konzentration in der Eduktlösung stets 0.04 mol/l betrug, durchgeführt. Die Syntheseansätze sind entsprechend diesem Einwaageanteil als *Fe5* bis *Fe50* benannt.

Abb. 4.13 zeigt die Beugungsmuster aller Materialien aus Pulverröntgendiffraktionsmessungen. Zum Vergleich sind entsprechende Ergebnisse von undotiertem $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ beigefügt.

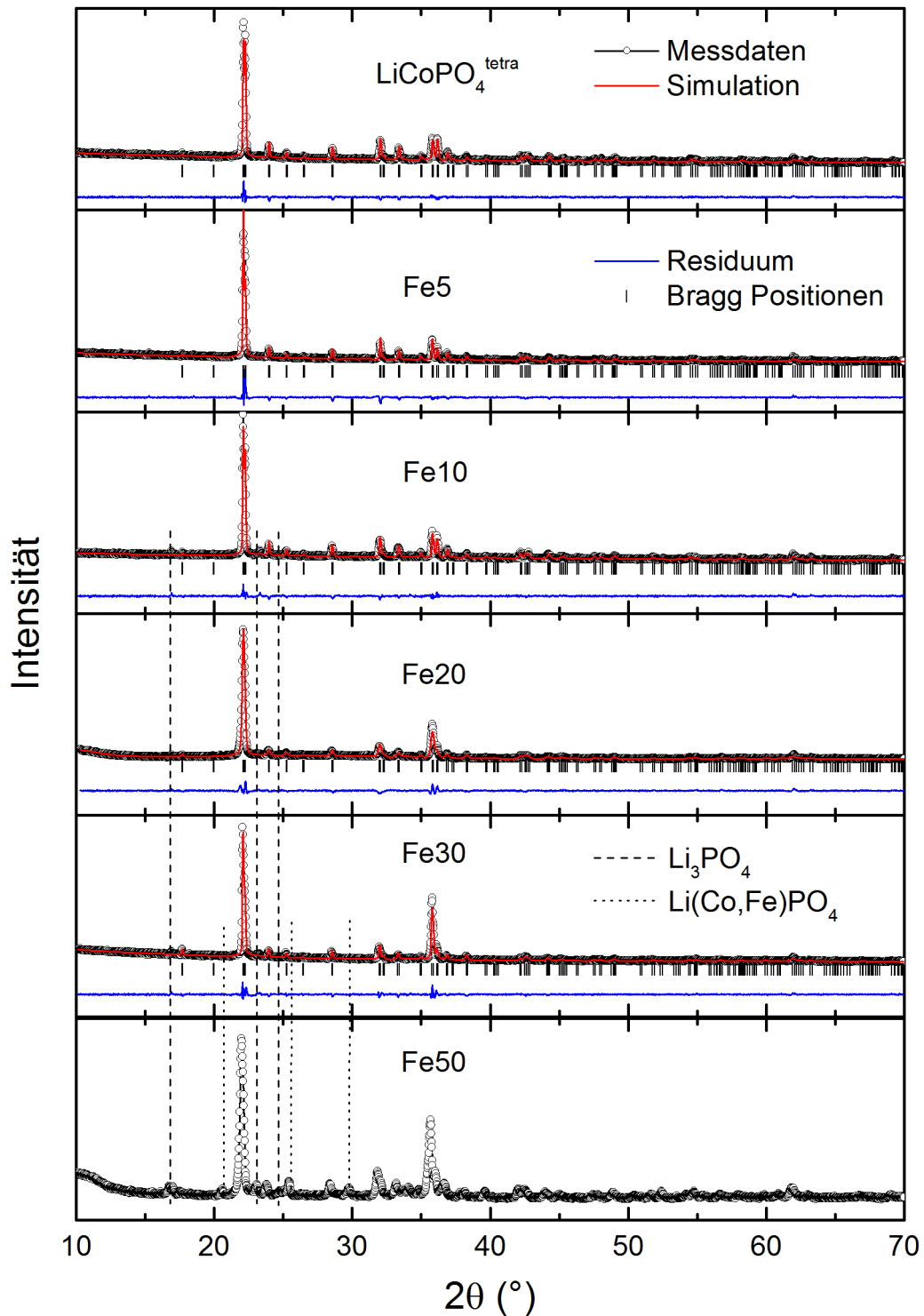


Abbildung 4.13.: XRD-Beugungsmuster (offene Punkte) der mit einer Eiseneinwaage von 0 bis 50 % hergestellten Materialien, simulierte Reflexe (rote Linien), Residuum zwischen Messung und Simulation (blaue Linien) und Bragg-Positionen der tetraedrischen $Pn2_1a$ -Symmetrie (schwarze Striche). Die Reflexpositionen der Li_3PO_4 Phase und der olivin-artigen $Pnma$ -Symmetrie sind durch die senkrechten Linien gekennzeichnet.

Die dominierenden Beugungsmaxima aller Materialien können der tetraedrischen $Pn2_1a$ -Struktur von $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ zugewiesen werden, sodass diese als Hauptphase identifiziert werden kann. Zudem finden sich für die Materialien mit einer Eiseneinwaage größer als 10 % Reflexe, die für Li_3PO_4 charakteristisch sind. Die Materialien mit 30 % und 50 % Eiseneinwaage zeigen darüber hinaus Intensitätsmaxima einer olivin-artigen $\text{Li}(\text{Co,Fe})\text{PO}_4$ Phase.

Die Beugungsmuster der Materialien mit einer Eiseneinwaage zwischen 5 und 30 % ($Fe5$ bis $Fe30$) wurden mittels Rietveld-Verfeinerung durch die $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ Struktur simuliert, wobei als Strukturparameter lediglich die Gitterkonstanten, nicht aber die Atompositionen verfeinert wurden. Dieses Verfahren konnte auf Grund des hohen Fremdphasenanteils des mit einer Eiseneinwaage von 50 % hergestellten Materials ($Fe50$) nicht durchgeführt werden. Die Ergebnisse der Verfeinerung sowie deren Gütefaktoren sind im Anhang (A.4) aufgeführt. Abb. 4.14 zeigt den Verlauf der Gitterkonstanten in Abhängigkeit der mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie gemessenen chemischen Zusammensetzung (siehe Abschnitt 4.3.2). Die Gitterparameter nehmen in allen drei Raumrichtungen mit steigendem Eisengehalt der Materialien zu. Dieser Verlauf kann durch den größeren Ionenradius der Fe^{2+} - gegenüber den Co^{2+} -Ionen erklärt werden.

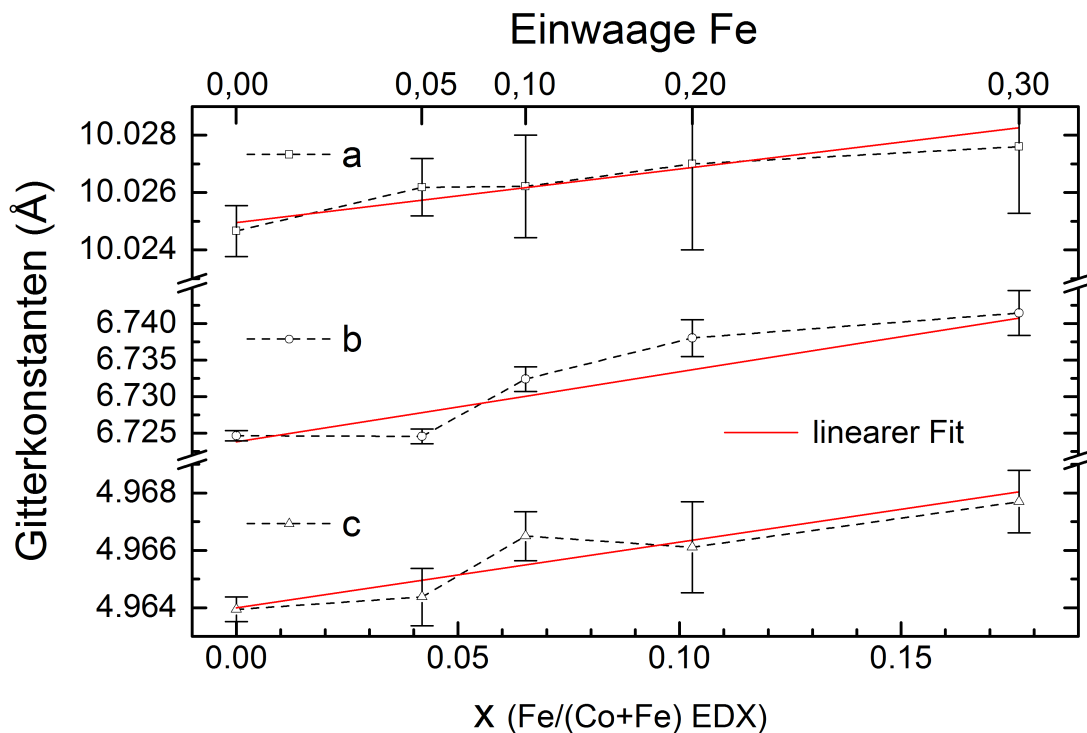


Abbildung 4.14.: Dotierungsabhängigkeit der Gitterkonstanten von $\text{LiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4^{\text{tetra}}$.

Die Verfeinerungsergebnisse der Gitterkonstanten hängen stark von dem Winkelversatz der Probe ab, welcher aus dem händischen Einbau des Probenträgers in das Diffraktometer resultiert. Da in diesen Messungen kein interner Referenzstandard verwendet wurde, wurde der Winkelversatz als freier Parameter mit angepasst. Die gezeigten Fehlerbereiche der Gitter-

konstanten wurden daher aus der Ergebnisdifferenz mit und ohne verfeinertem Winkelversatz abgeschätzt. Der Fehler der Elementzusammensetzung auf der Abszisse kann weniger klar quantifiziert werden (siehe Abschnitt 4.3.2) und befindet sich im Bereich von wenigen %-Fe. Der Verlauf der Gitterkonstanten wurde durch lineare Fits angenähert. Die Längenänderungen pro substituiertem %-Fe ergeben sich zu: 0.018(5) Å in a-, 0.10(3) Å in b- und 0.023(5) Å in c-Richtung. Die Werte sind ähnlich wie es für eine entsprechende Substitution in der olivin-artigen Struktur beobachtet wird (0.13 Å in a-, 0.09 Å in b- und -0.005 Å in c-Richtung) [225]. Die Ursache für die anisotrope Gitterausdehnung im Fall der olivin-artigen Struktur besteht in der intrinsischen Anisotropie des Kristallgitters. Unter den sich abwechselnden MO_6 - und PO_4 -Polyedern teilen jeweils zwei gegenüberliegende Ecken eines MO_6 -Oktaeders diese Ecke mit nur einem PO_4 -Tetraeder, nicht jedoch mit einem weiteren MO_6 -Oktaeder. Dadurch entstehen eine lange (in der (a,c)-Ebene liegende) und zwei kürzere Oktaederachsen. Der größere Radius des Fe^{2+} -Ions wird durch eine noch stärkere Verzerrung des MO_6 -Oktaeders kompensiert. Diese ist so stark, dass sich die kurzen Fe-O Bindungslängen gegenüber Co-O sogar verkürzen und die langen M-O Bindungen überproportional verlängern. Entlang der c-Achse finden sich lediglich Bindungsketten über die beiden kurzen Oktaederachsen, wodurch die Größenänderung der Gitterkonstanten trotz steigendem Ionenradius leicht negativ ist.

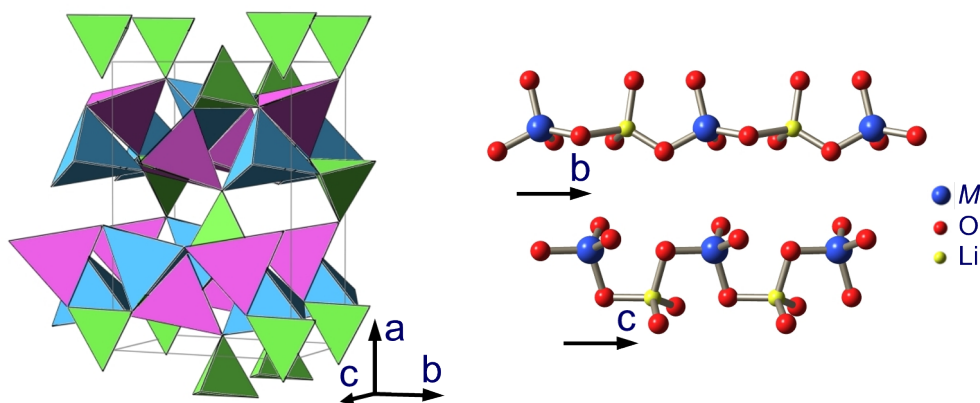


Abbildung 4.15.: Schematische 3D-Darstellung der $LiCoPO_4^{tetra}$ Struktur (links: PO_4 -Tetraeder grün, CoO_4 -Tetraeder blau, LiO_4 -Tetraeder violett). Anordnung der Co-O-Li Bindungsketten entlang der kristallographischen b- und c-Achse (rechts: M- blau, O- rot und Li-Ionen gelb).

Die tetraedrische $LiCoPO_4^{tetra}$ Struktur (siehe Abb. 4.15) ist im Vergleich dazu hinsichtlich der M-O Bindungslängen wesentlich isotroper. Die MO_4 -Tetraederachsen sind lediglich parallel zur a-Achse leicht vergrößert, was die Schichtung der Struktur entlang dieser Richtung wiedergibt, in der sich Lagen aus MO_4 - und LiO_4 - mit Lagen aus PO_4 -Tetraedern abwechseln. Auswirkungen eines größeren Übergangsmetallions sind damit hauptsächlich in der (b,c)-Ebene zu vermuten. Entlang der b-Richtung liegen die MO_4 - und PO_4 -Tetraeder dicht und mit fast identischer Ausrichtung, sodass bei Vergrößerung des MO_4 -Tetraeders wenig

Möglichkeit zur Verkipfung besteht. Es ist somit eine hohe Längenausdehnung zu erwarten. Auf Grund der alternierenden Tetraederausrichtung entlang der *c*-Richtung existieren nur stark abgewinkelte *M*-O-Li-O Bindungsketten. Aus geometrischer Sicht schafft dies mehr Kompensationsmöglichkeiten für sich vergrößernde *M*-O Bindungen, welche jedoch gleichzeitig die Li-*M*-Abstände und damit die Coulomb-Abstoßung zwischen den Kationen nicht verändern. Auf Grund des geringen maximalen Eisenanteils dieser Versuchsreihe und fehlender Daten eines möglichen Endgliedes $\text{LiFePO}_4^{\text{tetra}}$ können an dieser Stelle lediglich die Tendenzen der Gitterveränderung diskutiert werden. Da neben der $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ Hauptphase weitere Fremdphasen in den Röntgenbeugungsmustern vorhanden waren wurde auf eine Verfeinerung der Atompositionen verzichtet.

4.3.2 MORPHOLOGIE UND CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG

Die Morphologie und die chemische Zusammensetzung der Partikel wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie und EDX untersucht. Die Änderung der Partikelform bei steigendem Eisengehalt ist in Abb. 4.16 gezeigt. Ausgehend von den typischen oktaedrischen Kristallen (vergleiche Abschnitt 3.2) des reinen $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$, welche Abmessungen im Bereich zwischen $3\ \mu\text{m}$ und $6\ \mu\text{m}$ besitzen (siehe Abb. 4.16 (a)), findet bei einer Eiseneinwaage von 5 % bis 10 % zunächst eine Aufräuhung der zuvor verhältnismäßig glatten Partikeloberfläche statt (siehe Abb. 4.16 (b) und 8c)). Die oktaedrische Grundform bleibt unverändert. Bei einem Eiseneduktanteil von 20 % und mehr ist bei einem Teil der Partikel das Aufbrechen der Oktaederoberfläche zu erkennen. Dabei erscheint diese durch regelmäßige Kristalle mit sub- μm -Abmessungen bewachsen. Die oktaedrische Grundform geht bei einer Eiseneinwaage von 30 % verloren (siehe Abb. 4.16 (e)). Die Morphologie wird durch die agglomerierten sub- μm -Partikel dominiert. Nur noch in einzelnen Fällen ist ein ausgedehnter Kern erkennbar, welcher an die charakteristische Form der $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ Partikel erinnert. Für eine Eiseneinwaage von 50 % sind lediglich Agglomerate erkennbar, die eine regelmäßige Anordnung der Primärpartikel aufweisen. Oktaedrische μm -Kristalle treten nicht mehr auf.

Die Materialzusammensetzungen wurden mit jeweils drei Flächen-EDX-Messungen bestimmt. Die Flächenmessungen über mehrere $100\ \mu\text{m}^2$ stellen an sich bereits eine Mittelung der Elementverteilung dar, was zu einer niedrigen Standardabweichung der drei Einzelmessungen führt. Es kann aus diesen Messungen daher nicht auf die Verteilung auf mikroskopischer Skala geschlossen werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.2 nach Komponenten-% entsprechend der Oxide P_2O_5 , FeO und CoO aufgelistet. Der Anteil an Li_2O wurde in der Analyse ignoriert.

Es ist erkennbar, dass der Gesamtanteil an Fe gegenüber den anderen Elementen deutlich hinter der Einwaagemenge zurückbleibt. Dies wird von einem Anstieg des Phosphoranteils begleitet.

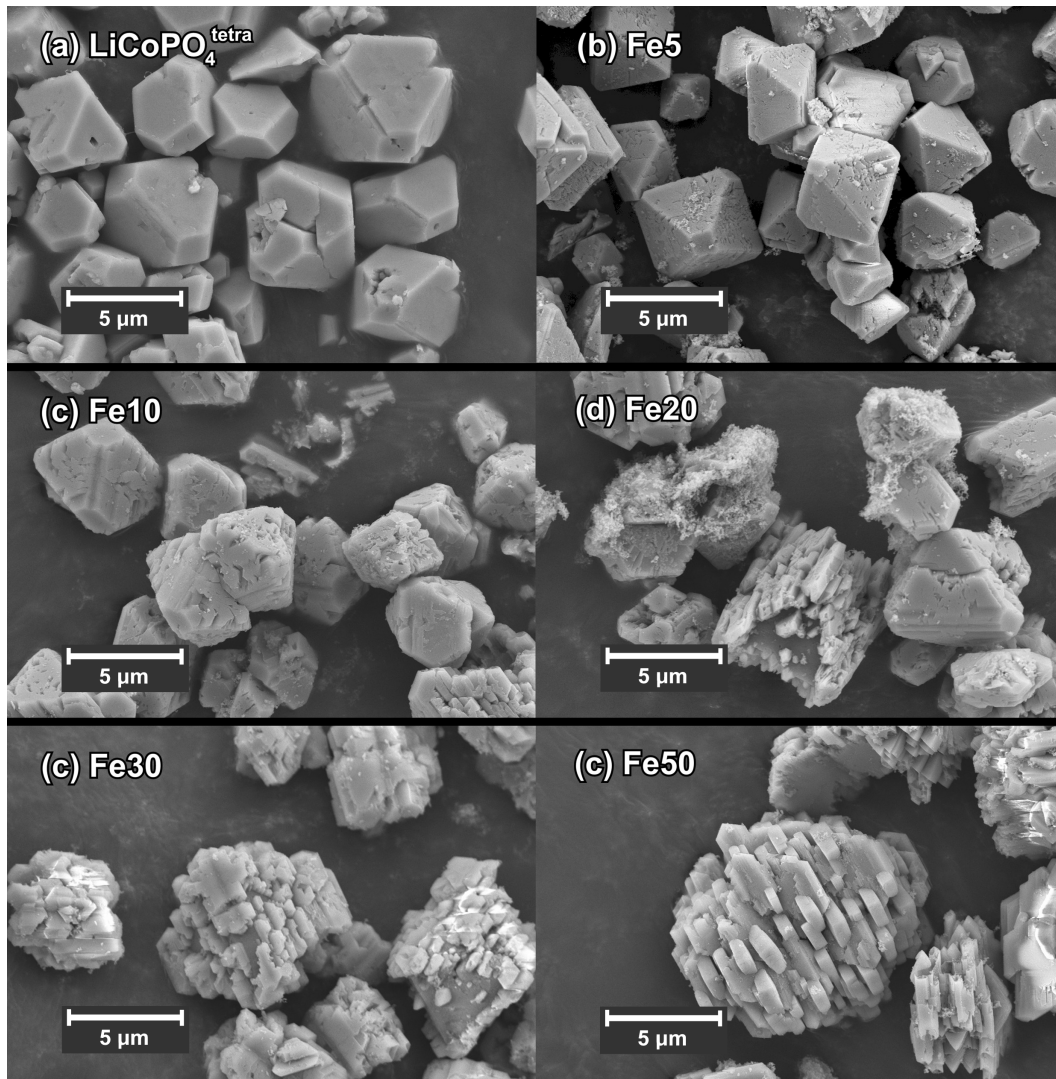


Abbildung 4.16.: REM-Aufnahmen der Fe-dotierten Mikrokrystalle mit Eiseneinwaage zwischen 0 % (a) und 50 % (f). Die Erhöhung des Fe-Anteils führt zu einem kontinuierlichen Aufbrechen der oktaedrischen Partikelform zu Gunsten einer Kern-Schalen-Struktur.

Um auf die Elementverteilung innerhalb der Partikel schließen zu können, wurde eine Verteilungskarte für das mit 50 % Eiseneinwaage hergestellte Material (*Fe50*) angefertigt (siehe Abb. 4.17). Die gemessene Co-Intensität ist dabei in grün, die Fe-Intensität in rot dargestellt. Die Karte zeigt eine inhomogene Eisenverteilung. Dabei erscheint die Fe-Konzentration in den Randbereichen der etwa 10 μm großen Agglomerate am höchsten, während in den Partikelzentren die Intensität der Co-Ionen dominiert. Dies legt einen Zusammenhang zwischen der in den REM-Aufnahmen erkennbaren Partikelstrukturierung aus oktaederähnlichem Kern und agglomerierter Schale und der in den EDX-Messungen beobachteten Verteilung der Fe-Ionen nahe. Auf Grund der Partikelmorphologie und der begrenzten Ortsauflösung des *mapping* kann das absolute $\text{Fe}/(\text{Co}+\text{Fe})$ Verhältnis in Rand und Kern nicht einwandfrei quantifiziert werden. Aus der Auswertung fünf unterschiedlicher Zentral- und Peripherieflächen folgt ein Eisenanteil von etwa $x = 0.5$ für den Rand und $x = 0.15$ bis $x = 0.25$ für den Kern.

Tabelle 4.2.: EDX-Analysen der Fe-dotierten Mikrokristalle.

Fe-Anteil Einwaage	P ₂ O ₅	FeO	CoO	x (Fe/(Co+Fe))
0 (LiCoPO ₄ ^{tetra})	48.6(2)	0	51.4(2)	0
0.05 (<i>Fe5</i>)	48.9(2)	2.1(1)	48.9(1)	0.04
0.1 (<i>Fe10</i>)	49.4(4)	3.2(1)	47.3(4)	0.07
0.2 (<i>Fe20</i>)	49.6(4)	5.0(1)	45.2(3)	0.10
0.3 (<i>Fe30</i>)	50.6(7)	8.3(1)	40.6(7)	0.18
0.5 (<i>Fe50</i>)	51.6(4)	16.6(3)	31.0(5)	0.36

Es sei hierbei angemerkt, dass diese Messmethode keinen Aufschluss über das tatsächliche Elementverhältnis im Volumeninneren bietet. Eine Abrasterung des Partikelzentrums bedeutet eine der Elektronenstrahleindringtiefe entsprechende Mittelung über Randbereich und Kernbereich. Bezogen auf die XRD-Ergebnisse der Strukturverfeinerung bedeutet dies, dass die extrahierten Gitterkonstanten lediglich einen gemittelten Wert eines gewissen Zusammensetzungsbereichs darstellen.

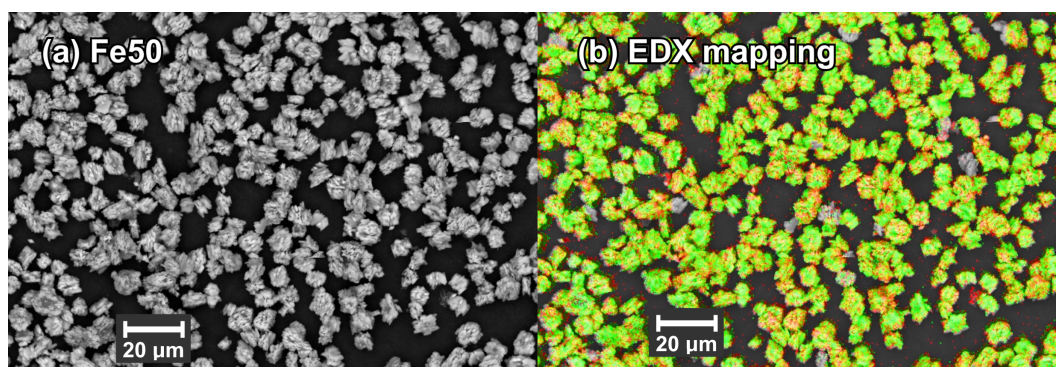


Abbildung 4.17.: REM-Aufnahme des mit 50 % Eiseneinwaage hergestellten Materials (*Fe50*) (a). (b) EDX-mapping desselben Bereichs. Die Fe-Intensität ist durch den Rotton, die Co-Intensität durch den Grünton dargestellt.

Zusätzlich zu den beschriebenen Agglomeraten sind auf der EDX-Verteilungskarte Partikel ohne jede Übergangsmetallintensität zu erkennen. Diese sind vermutlich der in den XRD-Mustern auftretenden Li₃PO₄ Phase zuzuordnen.

Die Ergebnisse der EDX-Messungen, sowie die Phasenanteile, wie sie aus den XRD-Analysen für die tetraedrische, olivin-artige und Li₃PO₄ Struktur folgen, sind in Abb. 4.18 in Abhängigkeit der Fe-Einwaage zusammengefasst. Der Elementanteil aus EDX bezieht sich dabei auf die Verhältnisse $x_{Fe} = \text{Fe}/\text{P}$, $x_{Co} = \text{Co}/\text{P}$, wobei die Ergebnisse aus Tab. 4.2 dazu stets auf 1.0 Phosphor normiert wurden (Dies ergibt eine Stöchiometrie gemäß: Fe _{x_{Fe}} Co _{x_{Co}} P₁O_{2,5+ x_{Fe} + x_{Co}}). Die Kombination der Ergebnisse beider Messmethoden lässt erkennen, dass die in den XRD-Messungen identifizierte, tetraedrische Struktur sowohl Cobalt als auch Eisen enthält, wobei der Fe-Anteil stets unterhalb der eingewogenen Menge liegt. Der steigende Anteil an Li₃PO₄ spiegelt sich im gemessenen Phosphorüberschuss wider.

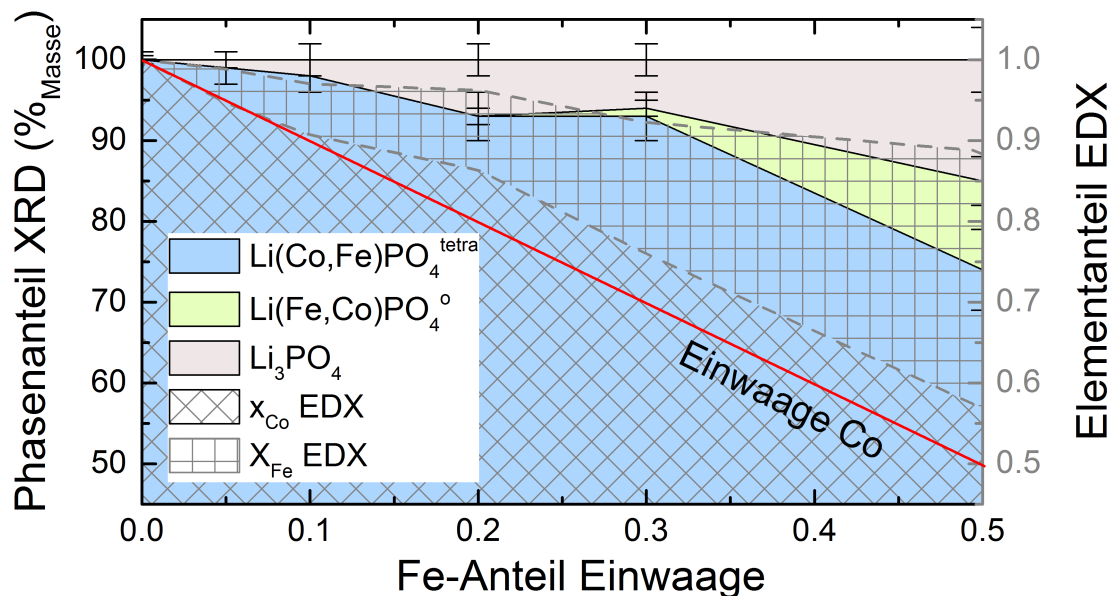


Abbildung 4.18.: Überlagerte Darstellung der Phasenanteile der tetraedrischen, olivin-artigen und Li_3PO_4 Strukturen gemäß XRD-Analysen (links) und Elementanteile Fe/P und Co/P gemäß EDX-Analysen (rechts) in Abhängigkeit der Fe-Einwaage. Der relative Anteil der Co-Einwaage ist als rote Linie veranschaulicht.

Für Fe-Einwaagen über 20 % ist die Konkurrenz mit der olivin-artigen Struktur bei der Kristallbildung zu erkennen. Die genaue Zusammensetzung dieser olivin-artigen $\text{Li}(\text{Fe,Co})\text{PO}_4$ Phase ist nicht bekannt, sodass aus den vorhandenen Daten in Anwesenheit beider Strukturen im Material nicht direkt auf das Co/Fe-Verhältnis der jeweiligen Phasen geschlossen werden kann. Der Verlauf der Zusammensetzung der Materialien aus den Synthesen mit einer Fe-Einwaage unterhalb von 20 % legt jedoch nahe, dass die olivin-artige Phase wahrscheinlich Fe-reich ist und damit der Maximalanteil an Fe in der tetraedrischen $\text{LiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4^{\text{tetra}}$ Struktur auf unter etwa $x = 0.2$ beschränkt bleibt.

Zur Interpretation der Grafik 4.18 sei angemerkt, dass der Phasenanteil aus den XRD-Analysen eine massenbezogene Größe, der Elementanteil aus den EDX-Analysen jedoch eine komponentenbezogene Größe ist und damit beide Abszissen nicht direkt ineinander umgerechnet werden können. Der scheinbar passende Überlapp aus Phosphorüberschuss (EDX) und Li_3PO_4 Anteil (XRD) bedeutet auf Grund des geringen Molekulargewichts von Li_3PO_4 (115.8 g/mol) tatsächlich ein Phosphordefizit der EDX- gegenüber den XRD-Messungen. Möglicherweise liegt ein Teil der Übergangsmetalle in amorpher Phase vor, sodass dieser im Vergleich der kristallinen Phasen unterrepräsentiert ist.

4.3.3 ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION

Die Kombination der kristallographischen und chemischen Analysen der hergestellten Materialien zeigt die erfolgreiche Dotierung der tetraedrischen $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ Struktur mit Eisen an. Der dabei maximal erreichte Eisenanteil beträgt vermutlich weniger als 20 % entsprechend $x = 0.2$ ($\text{Fe}/(\text{Co}+\text{Fe})$). Die inhomogene Verteilung innerhalb der Partikel und die Kern-Schalen-artige Zusammensetzung lassen auf unterschiedliche Verteilungskoeffizienten der Komponenten Fe^{2+} und Co^{2+} während des Kristallwachstums schließen, die zu einem vorgezogenen Einbau von Co in die Struktur führen. Dadurch würde die Reaktionslösung im Verlauf der Hydrothermalsynthese zunächst mit Fe angereichert und dieses erst aus einem Überschuss gegenüber Co in die Struktur eingebaut werden (siehe Abschnitt 2.1.1).

Auf Grund der kurzen Zeitskalen und des Nichtgleichgewichtszustandes während der Hydrothermalsynthese kann nicht direkt geschlossen werden, dass Fe in der tetraedrischen Struktur energetisch ungünstiger ist als Co, da auch der Ionentransport und die Materialdiffusion in der Lösung bei diesem Syntheseverfahren eine entscheidende Rolle spielen. Jedoch erscheint zumindest die konkurrierende Erzeugung der olivin-artigen Phase bei Zugabe von Fe stärker, da diese im Fall von undotierten $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ Materialien bei den gewählten Syntheseparametern nie auftrat.

Die Existenz der übergangsmetallfreien Phase Li_3PO_4 in den Reaktionsprodukten und der Unterschied zwischen eingewogenem und in den EDX-Untersuchungen bestimmtem Fe-Gehalt lässt darauf schließen, dass ein Teil der Metalleinwaage in wasserlöslicher Form zurückbleibt und nach erfolgter Synthese bei der Reinigung der Materialien abgetrennt wird. Auch dies passt ins Bild eines niedrigen Verteilungskoeffizienten für Fe^{2+} .

Das elektrochemische Verhalten der dotierten Materialien wird hier nicht gezeigt. Die Messungen zeigen jedoch Aktivität im Bereich um 3.0 V, welche dem Redoxpaar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ zugeordnet werden kann [212]. Die erreichbare Kapazität und Reversibilität ist jedoch gering, woraus auf eine ähnliche Instabilität der Materialien bei der Lithiumdeinterkalation, wie sie auch für undotiertes $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ festgestellt wurde, geschlossen werden kann.

5 ZÜCHTUNG VON $\text{Li}(\text{Mn,Fe})\text{PO}_4$ EINKRISTALLEN UND DEREN STRUKTURELLE, MAGNETISCHE UND DIELEKTRISCHE CHARAKTERISIERUNG

Die fundamentalen und auf die Anwendung als Lithium-Ionen Batteriematerial bezogenen Eigenschaften von olivin-artigen $\text{Li}(\text{Mn,Fe})\text{PO}_4$ Mischkristallen wurden bislang ausschließlich an Pulverproben untersucht. [27, 226, 227] Die Aussagekraft derartiger Experimente über die *bulk*-Eigenschaften der Materialien ist auf Grund der Einflüsse von Oberflächeneffekten und der Mittlung der zugänglichen Messgrößen über die in den Pulverproben vorliegenden Kristallrichtungen jedoch limitiert. Dabei ist gerade die Untersuchung der anisotropischen elektronischen und ionischen Eigenschaften von besonderem Interesse und wichtig für das Verständnis der physikalischen und elektrochemischen Prozesse in den Materialien, was über die rein anwendungsbezogenen Fragestellungen als Batteriematerial hinausgeht.

Insbesondere für die detaillierte Untersuchung von Kristallstruktur und Defekten in $\text{Li}(\text{Mn,Fe})\text{PO}_4$ sind Messungen an Einkristallen wichtig. So wird beispielsweise in Ref. [228] ein möglicher Einfluss der Mn-Substitution in LiFePO_4 auf die Konzentration sogenannter Li-*M*-Fehlorderungsdefekte ($M = \text{Mn, Fe}$) diskutiert. Diese könnten sich wesentlich auf die Deinterkalationskinetik der Lithium-Ionen auswirken. Des Weiteren wird ein deutlicher Einfluss der Dotierung auf die elektronische Bandstruktur und den Elektron-Polaron Leitfähigkeitsmechanismus der Materialien erwartet [229, 230, 231].

In der Literatur finden sich verschiedene Arbeiten über die Einkristallzüchtung von LiMnPO_4 und LiFePO_4 . Dabei werden sowohl Fluss-Züchtungsmethoden [232, 233] als auch das optische Zonenschmelzverfahren [74, 234, 235, 236] angewendet. Der Vergleich der berichteten Resultate, so zum Beispiel zu den magnetischen Eigenschaften [237, 238] oder der ionischen Leitfähigkeit [239, 240, 201, 241] zeigt, dass die Ergebnisse wesentlich durch die gewählte Herstellungsmethode und die Züchtungsbedingungen beeinflusst werden. Die Verfügbarkeit qualitativ hochwertiger Einkristalle stellt damit eine notwendige Voraussetzung dar, um die tatsächlichen *bulk*-Eigenschaften der Materialien untersuchen zu können.

Im nachfolgenden Abschnitt 5.1 wird die Züchtung von Einkristallen der Serie $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ mit $x = (0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1)$ dargestellt. Dazu wurde das in Abschnitt 2.1.1 und 2.3 beschriebene tiegelfreie optische Zonenschmelzverfahren unter einem erhöhten Druck von 30 bar Argon mittels der HKZ angewendet. Das Wachstumsverhalten der unterschiedlichen Dotierungen wird in Zusammenhang mit der vertikalen optischen Geometrie der Kristallzüchtungsanlage diskutiert. Zur Charakterisierung wurden die hergestellten einkristallinen Materialien mittels Pulver-, Einkristall- und Laue-Röntgendiffraktometrie sowie energiedispersiver Röntgenspektroskopie untersucht.

Die Einkristalle wurden genutzt um die Einflüsse der Dotierung auf den Magnetismus der Materialien zu untersuchen. Die Dotierungsabhängigkeit der antiferromagnetischen Ordnung der Systeme bei niedrigen Temperaturen und der magnetischen Anisotropie ist in Abschnitt 5.2 gezeigt. Darüber hinaus wurde die ionische Leitfähigkeit der Materialien bei Temperaturen bei und oberhalb von Raumtemperatur mittels Impedanzspektroskopie untersucht (Abschnitt 5.3).

5.1 KRISTALLZÜCHTUNG UND STRUKTURELLE CHARAKTERISIERUNG

5.1.1 PULVERSYNTHESE UND EXPERIMENTELLE PARAMETER

Die polykristallinen Ausgangsmaterialien wurden mittels keramischer Festkörpersynthese aus Lithium-Carbonat, Mangan(II)-Carbonat, Eisen(II)-Oxalat-Dihydrat und Ammonium-Dihydrogen-Phosphat (siehe Anhang A.1) hergestellt. Die Edukte wurden im gewünschten Mn:Fe-Verhältnis eingewogen, wobei stets das stöchiometrische Verhältnis von $\text{Li}:M:\text{PO}_4$ ($M = (\text{Mn}, \text{Fe})$) von 1:1:1 eingehalten wurde. Die Mischungen wurden in einer Kugelmühle in einem Achat-Mahlbecher mit 4 mm Achatkugeln für 3 h bei 350 U/min nass in Aceton vermahlen und anschließend unter einer Niederdruck Ar-Atmosphäre von 500 bis 10 mbar bei 60 °C getrocknet.

Die erhaltenen Pulver wurden zunächst für 12 h bei 370 °C decarboniert, erneut gemörsert und anschließend bei Temperaturen zwischen 650 °C (LiFePO_4) und 750 °C (LiMnPO_4) gesintert. Dazu wurde die Temperatur mit einer Rampe von 300 °C/h bei einem Druck von 10 mbar und Gasfluss von 0.25 l/min Ar erhöht, um gasförmige Reaktionsprodukte abzuführen. Nach Erreichen der jeweiligen Zieltemperatur wurde der Druck auf 1 bar erhöht, um den Abdampf von Lithium aus den Materialien zu minimieren. Die Produkte wurden danach erneut gemörsert, bei 4 t mit einer 20 mm Pressmatrix pelletiert und erneut für 12 h bei einem Druck von 1.5 bar Ar ohne Gasfluss gesintert.

Die so erhaltenen Pulver wiesen eine weiße bis hellgraue Farbe auf. Die Nährbarren zur Kristallzüchtung wurden analog zu dem in Abschnitt 2.3 beschriebenen Verfahren hergestellt. Während der Kristallzüchtung wurde eine Atmosphäre von 30 bar Ar bei einem Gasfluss von 0.125 l/min verwendet. Die Hochdruckatmosphäre ermöglicht zum einen die Begrenzung

des Li_2O [242] und Mn-Abdampfs [73] aus der Schmelze und verhindert zum anderen auf Grund des geringen Restsauerstoffgehalts eine Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} . Die Keim- und Nährbarren wurden gegenläufig mit Umdrehungsraten von 27, bzw. 19 U/min rotiert. Die Züchtungsrate aller Experimente betrug zwischen 3 und 5 mm/h.

5.1.2 KRISTALLZÜCHTUNG

Das Verhalten der Endglieder LiMnPO_4 und LiFePO_4 während der Kristallzüchtung unterscheidet sich auf Grund der unterschiedlichen Absorptionsfähigkeiten der Zonen deutlich. Während die Fe-reichen Verbindungen der Serie eine dunkle Schmelze besitzen, bilden die Mn-reichen Verbindungen eine fast transparente Schmelzzone aus. In Abb. 5.1 sind der vertikale Aufbau des Kristallzüchtungssystems sowie der Lichtverlauf dargestellt. Eine vollständige schematische Darstellung der HKZ-Anlage findet sich in Abschnitt 2.3.

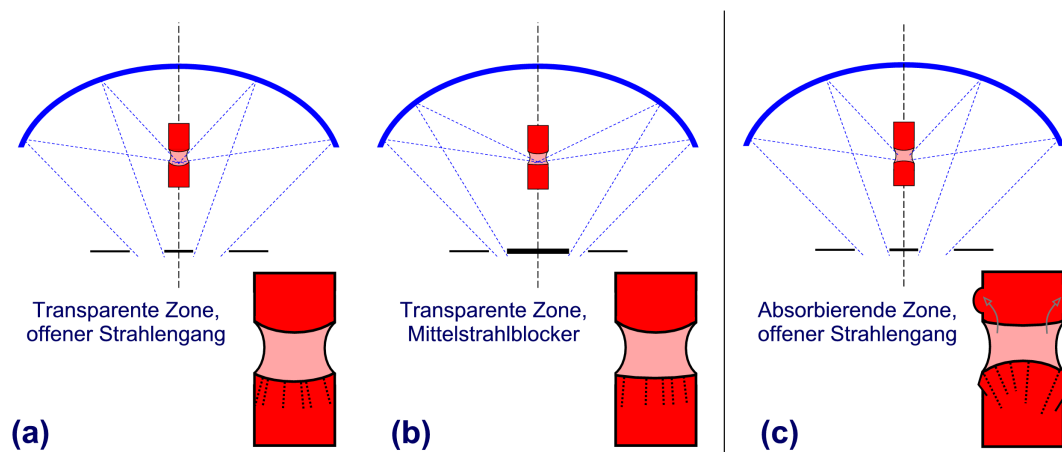


Abbildung 5.1.: Schematische Darstellung des oberen Teils der HKZ. Der Lichtverlauf (blaue gestrichelte Linien) und die entsprechenden Grenzflächen zwischen Schmelze und Kristall sind für zwei optische Konfigurationen bei unterschiedlicher Absorptionsfähigkeit der Schmelze dargestellt. Im Fall einer transparenten Zone bildet sich eine konkave Grenzfläche aus (a). Die Wölbung kann reduziert werden, indem die zentrumsnahen Lichtstrahlen ausgeblendet werden (b). Im Fall einer stark absorbierenden Zone bildet sich eine konvexe Grenzschicht aus (c).

Wie dargestellt ist wird die Grenzfläche der Schmelzzone sowohl durch die Absorptionsfähigkeit der Zone als auch durch den Lichtverlauf und die optische Konfiguration beeinflusst. Abb. 5.1 (a) zeigt den Zustand einer transparenten Zone wie er für LiMnPO_4 vorgefunden wird. Das Licht kann die Zone durchdringen und erzeugt auf Grund der von oben her gerichteten Einstrahlung eine konkave Grenzfläche zwischen Züchtung und Schmelze. Eine derartig gewölbte Grenzfläche verhindert jedoch die Kornauswahl während des Wachstums und damit die Entstehung eines größeren einkristallinen Volumens. Im Fall der stark absorbierenden Zone von LiFePO_4 (siehe Abb. 5.1 (c)) wird das Licht vollständig in dieser absorbiert, sodass es zu keiner direkten Übertragung von Lichtleistung auf den Keimbarren kommt. Die Grenzfläche kann sich ohne äußere Störungen ausbilden und besitzt eine konvexe Wölbung. Diese ermöglicht

ein auch horizontales Kristallwachstum und begünstigt damit die Kornauswahl, sodass größere einkristalline Bereiche entstehen können. In der Serie $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ kann bereits ein Fe-Anteil von $x = 0.3$ in diesem Zusammenhang als Fe-reich betrachtet werden, da dieser einer dunklen und stark absorbierenden Schmelze entspricht.

Um die Kornauswahl bei der Züchtung der Mn-reichen Verbindungen zu begünstigen wurde der Lichtverlauf entsprechend Abb. 5.1 (b) verändert. Dazu wurden die zentrumsnahen, fast vertikalen Strahlen durch die Einführung eines Mittelstrahlblockers ausgeblendet, sodass die direkte Leistungsübertragung auf die Grenzfläche zwischen Kristall und Schmelze und damit auf den Keimbarren reduziert wurde. Auf Grund der Verringerung der Grenzflächenwölbung wurden die Wachstumsmöglichkeiten größerer einkristalliner Bereiche verbessert.

Die gefrorenen Schmelzzonen der abgeschlossenen Züchtungen bieten eine Möglichkeit, die Grenzflächenform direkt zu untersuchen. Abb. 5.2 zeigt Mikroskopieaufnahmen der Zonen mit $x = 0$ (a), 0.3 (b) und 1 (c) aus Züchtungsversuchen ohne Mittelstrahlblocker. Dabei verändert sich die Grenzflächenwölbung unter Erhöhung des Fe-Anteils von konkav nach konvex.

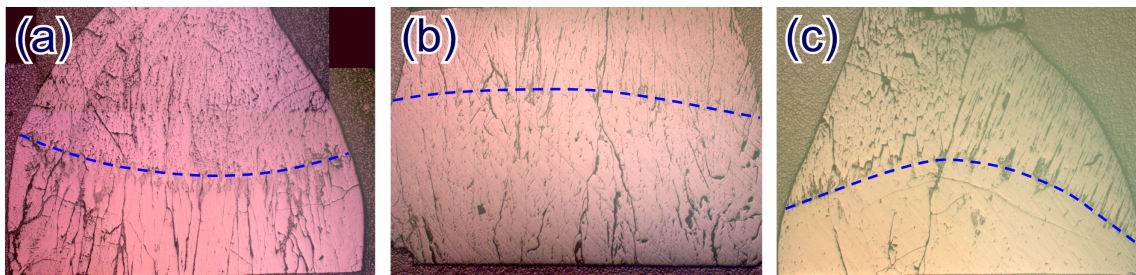


Abbildung 5.2.: Mikroskopieaufnahmen der Schmelzzonen von LiMnPO_4 (a), $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ (b) und LiFePO_4 (c). Die Wölbung der Grenzfläche zwischen Kristall und Schmelze (gestrichelte Linie) verändert sich durch die steigende Absorptionsfähigkeit der Zone.

Obwohl eine konvexe Grenzfläche generell als hilfreich für die erfolgreiche Kristallzüchtung betrachtet werden kann, kann das ausgeprägt kegelförmige Kornwachstum, wie es für LiFePO_4 beobachtet wurde, zu einem Bruch des Keimbarrens führen. Dies ist in Abb. 5.1 (c) schematisch dargestellt. Bei Anwendung langsamer Wachstumsgeschwindigkeiten werden periphere Körner nicht komplett durch innenliegende Kristallite verdrängt, sondern können in horizontaler Richtung nach außen weiterwachsen. Es kann dabei zu einer Störung der generell rotationssymmetrischen Barrenform kommen. Ermöglicht wird dieses Verhalten durch die guten Benetzungseigenschaften der Fe-reichen Schmelzen. Das horizontale Wachstum kann jedoch bis zum Auseinanderbrechen des Keimbarrens führen und damit die Form und das Volumen der Zone stark stören.

Ein weiterer Einfluss des Benetzungsverhaltens wurde auf die Stabilität des Nährbarrens beobachtet. Die Kapillareigenschaften der zu Barren verpressten Pulver führen zu einem nach oben gerichteten Abfluss der Schmelze aus der Zone hinaus und zu einem anschließenden Erstarren außerhalb des beleuchteten und damit beheizten Bereichs. Der daraus resultierende

Materialabfluss führt zu einer periodischen Schwankung des Zonenvolumens, da durch den Fluss zunächst die Zone verkleinert und im Verlauf des späteren Abschmelzens des aggregierten Materials wieder vergrößert wird.

Ein stabiler Züchtungsverlauf kann daher lediglich durch einen, der eigentlichen Kristallzucht vorgelagerten, Aufschmelzvorgang des Nährbarrens mit hoher Durchlaufgeschwindigkeit des Keimbarrens erreicht werden. Dadurch kann der Barrendurchmesser von 7 auf etwa 4.5 mm reduziert werden. Einerseits wird durch die höhere Dichte des entstandenen Barrens der kapillare Abfluss der Schmelze verringert, andererseits ermöglicht der nun kleinere Nährbarrendurchmesser eine höhere Nachschubrate während des finalen Züchtungsvorganges. Letztgenannter Parameter führt zu einem konstanteren Zonenvolumen, da hierdurch weniger Zeit für den Abfluss der Schmelze aus der Zone zur Verfügung steht und damit die Oszillationsrate des Zonenvolumens erhöht wird, bzw. letztlich für den Züchtungsverlauf keine relevanten Auswirkungen mehr besitzt.

5.1.2.1 ZONENSTABILITÄT UND LEISTUNGSBILANZ

Neben der Zonenform und Kornauswahl werden insbesondere die Wachstumsstabilität und Störungstoleranz der Züchtung durch das Zusammenspiel von Zonentransparenz und -volumen beeinflusst. Zur Veranschaulichung kann die Leistungsbilanz des Systems betrachtet werden.

Die eingebrachte Heizleistung der Lampe P_{heiz} kann in einen Anteil $P_{\text{heiz}}^{\text{Barren}}$, welcher die festen Keim- und Nährbarren erhitzt und einen Anteil $P_{\text{heiz}}^{\text{Zone}}$, welcher die Zone erhitzt, eingeteilt werden. Während fast die gesamte eingebrachte Leistung durch Strahlungsverluste und Konvektion der umgebenden Gasatmosphäre ($P_{\text{kühl}}$) abgeführt wird, heben sich die Beiträge der Schmelzleistung $P_{\text{schmelzen}}$ und der freiwerdenden „Erstarrungsleistung“ $P_{\text{erstarren}}$ im Fall eines stabilen Züchtungsverlaufes gerade auf.

Die Gesamtbilanz beträgt somit:

$$P_{\text{heiz}} = P_{\text{heiz}}^{\text{Barren}} + P_{\text{heiz}}^{\text{Zone}} = P_{\text{kühl}} + P_{\text{schmelzen}} - P_{\text{erstarren}} \quad (5.1)$$

Während der Durchführung der hier vorgestellten Experimente konnte insbesondere eine starke Abhängigkeit der auf die Zone übertragenen Leistung ($P_{\text{heiz}}^{\text{Zone}}$) vom Zonenvolumen V festgestellt werden. Im Fall von LiMnPO_4 wird nicht der gesamte Lichtfluss durch die transparente Zone absorbiert, sondern durchdringt diese teilweise. Eine Vergrößerung des Zonenvolumens V führt daher zu einer Steigerung der Leistungsaufnahme in der Zone, da sich der Anteil absorbiertes Leistung $P_{\text{heiz}}^{\text{Zone}}$ erhöht. Dieser führt dazu, dass kurzfristig zusätzliches Material aufgeschmolzen wird ($P_{\text{schmelzen}} - P_{\text{erstarren}} > 0$) und sich das Volumen vergrößert. Im Fall von LiFePO_4 bleibt $P_{\text{heiz}}^{\text{Zone}}$ bei einer Volumenänderung jedoch konstant, da die gesamte Lichtleistung selbst in einem kleinen Zonenvolumen absorbiert wird.

Die rechte Seite von Gl. 5.1 reagiert auf eine Erhöhung von V zunächst mit einem Anstieg von $P_{\text{kühl}}$, da Abstrahl- und Konvektionsverluste im Wesentlichen mit der Zonenoberfläche skalieren ($\propto V^{1/2}$) und mittelfristig mit der Erhöhung der Erstarrungsleistung $P_{\text{erstarren}}$, da sich durch das vergrößerte Zonenvolumen auch der Durchmesser des Nährbarrens vergrößert. Auf Grund dieser Effekte führt ein Anstieg des Zonenvolumens im Fall von LiFePO_4 zu einer Abkühlung der Schmelze ($P_{\text{kühl}}$ steigt an, $P_{\text{heiz}}^{\text{Zone}}$ ist konstant). Da die Temperatur daraufhin in den Randbereichen der Zone die Schmelztemperatur T_m unterschreitet, verschieben sich die Zonengrenzen zwischen Barren und Schmelze so lange in Richtung Zonenzentrum, bis das Volumen entsprechend reduziert und ein neuer Gleichgewichtszustand gefunden ist.

Die auf Grund der transparenten Eigenschaften der LiMnPO_4 Schmelze durch ein vergrößertes Volumen V zusätzlich aufgenommene Heizleistung $P_{\text{heiz}}^{\text{Zone}}$ führt jedoch zu einer Erhitzung der Schmelze, was die Zonengrenzen nach außen verschiebt und damit das Zonenvolumen noch weiter vergrößert. Der Effekt verstärkt sich somit selbst. Auf Grund der geometrischen Beschränkung der vertikalen Lichtverteilung kann es jedoch nicht zu einem thermischen Durchgehen des Systems kommen. Die maximale Zonenlänge und damit das Volumen sind durch die Fokussierung des Lichtes limitiert.

Je nach Materialzusammensetzung können die hier genannten Abhängigkeiten zu einer Störung des Kristallwachstums führen. Trotz der selbststabilisierenden Eigenschaften der Fe-reichen Zonen und der Robustheit gegenüber kleineren Störungen kann ein starker Abfluss von Schmelze auf Grund des horizontalen Kristallwachstums oder des kapillaren Abwanderns der Schmelze auf den Nährbarren nicht durch die darauf folgende Erhöhung der Zonentemperatur ausgeglichen werden. Dies hat häufig bereits nach wenigen cm Züchtung eine Unterbrechung des stabilen Wachstumsverlaufs zur Folge.

Im Fall der Mn-reichen Verbindungen hingegen kann eine stabile Züchtung erreicht werden, indem die Experimente bei einer gegenüber der Schmelztemperatur der Materialien hohen Zonentemperatur durchgeführt werden. Die Zonengrenzen können auf diese Weise durch die vertikale Beschränkung der Lichtverteilung konstant gehalten werden.

5.1.2.2 SCHMELZTEMPERATUR UND TEMPERATURGRADIENTEN

Heizleistung und Zonentemperatur wurden während allen Züchtungsversuchen so hoch wie es für die Wachstumsstabilität notwendig ist, gewählt, jedoch gleichzeitig so niedrig wie möglich belassen, um Materialabdampf aus der Schmelze und eine Zersetzung der Materialien zu verhindern [234]. Die Zonentemperatur wurde dazu, abhängig von der Materialzusammensetzung, auf Werte zwischen 1080°C für LiMnPO_4 und 1040°C für LiFePO_4 eingestellt.

Die vertikalen Temperaturprofile der Schmelzzonen von $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ mit $x = 0, 0.3$ und 1 während der Züchtungsprozesse sind in Abb. 5.3 gezeigt. Sie besitzen einen glockenförmigen Verlauf, wobei die jeweilige Schmelzzone durch zwei Plateaubereiche charakterisiert ist.

Der größere Bereich gibt die Temperatur der Zone wieder. Die Temperatur des kleinen Plateaus am Übergangsbereich zwischen Schmelze und Nährbarren entspricht auf Grund der fest/flüssig-Koexistenz in diesem Bereich der jeweiligen Schmelztemperatur T_m der Verbindungen. Die aus den Daten ermittelten Temperaturen (siehe Abb. 5.4) sind in Übereinstimmung mit den in Ref. [235] und [234] angegebenen Schmelztemperaturen für LiMnPO_4 und LiFePO_4 .

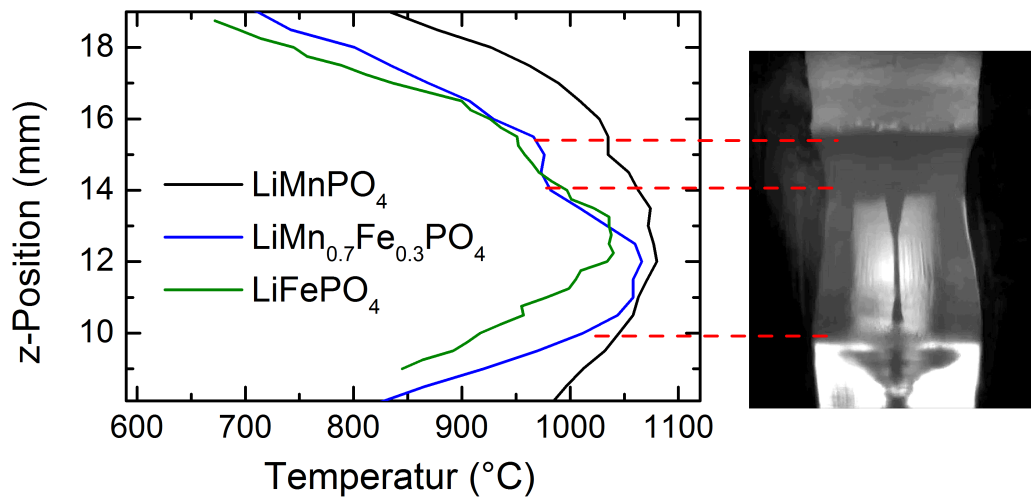


Abbildung 5.3.: Vertikale Temperaturprofile mit zonalem Plateau und Schulter im Koexistenzbereich von Schmelze/Pulver am Nährbarren. Zur Verdeutlichung der unterschiedlichen Bereiche ist eine Kameraaufnahme von $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ während der Züchtung beigefügt.

Im Vergleich zu dem steilen Temperaturprofil von LiFePO_4 ist der Verlauf der Mn-reichen Züchtungen abgeflacht. Auch dies kann durch Betrachtung der diskutierten Absorptionseigenschaften erklärt werden. Diese führen im Fall der Fe-reichen Verbindungen zu einer zonal konzentrierten, im Fall der Mn-reichen Verbindungen zu einer breiteren, eher barrenakzentuierten Erhitzung. Die resultierenden Temperaturgradienten liegen im Bereich zwischen $40\text{ }^\circ\text{C}/\text{mm}$ für LiMnPO_4 und $70\text{ }^\circ\text{C}/\text{mm}$ für LiFePO_4 .

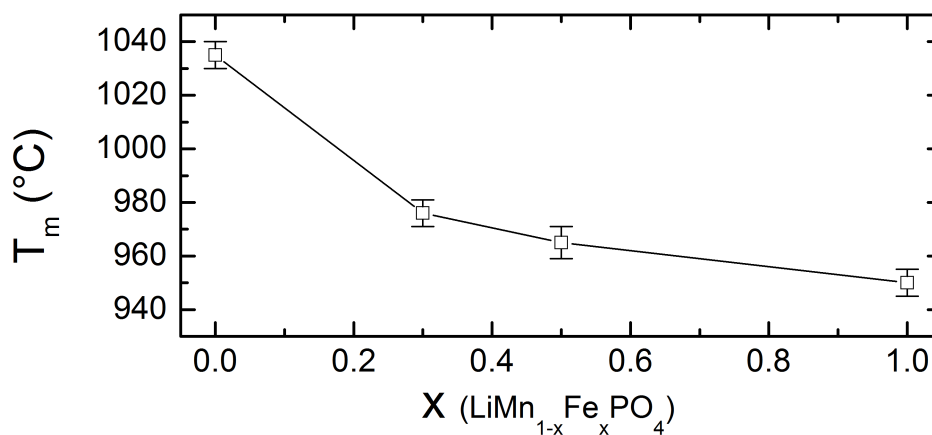


Abbildung 5.4.: Abhängigkeit des Schmelzpunktes T_m von der Materialzusammensetzung $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$.

Die im Vorangegangenen diskutierten Eigenschaften der $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ Serie führen zu materialabhängigen Herausforderungen während der Einkristallzüchtung. Während auf Grund der schlechten Kornauswahl und der daraus resultierenden Brüchigkeit von LiMnPO_4 keine großen einkristallinen Volumina erzeugt werden konnten wurde das Wachstum von LiFePO_4 durch die Stabilität der Zone begrenzt. Die Dotierung $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ stellt sich hinsichtlich der Züchtungseigenschaften als das günstigste Mn:Fe-Verhältnis heraus, da sowohl eine gute Lichtabsorptionsfähigkeit und eine leicht konkave Grenzfläche zwischen Kristall und Schmelze vorliegt, andererseits jedoch kein Aufbrechen des Keimbarrens auftritt. Auf diese Weise wurden rissfreie einkristalline Bereiche mit einer Länge von mehreren cm erzeugt.

Die gezüchteten LiMnPO_4 Barren besitzen einen orangen Farbton, welcher sich für einen Fe-Anteil zwischen 10 und 30 % ins Gelbliche verschiebt. Die Dotierung mit 50 % Fe ist braun, reines LiFePO_4 besitzt eine dunkelgrüne Farbe (siehe Abb.A.6 im Anhang A.5).

5.1.3 KRISTALLQUALITÄT UND KRISTALLOGRAPHISCHE EIGENSCHAFTEN

5.1.3.1 LAUE-XRD- UND EDX-MESSUNGEN

Verschiedene Teile der gezüchteten Barren wurden mittels Laue-XRD analysiert. Abb. 5.5 (a) zeigt eine Mikroskopieaufnahme einer senkrecht zur Wachstumsrichtung aufgesägten $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ Züchtung und deren entsprechende Laue-Aufnahme (b). Beinahe die gesamte Querschnittsfläche der Züchtung besteht aus einem einzelnen Korn, wobei im oberen Bereich der Mikroskopieaufnahme ein Riss erkennbar ist. Das Laue-Beugungsmuster entspricht einem für die olivin-artigen Phosphate typischen orthorombischen Gitter mit $Pnma$ -Symmetrie [15]. Ein simuliertes Beugungsmuster ist in Form violetter Punkte überlagert dargestellt und zeigt eine gute Übereinstimmung zu den Messdaten. Die Wachstumsrichtung besitzt eine Neigung von etwa 25° gegenüber der kristallographischen b-Achse. Da auch für die Verbindungen LiMnPO_4 und LiFePO_4 eine ähnliche Orientierung gefunden wurde, handelt es sich vermutlich um eine bevorzugte Wachstumsrichtung der gesamten Serie.

Aus den gezüchteten Barren wurden quaderförmige Kristalle herauspräpariert, deren seitenflächen senkrecht zu den kristallographischen Hauptachsen ausgerichtet sind (siehe eingesetzte Grafik in Abb. 5.5 (a)). Die Probenvolumina betragen einige mm^3 . Die Einkristallinität wurde durch Laue-Aufnahmen von gegenüberliegenden Flächen bestätigt, da diese stets mit der gleichen kristallographischen Richtung indiziert werden konnten.

Die chemische Zusammensetzung der Kristalle wurde mittels EDX-Messungen an jeweils zehn Punktmessungen auf einer polierten Oberfläche bestimmt. Tab. 5.1 zeigt die auf 100 normierten relativen Zusammensetzungen der Kristalle nach Mn-, Fe- und P-Gehalt. Sauerstoff wurde dabei als stöchiometrisch nach MO und $\text{PO}_{2.5}$ angenommen ($\text{O}_{3.5}$ /Formeleinheit). Das M zu P Verhältnis wurde für den reinen LiMnPO_4 Kristall auf die Messung eines LiMnPO_4 Kristalls bekannter Stöchiometrie normiert. Da der Gehalt an $\text{LiO}_{0.5}$ mittels der EDX-

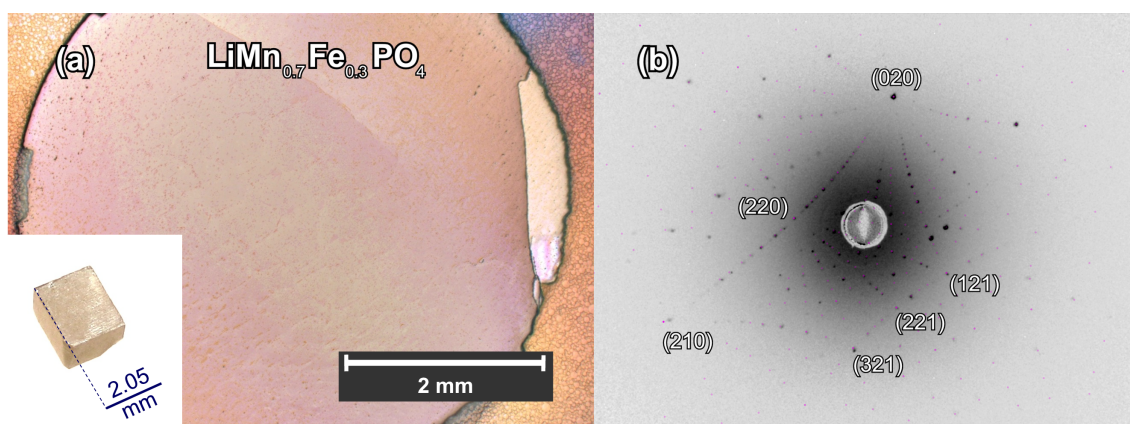


Abbildung 5.5.: Mikroskopieaufnahme einer $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ Züchtung senkrecht zur Wachstumsrichtung (a) und das entsprechende Laue-Beugungsmuster (b). Die Wachstumsrichtung ist etwa 25° von der kristallographischen b-Achse weggeneigt. Die eingefügte Grafik in Abb. (a) zeigt einen orientierten quaderförmigen $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ Einkristall.

Methode am verwendeten Gerät nicht bestimmt werden kann, wurde ein entsprechender Anteil in den Analysen vernachlässigt. Die Ergebnisse bestätigen die Übereinstimmung von Elementverhältnis der Einwaage und der gezüchteten Kristalle. Eine systematische Abweichung zwischen nomineller (Einwaage) und gemessener Zusammensetzung ist nicht erkennbar, sodass hieraus auf sehr ähnliche Verteilungskoeffizienten von Mn und Fe bei der Erzeugung der $\text{Li}(\text{Mn,Fe})\text{PO}_4$ Kristalle geschlossen werden kann. Die Streuung der Ergebnisse ist durch deren Standardabweichung von weniger als 0.5 % gegeben und zeigt eine homogene Elementverteilung in den Probenoberflächen. Auf Grund des teilweisen Überlapps der Mn-K β - und Fe-K α -Linien sind auch in den Endgliedern LiMnPO_4 und LiFePO_4 jeweils beide Elemente zu erkennen. Dieser Anteil $< 0.2\%$ kann daher als systematischer Fehler der Messung angesehen werden.

Tabelle 5.1.: Zusammensetzung der $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ Einkristalle nach EDX-Analyse von jeweils 10 gemittelten Punktwerten.

x (nominell)	Mn	Fe	P	x (gemessen)
0	50.0(3)	0.1(1)	49.9(2)	0.002(2)
0.1	44.7(3)	5.4(2)	49.9(2)	0.108(4)
0.2	40.4(3)	9.9(2)	49.7(3)	0.195(4)
0.3	34.3(3)	14.8(2)	50.9(3)	0.302(5)
0.5	23.8(2)	26.2(2)	50.0(2)	0.525(5)
1	0.12(3)	50.2(4)	49.7(4)	1.00(1)

5.1.3.2 PULVER-XRD-MESSUNGEN

Die Dotierungsabhängigkeit der Gitterparameter der Kristalle wurde mittels Pulver-XRD-Aufnahmen bei Raumtemperatur untersucht. Dazu wurden Teile der gezüchteten Barren erneut zu Pulvern zermahlen. Dies ermöglicht gegenüber Einkristall-XRD-Messungen zum einen größere Probenvolumina zu erfassen und diese zum anderen auf mögliche Anteile von

Fremdphasen hin zu untersuchen. Die Beugungsmuster aller Pulverproben können durch die orthorhombische $Pnma$ -Symmetrie indiziert werden. Spuren von Fremdphasen wurden dabei nicht gefunden. Abb. 5.6 zeigt die durch Rietveld-Verfeinerung der Röntgendiffraktogramme ermittelte Dotierungsabhängigkeit der Gitterkonstanten a,b,c.

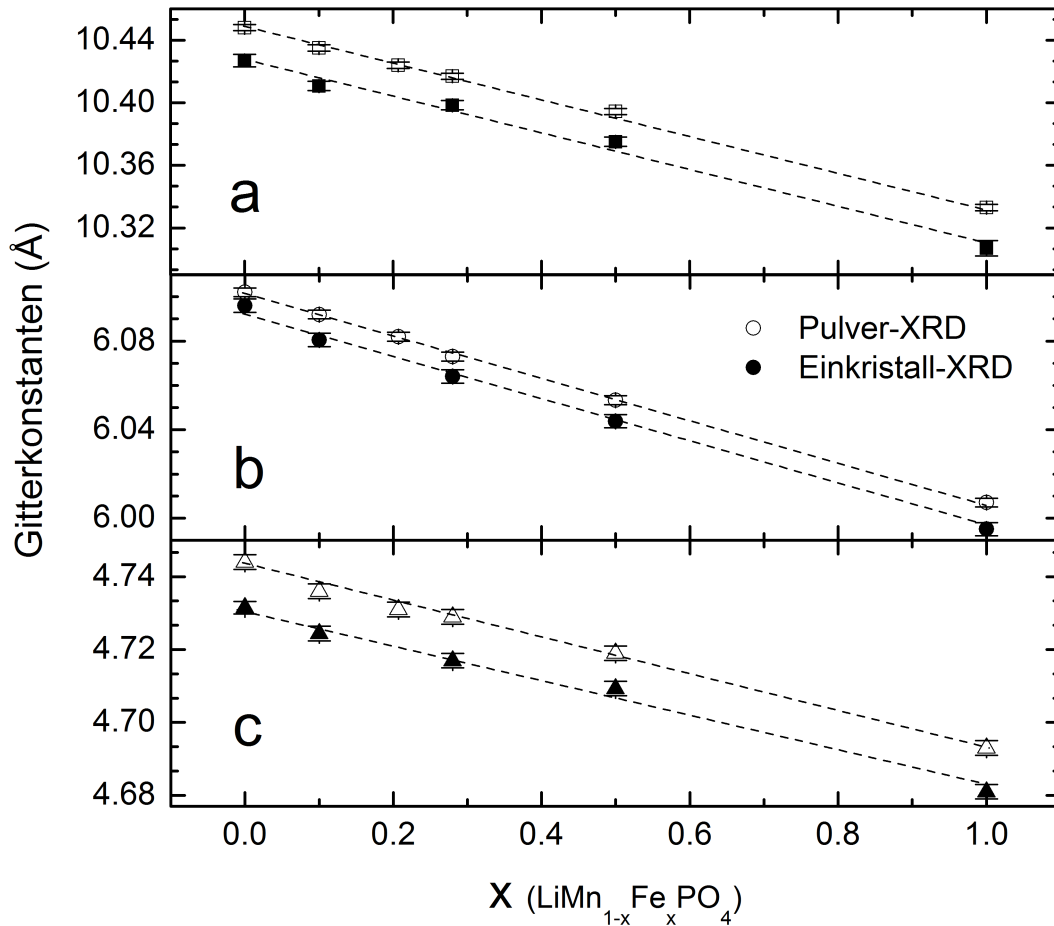


Abbildung 5.6.: Dotierungsabhängigkeit der Gitterkonstanten von $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$. Offene Symbole entsprechen den Pulver-XRD-Messungen, geschlossene Symbole den Einkristallmessungen. Der näherungsweise lineare Verlauf der Gitterkonstanten (gestrichelte Linie) zeigt die vollständige Mischbarkeit von LiMnPO_4 und LiFePO_4 .

Die erkennbare lineare Abnahme in allen drei Raumrichtungen durch die Fe-Dotierung deutet auf eine vollständige Mischbarkeit zwischen den Endgliedern LiMnPO_4 und LiFePO_4 hin. Dabei entspricht die Änderung der Gitterkonstanten den unterschiedlichen Ionenradien von Mn^{2+} (0.83 \AA) und Fe^{2+} (0.78 \AA) [217] in der jeweiligen *high-Spin*-Konfiguration in einem oktaedrischen Kristallfeld. Die Beugungsmuster sowie die entsprechenden Strukturparameter der Verfeinerung sind im Anhang A.5 abgebildet.

5.1.3.3 EINKRISTALL-XRD-MESSUNGEN

Einkristallröntgendiffraktometrie wurde an den Dotierungen $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ mit $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$ und 1 durchgeführt. Um den Strahldurchmessern der eingesetzten Diffraktometer entsprechende Proben zu erhalten wurden kleine Bruchstücke unregelmäßiger Form von größeren Einkristallen abgespaltet. Alle Messungen wurden bei einer stabilisierten Temperatur von 100 K durchgeführt. Die experimentellen und kristallographischen Details sind im Anhang A.5 aufgelistet.

Die Einkristalldaten zeigen, dass alle untersuchten Materialien eine gute Kristallinität besitzen und ihre Struktur durch die olivin-artige $Pnma$ -Symmetrie beschrieben werden kann. Die Mischkristalle mit $0 < x < 1$ zeigen keine Anzeichen von Superstrukturreflexen, sodass eine langreichweitige Ordnung der Fe- und Mn-Ionen unwahrscheinlich ist.

Die relative Änderung der Gitterkonstanten auf Grund der Mn/Fe-Substitution stimmt mit den Ergebnissen der Pulver-XRD-Messungen überein (siehe Abb. 5.6). Ein direkter Vergleich ist hierbei jedoch nicht möglich, da die Pulvermessungen bei Raumtemperatur durchgeführt wurden. Der Temperaturunterschied ermöglicht jedoch die Berechnung des mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha = \Delta L / \Delta T \cdot 1/L$. Innerhalb des Fehlerbereichs erscheint die Ausdehnung aller Materialien in diesem Temperaturbereich isotrop und dotierungsunabhängig zu sein. Der Mittelwert aller Verbindungen beträgt $\alpha = 1.0(2) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Die Atompositionen relativ zur Einheitszelle und die thermischen Verschiebungsfaktoren sind in Tab. 5.2 aufgelistet. Der Einfluss des Übergangsmetallions M auf die Struktur kann dabei gut durch Betrachtung der Kation-Sauerstoff-Bindungen untersucht werden. Abb. 5.7 zeigt die Kristallstruktur der Verbindung $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ sowie die Dotierungsabhängigkeit der Sauerstoff-Bindungslängen in $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$. Auf Grund des Längenunterschieds der sechs M -O-Bindungen von bis zu 9 % sind die MO_6 -Oktaeder deutlich verzerrt. Während sich die M -O-Bindungslängen linear und entsprechend der Ionenradien von Mn^{2+} und Fe^{2+} verändern, vergrößern sich zwei der sechs Li-O-Bindungslängen bis zu einem Fe-Anteil von 30 %. Die Ursache dieses nicht-monotonen Verhaltens ist unklar. Wie auf Grund der hohen kovalenten Bindungsstärke zu erwarten ist, verhalten sich die PO_4 -Tetraeder im Wesentlichen unabhängig vom Mn:Fe-Verhältnis.

Die Einkristallstruktur von LiFePO_4 wurde bereits zuvor in Ref. [243] für hydrothermal gezüchtete Kristalle wie auch in Ref. [233] für mehrere aus dem Fluss gezogene Kristalle untersucht. Die Verfeinerung der Mn- und Fe-Besetzungszahlen stellt auf Grund des Unterschieds der Röntgenstrefaktoren von nur einem Elektron (25 und 26) zwischen den Atomen eine große Herausforderung dar. Aus Untersuchungen an Mineralien ist bekannt, dass die Wahl der Streufaktoren einen starken Einfluss auf die Verfeinerung der Besetzungszahlen unterschiedlicher Metallionen, die sich auf der selben Atomposition befinden, ausübt. In Ref. [244] wird daher, basierend auf umfangreichen Untersuchungen an gesteinsbildenden Mineralien, die

Tabelle 5.2.: Atompositionen relativ zur Einheitszelle und isotrope thermische Verschiebungsfaktoren aus der Einkristallstrukturanalyse.

Atom	Position	x	y	z	U_{eq}
LiMnPO₄					
Li	4a	0.5	0.5	0.5	7(1)
Mn	4c	0.7809(1)	0.75	0.5285(1)	2(1)
P	4c	0.5918(1)	0.75	0.0910(1)	3(1)
O1	4c	0.5453(1)	0.25	0.7876(2)	3(1)
O2	4c	0.5959(1)	0.75	0.7689(3)	4(1)
O3	8d	0.8388(1)	0.0488(1)	0.7234(2)	3(1)
LiMn_{0.9}Fe_{0.1}PO₄					
Li	4a	0.5	0.5	0.5	10(1)
Mn/Fe	4c	0.7810(1)	0.75	0.5281(1)	3(1)
P	4c	0.5920(1)	0.75	0.0900(1)	3(1)
O1	4c	0.5451(1)	0.25	0.7881(1)	5(1)
O2	4c	0.5959(1)	0.75	0.7678(1)	6(1)
O3	8d	0.8384(1)	0.0485(1)	0.7226(1)	6(1)
LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄					
Li	4a	0.5	0.5	0.5	5(1)
Mn/Fe	4c	0.7812(1)	0.75	0.5271(1)	4(1)
P	4c	0.5927(1)	0.75	0.0880(1)	4(1)
O1	4c	0.5446(1)	0.25	0.7896(2)	6(1)
O2	4c	0.5962(1)	0.75	0.7652(2)	6(1)
O3	8d	0.8367(1)	0.0480(1)	0.7208(1)	6(1)
LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO₄					
Li	4a	0.5	0.5	0.5	3(1)
Mn/Fe	4c	0.7814(1)	0.75	0.5264(1)	4(1)
P	4c	0.5933(1)	0.75	0.0862(1)	4(1)
O1	4c	0.5441(1)	0.25	0.7912(1)	6(1)
O2	4c	0.5964(1)	0.75	0.7629(1)	6(1)
O3	8d	0.8367(1)	0.0476(1)	0.7191(1)	6(1)
LiFePO₄					
Li	4a	0.5	0.5	0.5	9(1)
Fe	4c	0.7818(1)	0.75	0.5256(1)	10(1)
P	4c	0.5946(1)	0.75	0.819(1)	9(1)
O1	4c	0.5434(1)	0.25	0.7936(3)	12(1)
O2	4c	0.5964(1)	0.75	0.7563(3)	12(1)
O3	8d	0.8345(1)	0.0463(2)	0.7154(2)	13(1)

Verwendung ionischer Streufaktoren empfohlen. Auch Janssen et al. [233] weisen in Bezug auf die Verfeinerung kleiner Defektkonzentrationen in der olivin-artigen Struktur von LiFePO₄ auf den Einfluss der atomaren Streufaktoren hin. Um die Mängel der genutzten konventionellen (neutralen) Streufaktoren zu kompensieren wurden hierbei die Besetzungszahlen der Sauerstoffatome freigegeben und zu physikalisch schwer deutbaren Werten > 1.0 verfeinert.

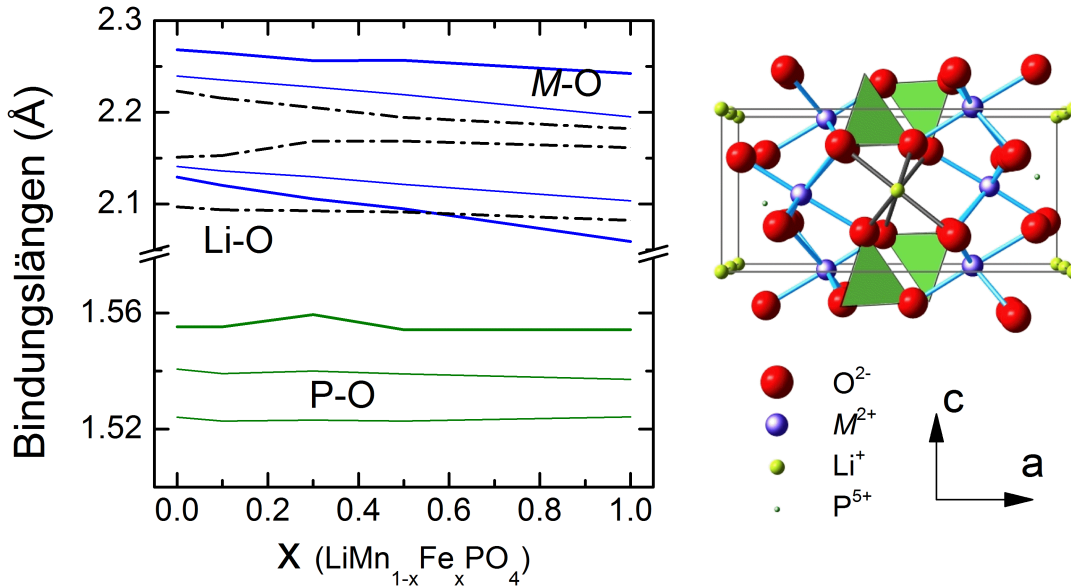


Abbildung 5.7.: Dotierungsabhängigkeit der Kation-Sauerstoffbindungsängen und schematische Darstellung der Kristallstruktur von $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$. Die Bindungslängenmultiplizität von 2 ist durch breite und von 1 durch dünne Linien dargestellt (M -O blaue, Li-O schwarz gestrichelte, P-O grüne Linien). Die PO_4 -Tetraeder in der Strukturabbildung sind grün dargestellt.

Bei der Verfeinerung der im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit gemessenen Strukturen mit neutralen Streufaktoren steigt die Besetzungszahl ebenfalls auf Werte > 1.0 an ($\text{LiMPO}_{4.0+x}$, $x = 0.10 \dots 0.16$). Die Verwendung ionischer Streufaktoren für alle Atome außer P (d.h. Li^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+} und O^{2-}) führt jedoch zu fast stöchiometrischen Sauerstoffbesetzungszahlen entsprechend $\text{LiFePO}_{3.99(1)}$ und $\text{LiMnPO}_{3.985(8)}$. Die Vorgehensweise bietet damit eine Möglichkeit, die nicht-physikalische Hilfslösung von Janssen et al. in den Berechnungen zu vermeiden, sodass die Besetzungszahl der Sauerstoffatome stets auf den stöchiometrischen Wert (entsprechend $\text{LiMPO}_{4.00}$) festgesetzt werden kann.

Die Verfeinerung der Fe/Mn-Besetzungszahlen wurde durchgeführt, indem die Summe beider Populationen zu 1 festgesetzt wurde. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.3 aufgelistet. Für die Kristalle mit einem Fe-Anteil zwischen 10 und 50 % stimmen die so ermittelten Besetzungszahlen sehr gut mit den Ergebnissen der EDX-Messungen überein. Im Falle der Endglieder stellt sich die Verfeinerung jedoch als problematisch dar, da die Besetzungszahl des eigentlich jeweils abwesenden Metalls immer noch auf etwa 10 % verfeinert wird.

Um die Konzentration sogenannter Kation-Fehlorderungsdefekte [245], d.h. des Platztausches von Li und Fe/Mn in der Struktur zu quantifizieren, wurde die Fehlordnung entsprechend der Gleichung $2[\text{Li}^+]_{Li} + [\text{M}^{2+}]_M \rightarrow 2[\text{Li}^+]_M + [\text{M}^{2+}]_{Li}$ für die Endglieder der Serie und die 50 % dotierte Struktur untersucht.¹

¹ Die Subindizes Li und M entsprechen den Li^+ - und M^{2+} -Positionen des idealen Kristalls in der Wyckoff Notation der $Pnma$ -Symmetrie.

Um ein stabiles Konvergieren der Verfeinerung zu ermöglichen wurde die Besetzungszahl von $[M^{2+}]_M$ auf den Idealwert von 1.00 (entsprechend $sof = 0.50$) festgesetzt. Dies führt letztlich zu einer Änderung der Stöchiometrie, da ein Teil der Li^+ -Ionen durch zusätzliche M^{2+} -Ionen ersetzt wird, was jedoch für den Fall einer nur geringen Defektdichte gerechtfertigt erscheint. Die ebenfalls in Tab. 5.3 aufgelisteten Ergebnisse weisen auf das Vorhandensein einer geringen Konzentration dieser Fehlordnungsdefekte im Bereich weniger Prozent hin. Die Konzentration scheint für $M = Fe$ gegenüber $M = Mn$ etwas größer zu sein.

Tabelle 5.3.: Stöchiometrie und Li^+/M^{2+} -Fehlordnungsdefekte aus der Einkristallstrukturverfeinerung sowie das $Fe/(Mn+Fe)$ Verhältnis aus den EDX-Messungen. a: Lediglich die Li^+/Fe^{2+} Fehlordnung wurde betrachtet.

$LiMn_{1-x}Fe_xPO_4$ (nom.)	x (EDX)	x (XRD)	Fehlordnung
$LiMnPO_4$	0.002(2)	0.10(4)	$(Li_{0.977(4)}Mn_{0.011(2)})MnPO_4$
$LiMn_{0.9}Fe_{0.1}PO_4$	0.108(4)	0.09(2)	-
$LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO_4$	0.195(4)	-	-
$LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$	0.302(5)	0.27(2)	-
$LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$	0.525(5)	0.53(2)	$(Li_{0.952(2)}Fe_{0.024(1)})(Fe_{0.5}Mn_{0.5})PO_4$ ^a
$LiFePO_4$	1.00(1)	0.87(5)	$(Li_{0.953(5)}Fe_{0.023(2)})FePO_4$

5.1.4 ZUSAMMENFASSUNG

Einkristalle der Serie $LiMn_{1-x}Fe_xPO_4$ wurden erfolgreich mit dem optischen Zonenschmelzverfahren unter erhöhtem Ar-Druck hergestellt. Die Dotierungsabhängigkeit des Wachstumsverhaltens wurde in Zusammenhang mit der optischen Geometrie der Züchtungsanlage und der Absorptionsfähigkeit der Schmelze diskutiert. Eine flache oder konvexe Grenzfläche zwischen Keimbarren und Schmelze wurde dabei als entscheidender Parameter für einen erfolgreichen Wachstumsprozess großer einkristalliner Körner identifiziert. Die Untersuchung der Struktur und Zusammensetzung der Kristalle mittels EDX und XRD zeigt, dass die Endglieder $LiMnPO_4$ und $LiFePO_4$ im gesamten Dotierungsbereich mischbar sind. Die Konzentration von Li - M -Fehlordnungsdefekten in den Materialien liegt im Bereich weniger Prozent der Li/M -Gitterplätze und ist in $LiFePO_4$ gegenüber $LiMnPO_4$ etwas höher.

5.2 MAGNETISCHE UND THERMODYNAMISCHE EIGENSCHAFTEN

Ähnlich zu der in Abschnitt 3.3 beschriebenen magnetischen Struktur von olivin-artigem LiCoPO_4 verhält sich der magnetische Austausch in LiMnPO_4 und LiFePO_4 auf Grund der in den (b,c)-Ebenen angeordneten MO_6 -Gruppen quasi 2D-artig. Die in den Ref. [232] und [246] aus inelastischer Neutronenstreuung ermittelten Wechselwirkungskonstanten $J_{b,c}$ sind deutlich größer als die dazu senkrechten Konstanten J_a , wobei in LiMnPO_4 in allen Richtungen eine antiferromagnetische, in LiFePO_4 interplanar eine leicht ferromagnetische Wechselwirkung festgestellt wurde. Die in der Literatur ermittelten Néel-Temperaturen der Systeme liegen im Bereich von 34 K für LiMnPO_4 und 50 K für LiFePO_4 [74, 232, 238, 246, 247].

Das magnetische Verhalten der im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit hergestellten $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ Einkristalle wurde mittels SQUID-Magnetometrie untersucht. Die thermodynamischen Eigenschaften wurden zusätzlich mittels Messung der spezifischen Wärme durch Dr. Mahmoud Abdel-Hafiez am HPSTAR Center, Shanghai, sowie mittels Messung der thermischen Ausdehnung durch Anna Polithy [248] am Kirchhoff Institut für Physik, Heidelberg untersucht.

5.2.1 TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER MAGNETISIERUNG

Die Temperaturabhängigkeit der statischen magnetischen Suszeptibilität $\chi_{mol} = M/H$ der orientierten und quaderförmigen $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ Einkristalle parallel zu den Hauptachsen ist in Abb. 5.8 für $x = 0, 0.2, 0.3, 0.5$ und 1 dargestellt. Auf Grund der händischen Präparation und kleinen Abmessungen der Kristalle ist eine geringe Verkippung zwischen kristallographischer Hauptachse und Messrichtung um wenige Grad möglich.

Die Suszeptibilität aller Kristalle weist entlang der gemessenen Richtungen ein Maximum bei niedrigen Temperaturen auf, welches antiferromagnetische Wechselwirkungen der magnetischen Momente anzeigt [232, 246]. Jeweils eine der Achsen zeigt einen starken Suszeptibilitätsabfall unterhalb des Maximums und kann damit als magnetisch leichte Achse identifiziert werden. Der Curie-artige Anstieg bei niedrigen Temperaturen lässt auf das Vorhandensein freier Momente schließen. Bei hohen Temperaturen ist ein paramagnetisches, Curie-Weiss-artiges Verhalten zu erkennen.

Die magnetischen Momente von LiMnPO_4 ordnen parallel zur kristallographischen a-Achse. Darüber hinaus ist im paramagnetischen Hochtemperaturbereich keine Anisotropie zwischen den Achsen erkennbar, was auf Grund des rein Spin-artigen Verhaltens der Mn^{2+} -Ionen bzw. der weitgehenden Abwesenheit von Spin-Bahn-Effekten ($L = 0$) auch zu erwarten ist. Schon bei einem Fe-Anteil von 20 % kippt die magnetisch leichte Achse in b-Richtung und ändert sich auch bei höheren Dotierungen nicht. Ein steigender Fe-Anteil äußert sich zudem in einer wachsenden Anisotropie zwischen den Kristallrichtungen im paramagnetischen Bereich.

Dieses Verhalten ist auf die deutlich unterschiedlichen magnetischen Anisotropiebeiträge der Mn^{2+} - und Fe^{2+} -Ionen zurückzuführen. Der antiferromagnetische Grundzustand in LiMnPO_4 mit Spinausrichtung parallel zur a-Achse ist dabei lediglich durch eine sehr geringe Anisotropieenergie stabilisiert [246], wohingegen die Anisotropiebeiträge in LiFePO_4 auf Grund der Spin-Bahn-Kopplung und der Kristallfeldeffekte die selbe Größenordnung wie die Austauschwechselwirkung zwischen den Momenten besitzen und damit eine robuste Struktur erzeugen [232, 238]. Auf diese Art genügt bereits eine geringe Konzentration von $x \leq 0.2$, um den magnetischen Grundzustand der Mischkristalle zu verändern.

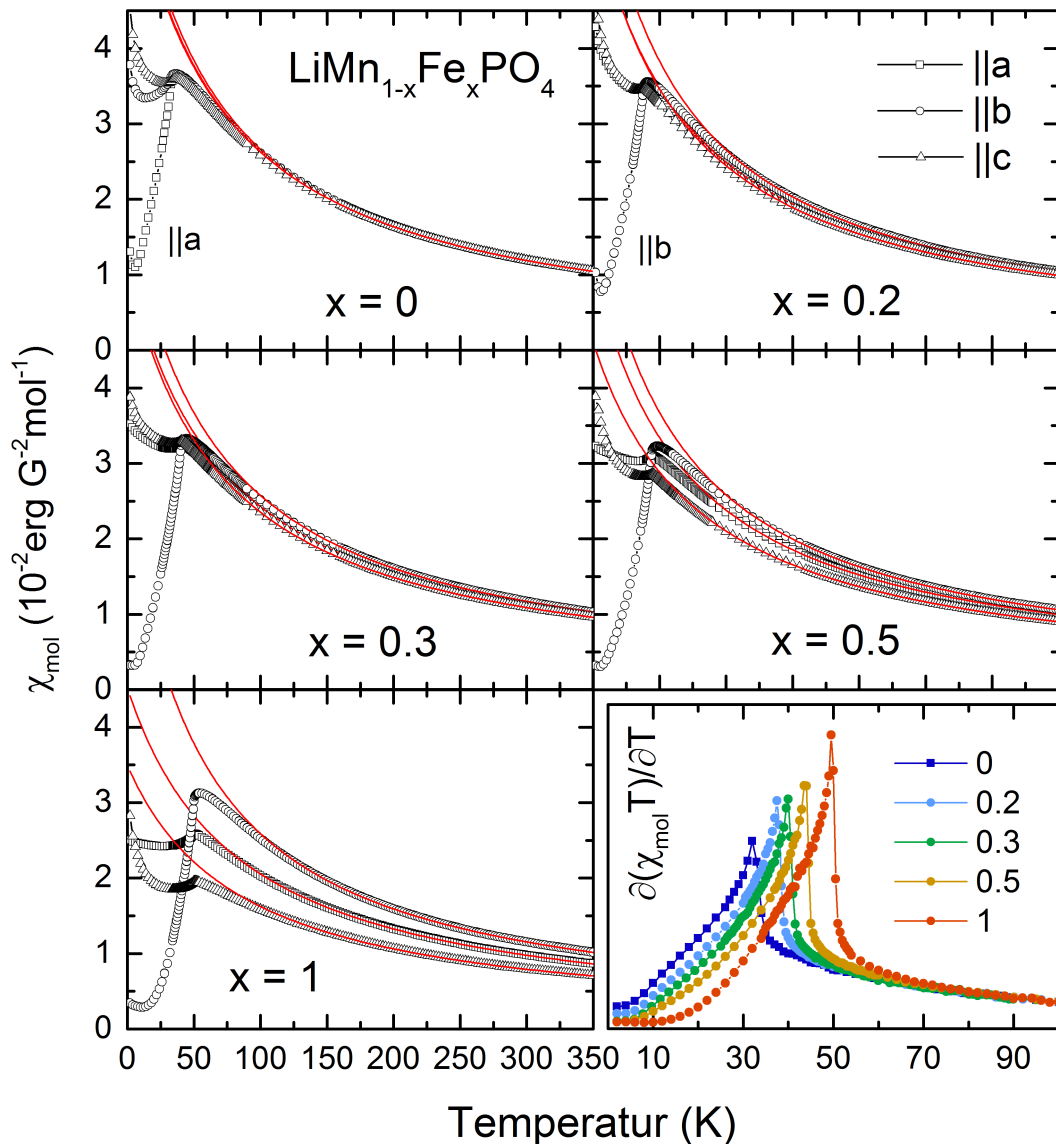


Abbildung 5.8.: Molare statische Suszeptibilität $\chi_{mol} = M/H$ bei $\mu_0 H = 0.1 \text{ T}$ von $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ entlang der kristallographischen Hauptachsen (offene Punkte) und überlagerte Curie-Weiss-Fits des Hochtemperaturbereichs (rote Linien) sowie die den antiferromagnetischen Phasenübergang kennzeichnende magnetische spezifische Wärme $\partial(\chi T)/\partial T$ (farbige Punkte, unten rechts).

Der in Abb. 5.8 zusätzlich dargestellte Niedrigtemperaturbereich der zur magnetischen spezifischen Wärme proportionalen Größe $\partial(\chi T)/\partial T$ [171, 172] zeigt ausgeprägte, λ -förmige Anomalien entlang der magnetisch leichten Achsen, welche die Ordnungstemperatur T_N der dotierten Systeme kennzeichnen. Diese zeigt keine lineare Dotierungsabhängigkeit. Die Schärfe der Anomalien kann als Indikator für eine hohe Kristallqualität gewertet werden. Die Position der Anomalien ist gegenüber dem Maximum der jeweiligen Suszeptibilitäten χ_{mol} in allen Dotierungen um 3.5(5)K zu tieferen Temperaturen verschoben.

Der Hochtemperaturverlauf der Suszeptibilitäten wurde mittels Curie-Weiss-Funktionen der Form $\chi_{mol} = C_m/(T - \theta) + \chi_0$ (siehe Abschnitt 2.2.2) gefittet, um das effektive Moment der magnetischen Ionen $\mu_{eff} = 2.82 \cdot C_m^{1/2}$ zu extrahieren. Die Fitergebnisse sind in Tab. 5.4 aufgelistet.

Tabelle 5.4.: Parameter der Curie-Weiss-Fits und aus $\partial(\chi T)/\partial T$ sowie C_P gewonnene Néel-Temperaturen. Der Wert der Weiss-Temperatur $\bar{\theta}$ ist für alle drei Kristallrichtungen gemittelt.

x	μ_{eff} (μ_B) a, b, c	$\bar{\theta}$ (K)	T_N^x (K)	T_N^{Cp} (K)
0	5.90(4)	-65(5)	32.5(5)	33.0(1)
0.2	5.86(7), 5.88(7), 5.75(3)	-69(8)	38.0(5)	
0.3	5.81(7), 5.85(7), 5.68(7)	-71(5)	40.5(5)	
0.5	5.63(7), 5.78(7), 5.50(7)	-74(10)	44.0(5)	44.0(5)
1	5.49(7), 5.65(4), 4.87(8)	-78(15)	49.5(5)	50.0(5)

Für LiMnPO_4 ergibt sich ein isotropes Moment von 5.90(4) μ_B pro Ion. Dies entspricht unter Berücksichtigung der $[\text{Ar}]3d^5$ Konfiguration der Mn^{2+} -Ionen mit $S_{Mn} = 5/2$ einem g-Faktor von $g_{Mn} = 2.01(3)$.

Wie die Darstellung der Dotierungsabhängigkeit des effektiven Moments in Abb.5.9 erkennen lässt, spaltet der in LiMnPO_4 isotrope g-Faktor durch die Fe-Dotierung auf und nimmt ab. Dieser Effekt ist am stärksten entlang der c-Achse ausgeprägt. Die Momente wurden als gewichtete Superposition der Mn^{2+} - und Fe^{2+} -Spins beschrieben, um den anisotropen g-Faktor des Fe-Spins zu berechnen:

$$\mu_{eff}(x) = [(1 - x) \cdot g_{Mn}^2 S_{Mn}(S_{Mn} + 1) + x \cdot g_{Fe}^2 S_{Fe}(S_{Fe} + 1)]^{1/2} \quad (5.2)$$

Dabei wurde die *high-Spin*-Konfiguration der Fe-Ionen von $S_{Fe} = 2$ angenommen. Die resultierenden g-Faktoren sind: $g_{Fe}||a = 2.23(3)$, $g_{Fe}||b = 2.31(2)$, $g_{Fe}||c = 2.02(6)$. Das so berechnete effektive Moment $\mu_{eff}(x)$ stimmt innerhalb der Messfehler mit den Daten überein. Das Verhältnis der g-Faktoren ist typisch für *high-Spin* Fe^{2+} -Ionen in einer verzerrten, sechsfachen Sauerstoffumgebung [173] und verdeutlicht den Beitrag von Kristallfeldeffekten und der Spin-Bahn-Kopplung. Die Ergebnisse für $x = 1$ stimmen mit den Angaben für LiFePO_4 in Ref. [238] überein.

Die aus den Curie-Weiss-Fits gewonnenen Weiss-Temperaturen $\bar{\theta}$ übersteigen die entsprechen-

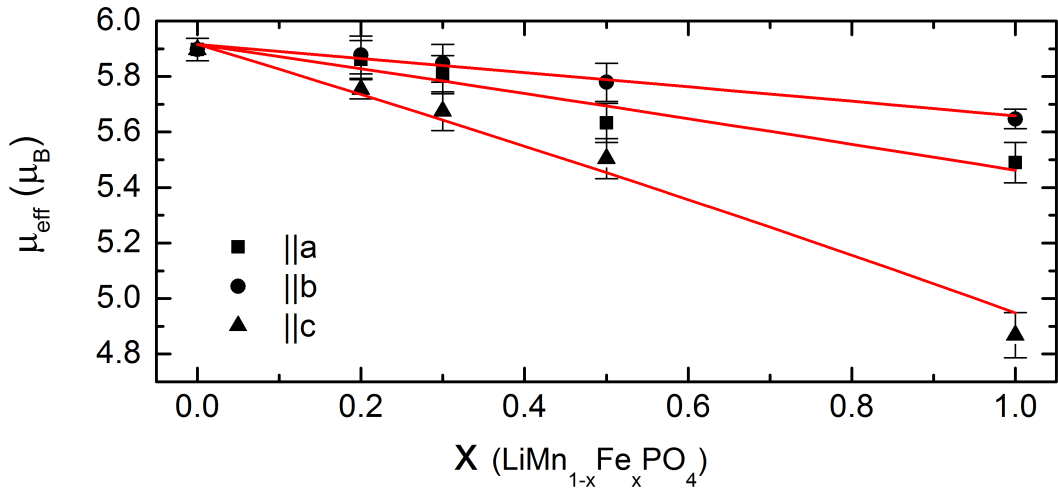


Abbildung 5.9.: Dotierungsabhängigkeit des effektiven magnetischen Moments μ_{eff} pro Formeleinheit (schwarze Punkte), sowie aus konstanten g-Faktoren von Mn^{2+} (isotrop) und Fe^{2+} (anisotrop) berechnetes Moment (rote Linien).

den Néel-Temperaturen T_N deutlich. Im Bild eines geometrisch frustrierten Systems beträgt der Frustrationsparameter $f = |\theta|/T_N \approx 2$ und deutet damit auf leicht frustrierte Systeme hin. Diese Beobachtung deckt sich mit den aus inelastischer Neutronenstreuung in den Ref. [232], [246] und [249] für LiMnPO_4 und LiFePO_4 ermittelten konkurrierenden antiferromagnetischen Austauschwechselwirkungen zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn in der (b,c)-Ebene.

5.2.2 TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER SPEZIFISCHEN WÄRME

Die Ergebnisse der Messungen der spezifischen Wärme C_P von Kristallen mit einer Dotierung von $x = 0, 0.5$ und 1 sind in Abb. 5.10 dargestellt. Der Verlauf der Temperaturabhängigkeit von C_P setzt sich aus phononischen Beiträgen und Spinbeiträgen, die im Bereich der Néel-Temperaturen die Form einer λ -artigen Anomalie besitzen, zusammen.

Die phononischen Beiträge wurden analog zu der Vorgehensweise in Ref. [250] durch die Summe der spezifischen Debye-Wärme und einer optischen Einstein-Mode angenähert:

$$C_P^{\text{Phonon}}(T) = \alpha \cdot [9R \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \cdot \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 \exp[x]}{(\exp[x] - 1)^2} dx] + (7 - \alpha) \cdot [3R \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \cdot \frac{\exp[\theta_E/T]}{(\exp[\theta_E/T] - 1)^2}] \quad (5.3)$$

Hierbei korrespondiert die Summe der Gewichtungsfaktoren α und $(7 - \alpha)$ mit den sieben Atomen der Basis. R entspricht der Gaskonstanten. Die Debye-Temperatur $\theta_D = 980$ K wurde theoretischen Berechnungen aus Ref. [251] entnommen. Die Einstein-Temperatur $\theta_E \approx 225$ K

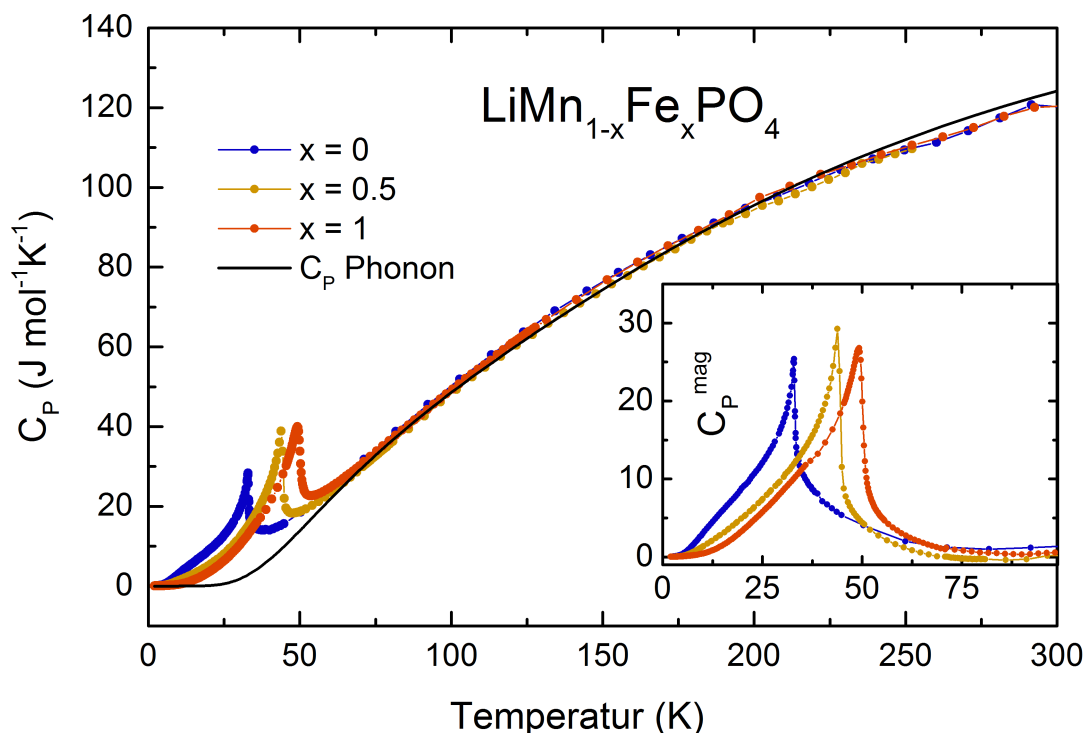


Abbildung 5.10.: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme C_P von $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ (farbige Punkte). Der Verlauf bei Temperaturen $T > 100$ K kann durch die Summe einer Debye- und einer Einstein-Mode beschrieben werden (schwarze Linie). Die eingesetzte Grafik zeigt die um den phononischen Anteil korrigierte spezifische Wärme C_P^{mag} und die mit dem antiferromagnetischen Phasenübergang assoziierten Anomalien.

und der Gewichtungsfaktor α wurden durch einen Fit an die Daten im Temperaturbereich zwischen 150 und 300 K angepasst.

Das Modell beschreibt die Daten aller drei Kristalle oberhalb von 100 K sehr gut und wurde verwendet, um die spezifische Wärme nach $C_P^{\text{mag}} = C_P - C_P^{\text{Phonon}}$ um die Beiträge der Gitterschwingungen zu korrigieren. Die Ergebnisse sind in der eingesetzten Grafik in Abb. 5.10 dargestellt. Die Position und Form der Anomalien deckt sich mit den Anomalien der nach $\partial(\chi T)/\partial T$ berechneten magnetischen spezifischen Wärme.

Der Entropiebeitrag von C_P^{mag} wurde nach $S_{\text{mol}} = \int_{2\text{K}}^{100\text{K}} C_P^{\text{mag}}/T dT$ für die zwei Endglieder LiMnPO_4 und LiFePO_4 zu $S_{\text{mol}}^{x=0} = 13.7$ und $S_{\text{mol}}^{x=1} = 13.2 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ bestimmt und liegt damit in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Werten von $S_{\text{mol}} = R \cdot \ln[2S + 1]$ mit $S_{\text{mol}} = 14.9$ ($S = 5/2$) und $S_{\text{mol}} = 13.4 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ($S = 2$).

5.2.3 FELDABHÄNGIGKEIT DER MAGNETISIERUNG

Die Feldabhängigkeit der Magnetisierung der Kristalle mit $x = 0, 0.2, 0.5$ und 1 ist für $T = 2\text{ K}$ in Abb. 5.11 dargestellt. Alle Dotierungen besitzen bei niedrigen Feldern entlang der a- und b-Achsen eine konstante Suszeptibilität. Im Einklang mit den temperaturabhängigen Messungen der statischen Suszeptibilität kann die a-Achse für LiMnPO_4 und die b-Achse für alle anderen Dotierungen $x \geq 0.2$ als magnetisch leichte Achse identifiziert werden.

Während der Verlauf der Magnetisierung aller Fe-haltigen Dotierungen ein nahezu lineares Verhalten entlang der leichten Achse aufweist, zeigt allein LiMnPO_4 innerhalb des experimentell zugänglichen Feldbereichs von bis zu 5 T einen steilen Anstieg bei $3.9(1)\text{ T}$ entlang der a-Achse. Der folgende lineare Verlauf der Magnetisierung bei einer Feldstärke größer 4.5 T entspricht in etwa dem Verlauf entlang der b- und c-Achse. Somit kann die Magnetisierungsänderung als Spin-Flop-Übergang klassifiziert werden. Dieser wird in Abschnitt 5.2.4 näher untersucht.

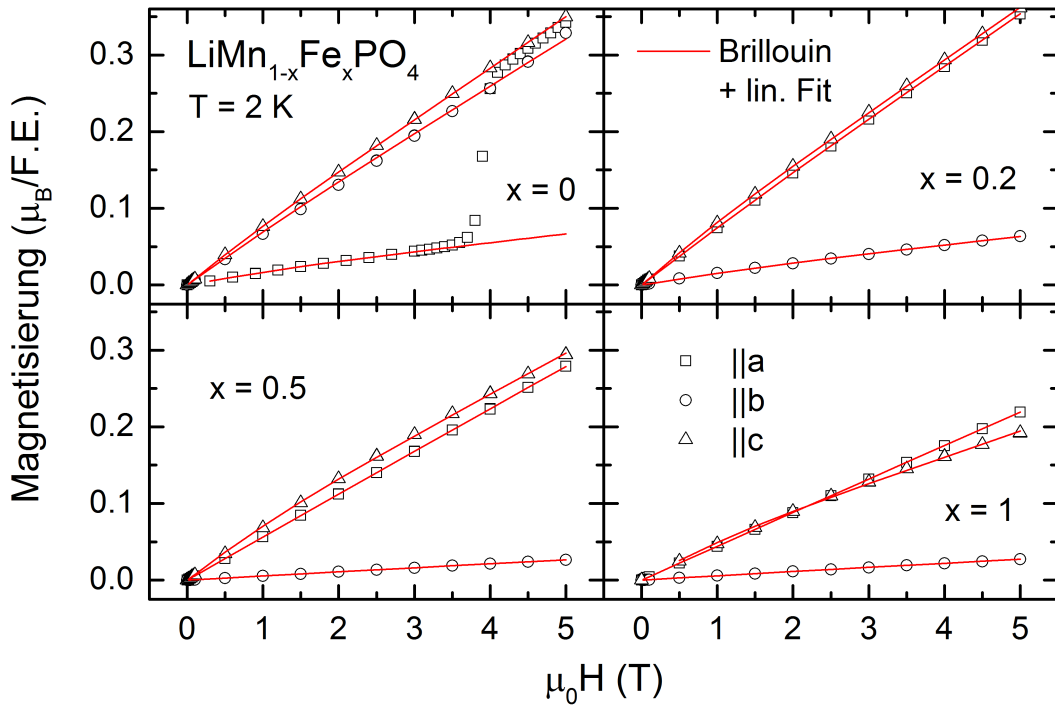


Abbildung 5.11.: Feldabhängigkeit der Magnetisierung von $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ bei 2 K (offene Datenpunkte). Entlang der c-Achsen der Kristalle ist ein zusätzliches, nicht geordnetes Moment erkennbar. LiMnPO_4 vollzieht einen Spin-Flop-Phasenübergang bei $3.9(1)\text{ T}$. Die Daten werden durch die Summe einer Brillouin- und einer linearen Funktion beschrieben (rote Linien).

Die Feldabhängigkeit der Magnetisierung besitzt zusätzlich zu dem in LiMnPO_4 beobachteten Spin-Flop-Übergang in allen Kristallen eine nicht-lineare Komponente (vgl. Curie-Anstieg in χ_{mol} bei niedrigen Temperaturen), was auf die Anwesenheit kleiner, nicht antiferromagnetisch geordneter Momente hindeutet. Entlang der c-Achse ist die Abweichung von einer linearen Feldabhängigkeit gegenüber der a- und b-Richtung deutlich stärker ausgeprägt, wobei die

Anisotropie dieses Effekts mit steigendem Fe-Anteil x der Kristalle zunimmt.

Zur Quantifizierung des nicht-linearen Anteils der Magnetisierung und der Anisotropie zwischen den Richtungen wurden die Daten mittels der Summe aus einer Brillouin-Funktion $B_{g,S}(H)$ (siehe Abschnitt 2.2.1) und einer linearen Funktion angenähert:

$$M(H) = N_{\text{para}} \cdot M_{g,S} \cdot B_{g,S}(H) + \chi_{\text{konst}} \cdot \mu_0 H \quad (5.4)$$

Auf diese Weise wird das magnetische Verhalten der Kristalle als Überlagerung antiferromagnetisch geordneter und freier Momente beschrieben. Da nicht bekannt ist, welcher Gesamtdrehimpuls den freien Momenten zugrunde liegt, wurden die Parameter der Brillouinfunktion auf $g = 2$ und $S = 2$ fixiert. Dies stellt eine grobe Beschreibung der Spins von $\text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ - oder $\text{Mn}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ -Ionen dar. Die Ergebnisse der Fits sind in Tab. 5.5 zusammengefasst und in Abb. 5.11 überlagert zu den Messdaten dargestellt.

Tabelle 5.5.: Fit-Parameter der Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei 2 K von $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$.

x	$N_{\text{para}} \text{a}$ (10^{-3})	$N_{\text{para}} \text{b}$ (10^{-3})	$N_{\text{para}} \text{c}$ (10^{-3})	$\chi_{\text{konst}} \text{a}$ ($10^{-2} \mu_{\text{B}}/\text{T}$)	$\chi_{\text{konst}} \text{b}$ ($10^{-2} \mu_{\text{B}}/\text{T}$)	$\chi_{\text{konst}} \text{c}$ ($10^{-2} \mu_{\text{B}}/\text{T}$)
0	1.9(1)	2.1(2)	4.4(2)	1.22(3)	6.19(5)	6.65(7)
0.2	2.7(1)	1.8(1)	6.0(2)	6.87(6)	1.13(4)	6.76(6)
0.3	0.98(5)	0.74(6)	3.3(1)	6.10(5)	0.44(3)	6.03(6)
0.5	0.45(4)	0.2(5)	7.6(1)	5.54(4)	0.52(4)	5.33(3)
1	0.23(4)	0.20(2)	6.9(1)	4.36(5)	0.53(4)	3.34(4)

Die Anisotropie des Brillouin-Anteils ist für LiMnPO_4 am geringsten. Die Abweichungen von einem linearen Magnetisierungsverlauf können durch die Anwesenheit einiger Promille freier Spins in der Probe beschrieben werden. Der paramagnetische Anteil nimmt bei steigender Fe-Dotierung entlang der a- und b-Achsen deutlich ab und entlang der c-Achse leicht zu.

Völlig freie Momente besitzen keine Anisotropie. Der maximale Anteil derartiger, tatsächlich in den Materialien vorhandener Momente kann daher aus dem mittleren Wert N_{para} der in erster Näherung isotropen a- und b-Achsen abgeschätzt werden. Im Bild magnetischer Verunreinigungen oder Fremdphasen besteht damit eine Tendenz zur verstärkten Anhäufung in den Mn-reichen Phasen. Denkbare Ursachen sind Kristalldefekte, welche lokal die antiferromagnetische Kopplung schwächen und damit freie Spins ermöglichen oder die Anwesenheit von in den Kristallen eingeschlossenen Fremdphasen wie zweiwertiger oder dreiwertiger Metalloxide.

Auf Grund der hohen Anisotropie können die Abweichungen vom linearen Verlauf entlang der c-Achse für die Fe-reichen Phasen $x \geq 0.5$ auch unter Einbeziehung eines anisotropen g-Faktors nicht durch Verunreinigungen erklärt werden. Zur näheren Analyse wurde daher angenommen, dass die Effekte in dieser Kristallrichtung durch zwei unterschiedliche Beiträge: 1. den Anteil freier isotroper Momente und 2. durch ein zusätzliches, stark anisotropes Moment

verursacht werden. Um die Größenordnung dieses zusätzlichen Moments zu quantifizieren, wurden die Magnetisierungsdaten der c-Achse um die Beiträge $M_{\text{frei}}^{a/b}(H) = N_{\text{para}}^{a/b} \cdot 4\mu_B \cdot B_{2,2}(H)$ der freien Momente und des linearen Anteils $M_{\text{lin}}(H) = \chi_{\text{konst}}\mu_0 H$ korrigiert. Die Ergebnisse $M_{\text{korrr}} = M(H) - M_{\text{frei}}^{a/b}(H) - M_{\text{lin}}(H)$ sind in Abb. 5.12 (a) dargestellt.

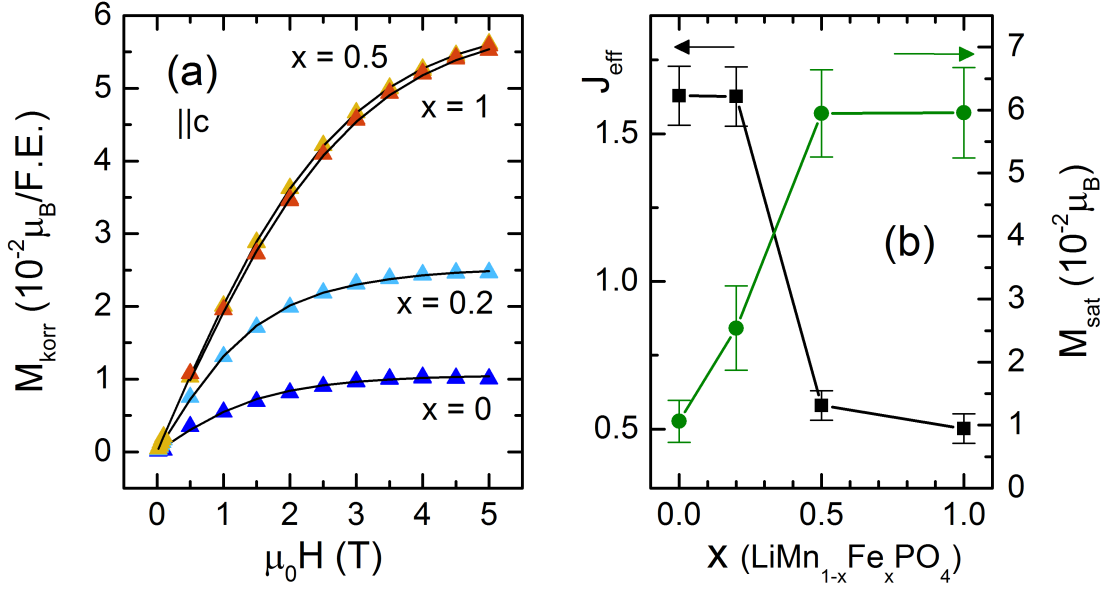


Abbildung 5.12.: Um den linearen Anteil und das isotrope freie Moment korrigierte Feldabhängigkeit der Magnetisierung M_{korrr} entlang der c-Achse der $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ Kristalle (a) (farbige Punkte). Der Verlauf der Messdaten wurde mittels Brillouin-Funktionen angenähert (schwarze Linien). Sättigungsmoment M_{sat} (grüne Punkte) und Gesamtdrehimpuls J_{eff} (schwarze Punkte) aus den Brillouin-Fits (b).

Das verbliebene anisotrope Moment wurde durch Anpassung einer Brillouinfunktion $M_{\text{korrr}}(H) = M_{\text{sat}} \cdot B_{g,S}(H)$ an die korrigierten Daten ermittelt. Zur besseren Beschreibung der Daten wurde der Spinparameter der Funktion als Gesamtdrehimpuls $S = J_{\text{eff}}$ bei einem fixierten g-Faktor von 2 gefittet. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.12 (a) und (b) dargestellt.

Es ist erkennbar, dass die Magnetisierung der Mn-reichen Phasen ($x \leq 0.2$) durch einen Drehimpuls $J \approx 3/2$, die der Fe-reichen Phasen ($x \geq 0.5$) durch $J \approx 1/2$ beschrieben werden kann. Das Sättigungsmoment beträgt für LiFePO_4 und $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ $0.060(1) \mu_B/\text{F.E.}$ und nimmt bei höherem Mn-Anteil deutlich ab.

Der beobachtete Magnetisierungseffekt kann damit als dotierungsabhängiges, quasi-freies Moment entlang der c-Achse beschrieben werden. Es ist wahrscheinlich, dass die Anisotropie durch intrinsische kristalline Eigenschaften der Materialien erzeugt wird.

Die magnetische Struktur der LiMnPO_4 und LiFePO_4 Endglieder wurde durch Vaknin et al. mittels inelastischer Neutronenstreuung untersucht [17, 232, 246, 249]. Dabei wurde festgestellt, dass die Ausrichtung der Momente in LiFePO_4 im antiferromagnetisch geordneten Grundzustand eine leichte Verkipfung um wenige Grad gegenüber der kristallographischen b-Achse aufweist. Die Spins sind kollinear in Richtung der a-Achse verkippt und besitzen eine

zusätzliche Verkantung in c-Richtung, welche ein Moment von $0.063(5) \mu_B$ pro Ion erzeugt und ein Resultat antisymmetrischer Wechselwirkungsterme der Form $D_{ij}(\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$ ist. [249] Da die zu Grunde liegende Symmetrie der Spinstruktur und der magnetischen Wechselwirkung der *Pnma*-Symmetrie des Kristallgitters widerspricht wurde gefolgert, dass die Kristallstruktur gegenüber der *Pnma*-Symmetrie geringe Verzerrungen aufweist. Diese sind evtl. so gering, dass sie in den bislang durchgeführten strukturanalytischen Untersuchungen nicht beobachtet werden konnten.

Das in Ref. [249] gemessene Moment der Spin-Verkantung in c-Richtung entspricht der Größenordnung des in der hier vorliegenden Arbeit beobachteten anisotropen quasi-freien Moments. Es ist damit möglich, dass die gemessene nichtlineare Magnetisierung Resultat der Ausrichtung eines derartigen verkanteten Moments ist. Hierbei sei angemerkt, dass in den in Ref. [17] dargestellten äquivalenten Untersuchungen an LiMnPO_4 weder eine Spin-Verkantung noch eine kollineare Rotation der Momente festgestellt werden konnte. Dies deckt sich mit der Beobachtung des bei sinkender Fe-Dotierung kleiner werdenden quasi-freien Moments in der hier vorliegenden Arbeit.

5.2.4 MAGNETISCHE PHASENDIAGRAMME VON LiMnPO_4 UND LiFePO_4

Der Stabilitätsbereich der antiferromagnetischen Ordnung in LiMnPO_4 wurde mittels temperatur- und feldabhängiger Magnetisierungsmessungen analog zu den in 5.2.1 und 5.2.3 gezeigten Ergebnissen untersucht. Dazu wurde die statische Suszeptibilität χ_{mol} bei Feldern von $\mu_0 H = 0.1, 1, 2$ und 3 T parallel zur kristallographischen a-Achse gemessen (Daten sind nicht gezeigt). Eine Feldabhängigkeit der aus dem Maximum von $\partial(\chi T)/\partial T$ abgelesenen Ordnungstemperatur $T_N = 34.0(5)$ K ist innerhalb der Messungenauigkeit von 0.5 K nicht erkennbar.

Der in den $M(H)$ Magnetisierungsdaten parallel zur a-Richtung auftretende Spin-Flop-Übergang wurde bei $T = 2, 10, 15, 20$ und 30 K untersucht. Die Daten sind in Abb. 5.13 (a) dargestellt. Äquivalent zu dem bei 2 K beobachteten Spin-Flop bei $\mu_0 H_{SF} = 3.9(1)$ T ist auch ein Übergang bei höheren Temperaturen zu erkennen. Das aus dem Punkt des steilsten Magnetisierungsanstiegs gewählte Spin-Flop-Feld $\mu_0 H_{SF}$ verschiebt sich mit steigender Temperatur zu höheren Feldern. So beträgt $\mu_0 H_{SF} = 4.7(1)$ T bei 30 K nahe T_N .

Die Temperaturabhängigkeit des Spin-Flop-Feldes und die Néel-Temperaturen der Suszeptibilitätsmessungen sind im Phasendiagramm in Abb. 5.13 (b) zusammengefasst.

Die in Ref. [17] mittels inelastischer Neutronenstreuung ermittelte Spinstruktur von LiMnPO_4 bestätigt die antiferromagnetische Ausrichtung der Momente entlang der a-Achse unterhalb von T_N . In der Spin-Flop-Phase sind die Momente senkrecht zum externen Magnetfeld und parallel zur c-Achse ausgerichtet. Eine Sättigung des Moments bis $\mu_0 H_{ext} = 12$ T wurde nicht festgestellt.

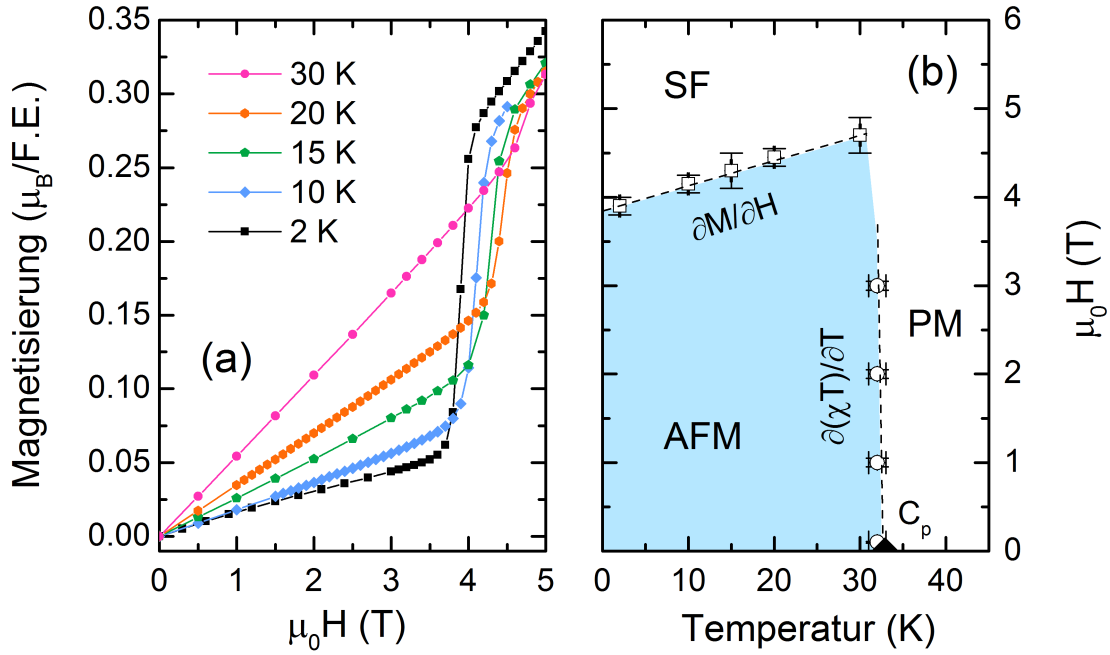


Abbildung 5.13.: Feldabhängigkeit der Magnetisierung von LiMnPO₄ bei Temperaturen unterhalb von T_N (a). Aus den Maxima in $\partial M/\partial H$ und $\partial(\chi T)/\partial T$ erzeugtes Phasendiagramm (b).

Ein Spin-Flop-Übergang bei Feldern $\mu_0 H \leq 5$ T tritt in den Materialien mit einem Fe-Anteil von $x \geq 0.2$ nicht auf. Ähnlich zur Verkipfung der magnetisch leichten Achse in b-Richtung kann dieser Effekt durch die deutlich unterschiedlichen Anisotropieenergien D der Mn²⁺- und Fe²⁺-Ionen erklärt werden. In LiMnPO₄ ist die Anisotropieenergie $D_b, D_c \approx 10^{-2}$ meV lediglich Folge der Dipol-Dipol Wechselwirkung der Momente und eines kleinen Spin-Bahn-Beitrags höherer Ordnung [246, 249]. Auf Grund deutlicher Spin-Bahn-Beiträge in LiFePO₄, welche Resultat eines nur teilweise unterdrückten Bahn-Moments in der Elektronenkonfiguration $t_{2g}^4 e_g^2$ sind, übersteigt die Anisotropieenergie $D_b, D_c \approx 1$ meV den Wert in LiMnPO₄ um etwa zwei Größenordnungen [232, 249].

In Ref. [232] wurde in der Dispersionskurve inelastischer Neutronen unterhalb von T_N eine einzelne Anregung bei 5.9 meV für LiFePO₄ beobachtet. Im Sinne einer Spin-Flop-Anregung entspräche diese in einem externen Magnetfeld H der Zeemann-Energiedifferenz zwischen Grundzustand und SF-Phase $\Delta E = \mu_0 \cdot (\mu_{SF} - \mu_{\text{Grund}}) \cdot H_{SF}$. Das Moment μ_{SF} kann durch die in Tab. 5.5 angegebene Suszeptibilität der a-Achse von $\chi_{\text{konst}} = 4.36(5) \cdot 10^{-2} \mu_B/\text{T}$ zu $\mu_{SF} = \mu_0 \chi_{\text{konst}} H_{SF}$ abgeschätzt werden. Demnach folgt ein Spin-Flop-Feld von $\mu_0 H_{SF} \approx 48$ T. Hierbei sei angemerkt, dass diese Vorgehensweise das Spin-Flop-Feld in LiMnPO₄ mit $\Delta E \approx 0.5$ meV [246] entsprechend $\mu_0 H_{SF} \approx 11$ T deutlich überschätzt.

Die Feldabhängigkeit der Ordnungstemperatur T_N des orientierten LiFePO_4 Einkristalls wurde mittels Messung der thermischen Ausdehnung und Magnetostriktion untersucht [248]. Die Magnetostriktion entlang der leichten Achse in Abb. 5.14 (a) zeigt einen den Phasenübergang kennzeichnenden Knick. Die Ordnungstemperatur wird von 50 K bei 6.6(2) T durch ein höheres Magnetfeld von 13.1(2) T um etwa 2 K unterdrückt.

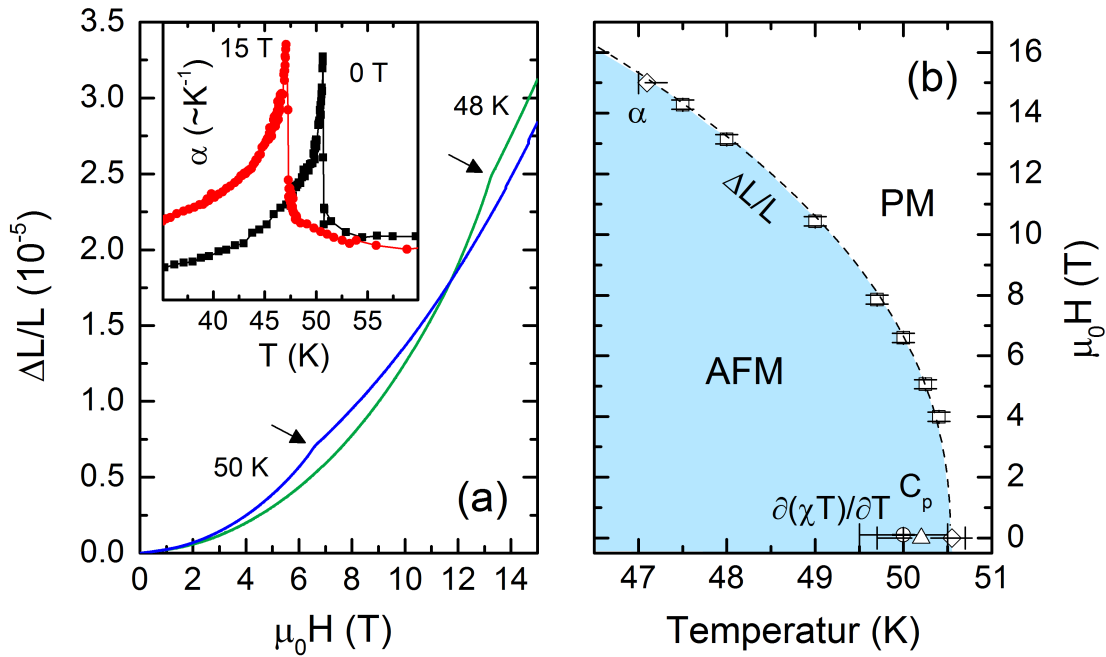


Abbildung 5.14.: Die Magnetostriktion (blaue/grüne Linien) und thermische Ausdehnung (rote/schwarze Punkte in eingesetzter Grafik) von LiFePO_4 zeigen die Feldabhängigkeit der Ordnungstemperatur T_N (a). Resultierendes Phasendiagramm (b).

Die Anomalien im thermischen Ausdehnungskoeffizienten α entsprechen in ihrer Form dem magnetischen Anteil der spezifischen Wärme C_P (vgl. Abb. 5.10). Auch hier zeigt sich eine nur geringe Feldabhängigkeit der Ordnungstemperatur von $\Delta T_N = 3.4(2)$ K zwischen 0 und 15 T. Die Ergebnisse sind als Phasendiagramm in Abb. 5.14 (b) zusammengefasst. Die Phasengrenze folgt einem Potenzgesetz der Form $\mu_0 H(T) \propto (T_N - T)^\kappa$ mit einem kritischen Exponenten $\kappa = 0.44(1)$.

5.2.5 ZUSAMMENFASSUNG

Die Feld- und Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung der $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ Einkristalle zeigt scharfe Phasenübergänge, die mit der langreichweitigen antiferromagnetischen Ordnung der Systeme assoziiert sind. Die ausgeprägten Maxima in den die Thermodynamik der Systeme beschreibenden Funktionen lassen auf eine gute Kristallinität der Materialien schließen. Die Anisotropie der magnetischen Eigenschaften wird wesentlich durch die Fe-Dotierung der Kristalle beeinflusst. So genügt bereits ein Fe-Anteil von $x \leq 0.2$, um die magnetisch leichte Achse aus der a-Richtung für LiMnPO_4 in die b-Richtung zu verkippen. Ein möglicher Spin-Flop-Übergang der Fe-dotierten Systeme findet innerhalb des experimentell zugänglichen Messfeldes von 5 T nicht statt. Die Materialien besitzen zudem bei 2 K ein freies, jedoch deutlich anisotropes Moment, welches evtl. Resultat von verkanteten Spins der Fe^{2+} -Ionen ist. Die Phasengrenze des antiferromagnetischen Grundzustandes von LiMnPO_4 wurde durch die Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen konstruiert und eine geringe Feldabhängigkeit der Ordnungstemperatur von LiFePO_4 durch Magnetostruktionsmessungen ermittelt.

5.3 IMPEDANZSPEKTROSKOPIE AN $\text{Li}(\text{Mn},\text{Fe})\text{PO}_4$

Die Einsetzbarkeit und Leistungsfähigkeit von Interkalationsmaterialien in Lithium-Ionen Batterien ist wesentlich durch deren elektronische und ionische Leitfähigkeit bestimmt. Während LiFePO_4 , als Vertreter der olivin-artigen Phosphate, bei Raumtemperatur ein guter Isolator ist ($\sigma \approx 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$ [20]), können die assoziierten kinetischen Hemmungen effektiv durch Nano- und Kohlenstoffstrukturierung der Materialien ausgeglichen werden. [253, 254] Eine ausreichend hohe Ionenmobilität hingegen erfordert sowohl die Anpassung von Partikeloberflächen- als auch der *bulk*-Eigenschaften. Dazu ist u.A. eine genaue Kenntniss des Li-Diffusionsmechanismus und der anisotropen *bulk*-Eigenschaften in den Interkalationsstrukturen notwendig. Um Oberflächen- von *bulk*-Effekten unterscheiden zu können, bieten sich insbesondere Messungen an makroskopischen einkristallinen Proben an.

Im folgenden Abschnitt werden temperatur-, richtungs- und frequenzabhängige Impedanzmessungen an $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ Einkristallen gezeigt. Dazu wird zunächst in Abschnitt 5.3.1 ein einfaches Modell der ionischen Leitfähigkeit in Festkörpern vorgestellt. Die in Abschnitt 5.3.2 aufgeführten Messdaten wurden mittels R||Q-Gliedern angefitet und analysiert. Die extrahierten Leitfähigkeiten besitzen eine arrheniusförmige exponentielle Temperaturabhängigkeit und zeigen eine dotierungsabhängige Anisotropie. LiFePO_4 besitzt unter allen Materialien der Dotierungsreihe die höchste spezifische Leitfähigkeit.

5.3.1 IONENLEITFÄHIGKEIT IM FESTKÖRPER

Im einfachsten Fall kann der ionische Ladungstransport in einem Kristall als Hüpfprozess von Ionen zwischen verschiedenen Gleichgewichtspositionen entlang eines externen Feldgradienten aufgefasst werden. Die möglichen Positionen sind dabei durch die Atome der Kristallstruktur vorgegeben und energetisch durch ein ortsabhängiges Potential voneinander getrennt, welches durch thermische Anregung der Ionen überwunden werden kann. Allgemein besitzt eine derartige Gleichstromleitfähigkeit die Abhängigkeit:

$$\sigma_{dc} \propto q^2 \cdot c(c_G - c) \frac{\omega_H \cdot a^2}{k_B T} \quad (5.5)$$

wobei q die Ladung des Ions, c die Konzentration mobiler Ionen und $(c_G - c)$ die Konzentration freier, durch die Ionen besetzbarer Gitterplätze, ω_H die Hüpfrate, a die Distanz zwischen zwei Gitterpositionen und $k_B T$ die mit der Boltzmann-Konstanten multiplizierte, absolute Temperatur darstellt. [255, 256] Hierbei kann sowohl die Hüpfrate als auch die Konzentration der mobilen Ionen eine zusätzliche Temperaturabhängigkeit aufweisen.

Beide können als Funktionen der Form:

$$\begin{aligned}\omega_H &= \omega_0 \cdot \exp[\Delta S_a/k_B] \cdot \exp[-E_a/k_B T] = \omega_{\text{eff}} \cdot \exp[-E_a/k_B T] \\ c &= c_0 \cdot \exp[\Delta S_c/k_B] \cdot \exp[-E_c/k_B T] = c_{\text{eff}} \cdot \exp[-E_c/k_B T]\end{aligned}\quad (5.6)$$

dargestellt werden, wobei ω_0 und c_0 die Rate und Konzentration bei $T \rightarrow \infty$, ΔS_a und ΔS_c die Entropieänderung des Hüpfprozesses bzw. der Erzeugung eines mobilen Ladungsträgers, E_a und E_c die Aktivierungsenergien der Prozesse und ω_{eff} , c_{eff} die um den Beitrag der Entropieänderung erweiterte effektive Rate und Konzentration bei $T \rightarrow \infty$ darstellen. Die thermische Erzeugung mobiler Ionen ist dabei als Erzeugung von Punktdefekten im Kristall denkbar, welche die Entropie des Systems erhöhen und damit einen thermodynamisch erforderlichen Prozess darstellen. Da die Hüpfrate im Allgemeinen nicht bekannt ist, kann aus dem thermischen Verlauf von σ nicht direkt zwischen Aktivierung der Mobilität und Ladungsträgererzeugung unterschieden werden. Die „Arrhenius“-Leitfähigkeit der Form:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \cdot \exp[-E_A/(k_B T)] \quad (5.7)$$

gibt damit die Abhängigkeit der DC-Leitfähigkeit von einer effektiven Anregungsenergie E_A wieder, welche eine Funktion von E_a und E_c ist. Eine Möglichkeit, die Hüpfrate gesondert zu untersuchen, stellen Ultraschall- und NMR-Messungen dar, da sie einen direkten Zugang zur Ionenbewegung bieten. Alle Vorfaktoren und die inverse Temperaturabhängigkeit wurden in σ_0 absorbiert. Für die Änderung der Leitfähigkeit in einem kleinen Temperaturbereich, wie er in der hier vorliegenden Arbeit untersucht wurde, dominiert die exponentielle Abhängigkeit. [257]

5.3.1.1 AC LEITFÄHIGKEIT

Die dielektrische Spektroskopie an Festkörpern bietet die Möglichkeit, die Eigenschaften verschiedener Prozesse und charakteristischer Zeitskalen zu trennen und aufzulösen. Dabei können abhängig von der Anregungsfrequenz z.B. Informationen über elektronische oder ionische Polarisationsvorgänge, Dipolanregungen, ionische Leitfähigkeit oder andere Prozesse, wie Phasenübergänge, aus der Systemantwort gewonnen werden, sofern ein Kopplungsmechanismus an das externe elektrische Feld besteht. [258]

Für Frequenzen bis in den GHz-Bereich stellt die Impedanzspektroskopie eine praktikable Methode dar, Materialien zu untersuchen, indem die komplexe Funktion Z^* aus Phasenverschiebung und Amplitude von Strom- und Spannungssignal errechnet wird:

$$Z^* = \hat{U}/\hat{I} \cdot \exp[\phi_U - \phi_I] \quad (5.8)$$

wobei \hat{U} und \hat{I} die Amplituden von Spannung und Strom, sowie ϕ_U und ϕ_I deren Phase darstellen.

Neben der Impedanz $Z^* = Z' - iZ''$ und Admittanz $Y^* = Y' + iY'' = Z^{*-1}$ können die dielektrischen Eigenschaften durch weitere Funktionen beschrieben werden. Insbesondere für die Unterscheidung zwischen lokalisierten Polarisationseffekten und langreichweitigem Ladungstransport ist die Analyse der dielektrischen Modul- $M^* = M' + iM''$ und Permittivitätsfunktionen $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' = M^{*-1}$, sowie des dielektrischen Verlustwinkels $\tan[\delta] = Z'/Z''$ hilfreich, wobei durch die Leerkapazität C_0 des Messaufbaus (siehe Abschnitt 2.3) der Zusammenhang:

$$Z^* = 1/(i\omega C_0 \epsilon^*) \quad (5.9)$$

besteht. ω entspricht dabei der Anregungsfrequenz.

Die Charakteristik des Imaginärteils der dielektrischen Funktionen kann Aufschluss über die dissipativen Vorgänge des zu Grunde liegenden Prozesses geben. Lokalisierte Relaxationsprozesse sind auf Grund des im Resonanzbereich auftretenden dielektrischen Verlustes durch konkomitante Maxima in ϵ'' , M'' und $\tan[\delta]$ erkennbar, während langreichweitige Ionenleitung durch Maxima in M'' und Z'' bei konstanter Permittivität ϵ'' gekennzeichnet ist. [255, 256, 259, 260]

Der in realen Systemen erwartete Überlapp der mit Z'' , ϵ'' , M'' und $\tan[\delta]$ assoziierten Peakfrequenzen ist hierbei abhängig vom Relaxationsverhältnis $r = \epsilon'_s/\epsilon'_\infty$, welches als Verhältnis der Permittivität bei $\omega = 0$ und $\omega \rightarrow \infty$ ein Maß für die Stärke des vorliegenden Relaxationsmechanismus darstellt. Lokalisierte Polarisationsprozesse in Isolatoren sind häufig durch ein geringes Verhältnis $r < 9$ und einen hohen Peakfrequenz-Überlapp, ionische Leiter durch ein großes Verhältnis r charakterisiert. [260] Die jeweiligen Peakfrequenzen ω_P sind typischen Relaxationszeiten $\tau_P = 1/\omega_P$ zugeordnet. Während diese im Fall von Polarisationsprozessen der Resonanzfrequenz der Ladungsverschiebung zugeordnet werden können, ist τ_P für ionische Leiter als charakteristische Zeit für den durch Ladungstransport verursachten exponentiellen Abbau eines über der Probe bestehenden elektrischen Feldes interpretierbar.

Ein weiterer Vorteil der Betrachtung verschiedener dielektrischer Funktionen stellt die Unterscheidbarkeit zwischen *bulk*- und Oberflächeneffekten dar. Die in typischen Zwei-Elektroden Versuchsanordnungen, wie sie auch im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit verwendet wurden, auftretenden Polarisationseffekte an der Grenzschicht zwischen Probe und Messelektrode können bei tiefen Frequenzen die eigentlichen *bulk*-Eigenschaften überdecken. [136, 166, 261] Während dies häufig als Niederfrequenzanstieg in Z'' und ϵ' erkennbar ist [262], verhält sich der Imaginärteil der Modulusfunktion M'' kaum sensitiv gegenüber Oberflächeneffekten [166, 262].

Dies schließt neben der durch den Messaufbau bedingten Elektrodenpolarisation auch durch Korngrenzen hervorgerufene Effekte, wie sie insbesondere bei der Messung von Pulvern oder unvollkommenen Einkristallen auftreten, mit ein.

Die Wechselstromleitfähigkeit ist damit eine im Allgemeinen komplexe und frequenzabhängige Funktion. Trotz der beschriebenen starken nicht-*bulk*-Beiträge bei niedrigen Frequenzen kann die Ermittlung der Wechselstromleitfähigkeit σ_{ac} dennoch Vorteile gegenüber der direkten Messung von σ_{dc} bieten.

Im einfachsten Fall setzt sich σ_{ac} zusammen aus der in Gl. 5.7 angegebenen Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} und einer Dispersionsfunktion $F(\omega)$:

$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} \cdot F(\omega) \quad (5.10)$$

σ_{dc} kann dann als Extrapolation für $\omega \rightarrow 0$ ermittelt werden. [261]

Hierbei sei angemerkt, dass σ_{ac} im Allgemeinen gegenüber σ_{dc} weniger sensitiv gegenüber Kristalldefekten und der Störung von Ladungstransportpfaden ist, da die zur Leitung notwendige defektfreie Längenskala durch die Frequenz des Anregungssignals gegeben ist. Die Gleichstromleitfähigkeit wird durch die Extrapolation von hohen Frequenzen daher tendenziell überschätzt. [255]

5.3.1.2 DISPERSIONSFUNKTIONEN

Die Dispersionsfunktion $F(\omega)$ entspricht sowohl für eine Debye-Relaxation von Dipolen als auch für einen idealen ionischen Leiter dem Frequenzverhalten einer Parallelschaltung eines Widerstands und einer Kapazität (R||C-Parallelglied) mit $F(\omega) = 1 + i\omega CR^{-1}$, wobei R dem Ohm'schen Widerstand und C der Kapazität des Schwingkreises entspricht. [259] Dies gilt jedoch nur dann, wenn der Prozess durch eine einzige Zeitkonstante charakterisiert ist. Reale Systeme mit einer endlichen Verteilung von Relaxationszeiten besitzen gegenüber einem idealen R||C-Glied aufgeweitete Resonanzmerkmale in der Dispersionsfunktion. In diesem Fall kann das System besser durch den Frequenzgang eines R||Q-Gliedes beschrieben werden. [166] Das sogenannte *Constant-Phase-Element* (CPE) Q entspricht einer Verteilung und Kombination von R||C Gliedern und wird durch die verallgemeinerte Kapazität Q und einen Phasenwinkel α parametrisiert. Die Dispersionsfunktion ergibt sich zu:

$$F(\omega) = 1 + (i\omega)^\alpha QR^{-1} \quad (5.11)$$

Für $\alpha = 1$ ergibt sich der Grenzfall einer idealen Kapazität. Eine deutliche Relaxationszeitverteilung, wie sie für Grenz- und Oberflächeneffekte zu erwarten ist, äußert sich in einem Phasenwinkel $\alpha < 1$.

5.3.2 MESSDATEN UND DATENANALYSE

Der Ionenleitfähigkeitsmechanismus olivin-artiger Phosphate wurde in der Literatur insbesondere für LiFePO_4 sowohl experimentell [201, 239, 240, 241, 263] als auch theoretisch [245, 264, 265] untersucht. Die theoretischen Modelle deuten dabei mehrheitlich auf bevorzugte Ionendiffusionspfade entlang der kristallographischen b-Achse hin und zeigen, dass eine eindimensionale, zickzackförmige Li-Bewegung im Fall perfekter, bzw. defektfreier Kristallstrukturen mit der niedrigsten Sprungenergie der Ionen assoziiert ist. Diese Bewegung kann z.B. als Sprung eines auf seiner Gleichgewichtsposition befindlichen Li-Ions $\text{Li}_{\text{Li}}^{\times}$ auf eine Li-Leerstelle V'_{Li} , gemäß $\text{Li}_{\text{Li}}^{\times} \rightarrow \text{V}'_{\text{Li}}$ innerhalb der b-Diffusionspfade verstanden werden (siehe Abb. 5.15 (a)).

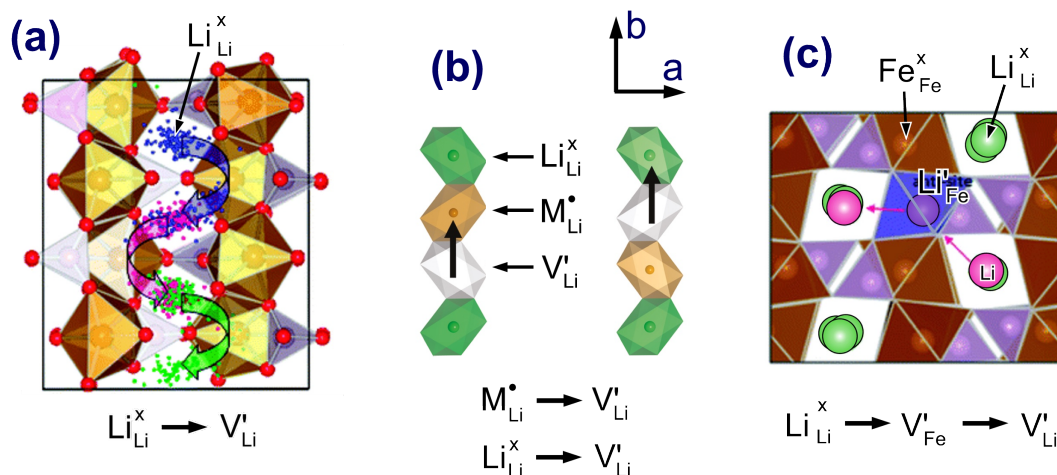


Abbildung 5.15.: Darstellung theoretischer Modelle der Ionenleitfähigkeit in LiFePO_4 in der (a,b)-Ebene. (a) Li-Hüpfprozess zwischen Li-Gitterpositionen entlang der b-Achse, Grafik aus Ref. [265]. (b) Migration eines Fe-Fehlerrungsdefekts entlang der b-Achse, Grafik aus Ref. [245]. (c) Li-Bewegung in a-Richtung unter Einbeziehung einer freien Fe-Gitterposition und Bildung eines Li-Fehlerrungsdefekts, Grafik aus Ref. [265]

Im Fall realer Kristalle bei endlicher Temperatur sind jedoch strukturelle Defekte zu erwarten, welche eine langreichweitige, eindimensionale Ionenbewegung unterbinden könnten. Dabei ergibt sich aus Berechnungen der Formationsenergie verschiedener Frenkel- und Schottky-Defekte in Ref. [245], dass in realen Systemen insbesondere Li-Fe Fehlerrungsdefekte zu erwarten sind. Der dabei erfolgende Platztausch zwischen Li- ($\text{Li}_{\text{Li}}^{\times}$) und Übergangsmetallionen ($\text{M}_{\text{M}}^{\times}$) gemäß $\text{Li}_{\text{Li}}^{\times} + \text{M}_{\text{M}}^{\times} \rightarrow \text{Li}'_{\text{M}} + \text{M}_{\text{Li}}$ gilt demnach als intrinsisch zu erwartender und temperaturaktivierter Defekt. Abhängig von der Herstellungsmethode und thermischen Behandlung der jeweiligen Proben kann für LiFePO_4 von einer Fehlerrung im Bereich weniger Prozent der Li/Fe-Plätze ausgegangen werden [266]. Aus der im Vergleich höheren berechneten Formationsenergie dieses Defekttyps in LiMnPO_4 folgt, dass in Mn-substituierten Kristallen eine niedrigere Konzentration zu erwarten ist. Die Existenz derartiger Defekte in den in der hier vorliegenden Arbeit untersuchten $\text{Li}(\text{Mn,Fe})\text{PO}_4$ Kristallen wurde im Rahmen der

Einkristallstrukturanalyse in Abschnitt 5.1.3 auf etwa 1 % (LiMnPO_4), bzw. 2 % (LiFePO_4) abgeschätzt und bestätigt diese Tendenz.

Eine derartige Li-Fe-Fehlordnung stellt zum einen ein Hindernis für die eindimensionale Li-Bewegung zwischen Gleichgewichtsgitterplätzen dar, bietet zum anderen jedoch neue Bewegungspfade innerhalb der Kristallstruktur. Nach Ref. [245] wird dabei eine ebenfalls eindimensionale Leerstellenleitfähigkeit entlang der b-Achse vorhergesagt. Dieser Mechanismus bezieht eine Li-Leerstelle V'_{Li} und ein fehlgeordnetes M-Ion M_{Li} ein. Die mit der Besetzung dieser Leerstelle durch das Übergangsmetallion gemäß $M_{Li}^{\times} \rightarrow V'_{Li}$ assoziierte Aktivierungsenergie liegt dabei etwa 0.2 eV über der Migrationsenergie des Hüpfprozesses ohne vorhandenen Li-Fe-Defekt $Li_{Li}^{\times} \rightarrow V'_{Li}$. Der Prozess ist schematisch in Abb. 5.15 (b) abgebildet.

Zudem stellt die Li-Fe-Fehlordnung eine Möglichkeit zum Li-Transport senkrecht zur b-Achse dar, wobei die Entstehung zweier aufeinanderfolgender Li-Fe-Defekte effektiv eine Verschiebung des Li-Ions in einen benachbarten b-Diffusionspfad bedeutet (siehe Abb. 5.15 (c)). Die für eine langreichweitige Ladungsverschiebung notwendige Perkolationskonzentration wurde in Ref. [264] bei rein statistischer Defektverteilung auf wenige Prozent der Li/Fe-Plätze abgeschätzt, was, gemessen an der in realen Systemen zu erwartenden Konzentration, eine effektive 2D-Beweglichkeit der Li-Ionen in realen Systemen erwarten lässt. Berechnungen in Ref. [265] sagen eine derartige Bewegung senkrecht zur b-Achse sogar als energetisch günstiger gegenüber dem „Überspringen“ eines fehlgeordneten M_{Li}^{\times} -Ions in b-Richtung voraus.

Auf Grund des starken zu erwartenden Einflusses von Defekten auf die Leitfähigkeit von Li(Mn,Fe)PO_4 Kristallen müssen entsprechende Messergebnisse auch im Zusammenhang mit Herstellungsmethoden und Güte der Proben interpretiert werden. Sowohl die Leitfähigkeitsmessungen für LiFePO_4 in Ref. [241] und Ref. [201, 239, 240] als auch die im folgenden Abschnitt der hier vorliegenden Arbeit gezeigten Messungen wurden sämtlich an aus Schmelzen hergestellten Einkristallen durchgeführt. Dennoch stellen die in der Literatur gezeigten Ergebnisse widersprüchliche Aussagen hinsichtlich der Dimensionalität und Größenordnung der Leitfähigkeit dar. Während die Ionenbeweglichkeit entlang der b-Achse in Ref. [241] als um zwei bis drei Größenordnungen günstiger gegenüber der a- und c-Achse angegeben wird, weisen die Daten in den Ref. [201, 267] auf eine zweidimensionale elektronische Leitfähigkeit in der (b,c)-Ebene hin.

Ziel der hier vorliegenden Arbeit ist nicht nur die Untersuchung und der Literaturvergleich der Anisotropie von LiFePO_4 , sondern auch des Einflusses der Fe-Substitution durch Mn bis zum Englied LiMnPO_4 . Grundlage dazu sind die in Abschnitt 5 beschriebenen mittels Zonenschmelzverfahren gezüchteten Einkristalle der Serie Li(Mn,Fe)PO_4 .

5.3.2.1 DIE IMPEDANZ VON LiFePO_4

Die Präparation der einkristallinen $\text{Li}(\text{Mn,Fe})\text{PO}_4$ Plättchen ist in Abschnitt 2.3 beschrieben. Eine Abbildung der Messzelle findet sich dort in Abb. 2.13. Die Impedanz der Kristalle wurde für je 5 logarithmisch verteilte Frequenzen pro Dekade im Bereich zwischen 1 MHz und 20 mHz gemessen. Die Auswertung erfolgte je nach Fragestellung in der komplexen Ebene (z.B. Nyquist-Diagramm mit $Z''(\omega)$ gegen $Z'(\omega)$) oder frequenzabhängig in Form von Bode-Diagrammen ($\text{Log}_{10}[|Z(\omega)|]$, $\phi = \arctan[Z''(\omega)/Z'(\omega)]$ gegen $\text{Log}_{10}[\omega]$).

Generell weisen die Daten in der komplexen Ebene die Form eines oder mehrerer Halbkreise auf, bzw. besitzen in Bode-Diagrammen eine Impedanz mit einer oder mehreren Flanken, wie sie charakteristisch für in Reihe geschaltete $R||C$ -, bzw. $R||Q$ -Parallelglieder ist. Abb. 5.16 zeigt die Impedanz von LiFePO_4 in b-Richtung in Bode-Darstellung für Temperaturen zwischen 30 und 165 °C. Alle Spektren weisen bei hohen Frequenzen ein rein kapazitives Verhalten, gekennzeichnet durch den Phasenwinkel von -90° , auf, welches für niedrige Frequenzen in ein Ohm'sches Verhalten mit Phasenwinkel nahe 0° übergeht. Der zu Grunde liegende Relaxationsprozess kann durch eine Resonanzfrequenz ω_r charakterisiert werden, welche im Fall eines idealen $R||Q$ -Gliedes $\omega_r = 1/(RQ)$ entspricht.

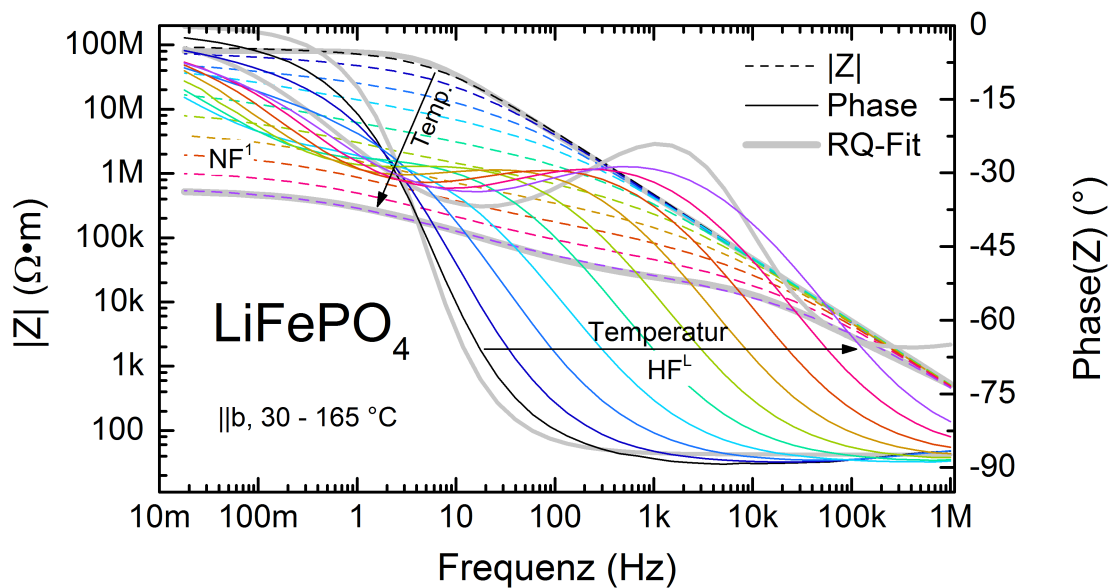


Abbildung 5.16.: Bode-Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Impedanz von LiFePO_4 entlang der b-Achse ($|Z|$ gestrichelte Linien, Phase durchgezogene Linien). Die Spektren sind charakteristisch für zwei in Reihe geschaltete $R||Q$ -Glieder (HF^L und NF^1).

Während für 30 °C lediglich ein Relaxationsprozess (HF^L) erkennbar ist, tritt für höhere Temperaturen eine weitere Flanke in der Impedanz auf (NF^1). Die Spektren wurden zur weiteren Analyse durch die Impedanz zweier in Reihe geschalteter $R||Q$ -Glieder beschrieben.

Die aus den RQ-Fits² extrapolierte Gleichstromleitfähigkeit ($\omega \rightarrow 0$) ist in Abb. 5.23 dargestellt und wird weiter unten diskutiert. Die gute Übereinstimmung der Fits mit der Impedanz $|Z|$ ist in Abb. 5.16 exemplarisch für die Spektren bei 30 und 165 °C gekennzeichnet. Zwischen der Phase der Impedanz und der Fit-Funktion existieren deutliche Abweichungen. Während der Verlauf qualitativ richtig durch die R||Q-Glieder beschrieben wird, zeigen die Abweichungen, dass die im CP-Element angenommene Verteilung von Kapazitäten das reale System nicht richtig beschreibt. Die Übereinstimmung zwischen Fit und Absolutwert $|Z|$ ermöglicht im gewählten Modell dennoch eine korrekte Extrapolation der Gleichstromimpedanz, da hierzu der exakte kapazitive Anteil nicht benötigt wird.

Wie in der Bode-Darstellung der Impedanzen erkennbar ist verschiebt sich die Phasenflanke des hochfrequenten Relaxationsprozesses HF^L gegenüber der logarithmisch aufgetragenen Frequenz näherungsweise linear mit der Temperatur, was auf eine exponentielle Abhängigkeit von ω_r gegenüber T schließen lässt. Der aus den Fits gewonnene Phasenparameter des CPE von $\alpha \approx 0.85$ lässt auf eine geringe Kapazitätsverteilung von Q schließen. Die errechnete Pseudo-Kapazität von $C_{\text{pseudo}} = Q^{1/\alpha} R^{1/\alpha-1}$ beträgt etwa 5 pF und zeigt nur eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit. Die Änderung der Resonanzfrequenz $\omega_r(T)$ ist somit fast ausschließlich durch die Temperaturabhängigkeit des Ohm'schen Anteils R bestimmt. Im Vergleich zur Leerkapazität des Aufbaus von $C_0 \approx 0.6$ pF kann C_{pseudo} von HF^L als geometrische Kapazität des Aufbaus mit einer Dielektrizitätskonstanten von etwa $\epsilon = 10$ bis 20 interpretiert werden. Hierbei sei angemerkt, dass die Kristallgröße klein gegenüber der Fläche der Messelektroden ist.

Während die Eigenschaften des HF^L -Relaxationsprozesses gut durch ein R||C-Glied beschrieben werden können, ist der niederfrequente Prozess NF^1 durch einen hohen und temperaturabhängigen kapazitiven Anteil geprägt. Der Phasenparameter des Q-Elements von $\alpha \approx 0.55$ lässt auf eine breite Verteilung von Relaxationszeiten schließen. Die Pseudokapazität erhöht sich um beinahe zwei Größenordnungen bei einer Temperaturerhöhung von 30 auf 165 °C.

Das Auftreten eines derartigen Verhaltens bei niedrigen Frequenzen ist höchstwahrscheinlich Resultat von Effekten in der Grenzschicht zwischen Probe und Messelektrode, d.h. der aufgetragenen Goldschicht. [166, 261] Obwohl die Goldschicht selbst eine rein elektronische Leitfähigkeit aufweisen sollte und damit bezüglich ionischer Leitfähigkeit ein rein kapazitives „blocking“-Verhalten bei niedrigen Frequenzen auslöst, sind dennoch chemische Prozesse in der Grenzschicht, wie die Legierungsbildung mit Lithium, denkbar. Unterstützt wird diese Annahme durch die extrem hohe Kapazität von bis zu 2 nF, welche im Bild einer geometrischen Kapazität einer Dielektrizitätskonstanten von $\epsilon \approx 1.5 \cdot 10^4$ entspräche. Ein ursächlicher temperaturaktivierter chemischer Konversionsprozess ist damit sehr wahrscheinlich.

² Entsprechende Fitfunktionen wurden mittels der Z-Fit Routine der EC-Lab Software (BioLogic) im „Downhill-Simplex“ Verfahren an die Daten angepasst. Die einzelnen Datenpunkte wurden dabei durch den Faktor $1/|Z|$ gewichtet, um einen gleichmäßigen Fit über den gesamten Frequenzbereich zu gewährleisten. Die Startwert-Parameter wurden aus dem Optimum von 50000 zufällig verteilten R, Q Werten gewählt.

Ein entsprechendes Niederfrequenzverhalten, welches sich durch die Anwesenheit einer (NF^1) oder zweier ($+NF^2$) zusätzlicher Flanken in den Spektren äußert, wurde während allen vorgenommenen Messungen mit Ausnahme der Messung der $LiFePO_4$ c-Achse beobachtet. Da hieraus keinerlei Informationen über die intrinsischen Festkörpereigenschaften der Kristalle gewonnen werden können werden diese Prozesse aber nicht weiter diskutiert. Die Gleichstromanteile der aus den Fits extrahierten Leitfähigkeit sind jedoch ebenfalls in Abb. 5.23 aufgeführt. Eine Interpretation als langreichweitige Ladungsträgerleitfähigkeit ist vermutlich auf Grund der lokalen Beschränkung und der evtl. gleichzeitig stattfindenden chemischen Reaktion nicht richtig.

Anders verhält es sich jedoch mit dem bei hohen Frequenzen auftretenden Prozess HF^L . Die Ursache der Relaxation kann im Modulformalismus untersucht werden. Abb. 5.17 (a) zeigt die Imaginäranteile der komplexen dielektrischen Funktionen Z^* , M^* , ϵ^* , sowie des Verlustwinkels $\tan[\delta]$ bei $30^\circ C$. Die Impedanz- und Modulfunktionen weisen dabei wohldefinierte und überlappende Maxima auf, wobei die Peakfrequenzen lediglich eine Differenz von 4 Hz besitzen. Der Verlustwinkel zeigt einen Anstieg bei niedrigen Frequenzen, welcher mit einer einsetzenden Gleichstromleitfähigkeit assoziiert ist [260]. Das Verhalten entspricht damit beinahe dem einer idealen, langreichweitigen Ladungsträgerleitfähigkeit, wie sie in Abschnitt 5.3.1 dargestellt wurde. Das Relaxationsverhältnis r des Prozesses ist größer 100.³

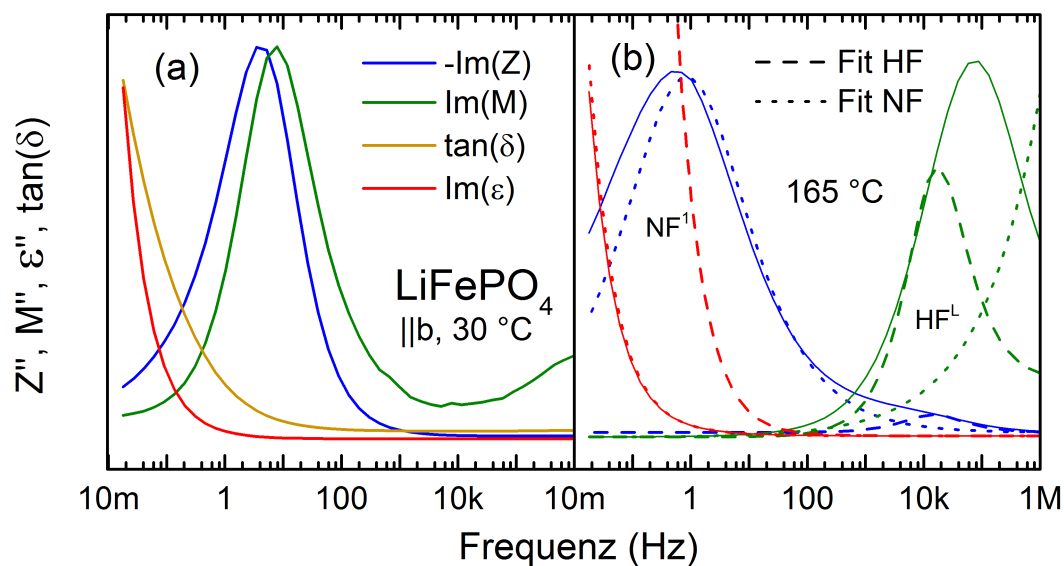


Abbildung 5.17.: Imaginärteil der dielektrischen Funktionen von $LiFePO_4$ entlang der b-Achse bei $30^\circ C$ (a) und $165^\circ C$ (b). Der Prozess HF^L kann auf Grund der ähnlichen Peakfrequenzen von Z'' und M'' mit einer langreichweitigen Leitfähigkeit identifiziert werden. Der durch NF^1 charakterisierte Prozess repräsentiert vermutlich einen Oberflächenprozess.

³ Auf Grund der Charakterisierung der Relaxation als Leitfähigkeitsprozess wurde der HF-Prozess mit dem Index L versehen.

Auf Grund des bei höheren Temperaturen einsetzenden Grenzflächeneffekts NF^1 müssen für eine Interpretation der Spektren bei 165 °C (Abb. 5.17 (b)) die Ergebnisse der RQ-Fits miteinbezogen werden. Die prägnanten Maxima von Z'' und M'' in den Messdaten zeigen nur einen geringen Überlapp und eine hohe Differenz der Peakfrequenzen von etwa 75 kHz . Bei Betrachtung der resultierenden Fit-Funktionen zeigt sich jedoch, dass das mit HF^L assoziierte Maximum in Z'' durch den Prozess NF^1 maskiert ist. Die tatsächliche Differenz der Peakfrequenzen liegt damit lediglich im Bereich von 2 kHz . Hierbei sei angemerkt, dass die Skalierung der Funktionen willkürlich gewählt ist, da die Einteilung der Prozesse im Modulformalismus rein auf Grundlage der Frequenzen und Funktionsformen geschieht. Gleichzeitig zeigt sich, dass die Modulfunktion im niederfrequenten Bereich kein Maximum besitzt. Dies verdeutlicht nochmals, dass es sich bei NF^1 nicht um einen langreichweitigen Leitfähigkeitsprozess handelt. Der Verlauf der imaginären Permittivität wird vollständig durch den Grenzschichtprozess gesteuert und erklärt damit auch den Verlauf bei 30 °C .

Ein ähnlicher, für R||Q-Glieder charakteristischer Impedanzverlauf wird auch in den Messungen der anderen Kristalle beobachtet. Die HF-Prozesse zeichnen sich dabei, ähnlich zur gezeigten Messung der $LiFePO_4$ b-Achse, durch temperaturinvariante Kapazitäten im Bereich zwischen 2 und 5 pF und einen Phasenwinkel α nahe 1 aus.

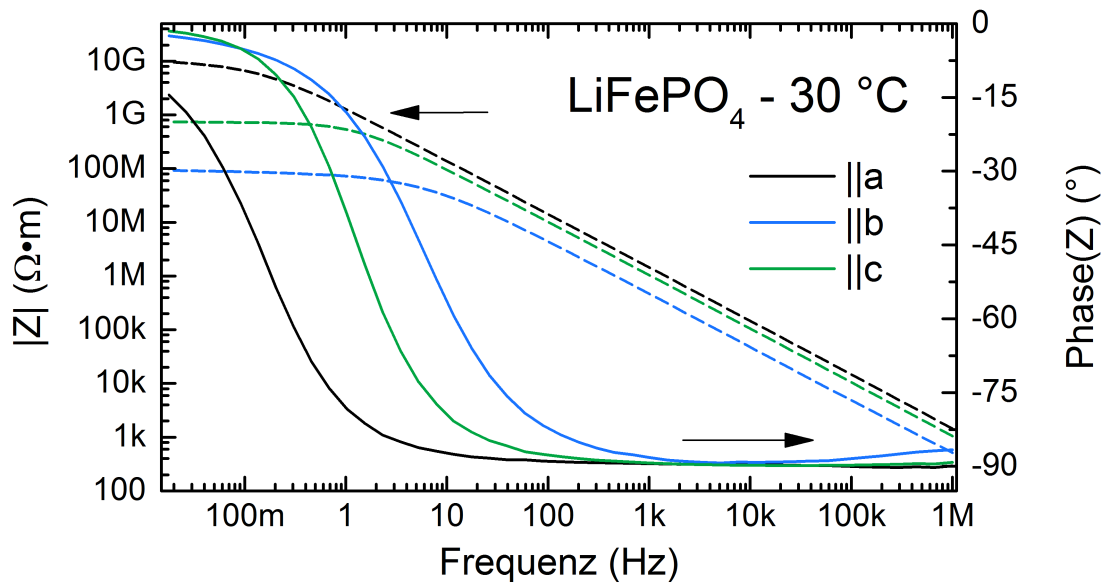


Abbildung 5.18.: Bode-Darstellung der Impedanz von $LiFePO_4$ bei 30 °C entlang der kristallographischen Hauptachsen ($|Z|$ gestrichelte Linien, Phase durchgezogene Linien). Die Leitfähigkeit in b-Richtung ist demnach am größten.

Die Anisotropie zwischen den Kristallachsen ist für $T = 30\text{ °C}$ für $LiFePO_4$ in Abb. 5.18 gezeigt. Da die Impedanz aller drei Achsen bei den niedrigsten gemessenen Frequenzen eine Phase nahe 0° aufweist und damit fast rein Ohm'sch ist, können die Widerstandswerte an der y-Achse bereits als Gleichstromwiderstand interpretiert werden. Dabei weisen die Widerstandswerte der Achsen eine Anisotropie im Bereich einer Größenordnung untereinander auf.

Die Leitfähigkeit der kristallographischen b-Achse liegt etwa um den Faktor 10 höher als die der c-Achse, bzw. um den Faktor 100 höher als die der a-Achse.

Die in Abb. 5.19 dargestellten Imaginärteile der dielektrischen Funktionen der a- und c-Achse besitzen eine zur b-Achse ähnliche Charakteristik und werden nicht diskutiert.

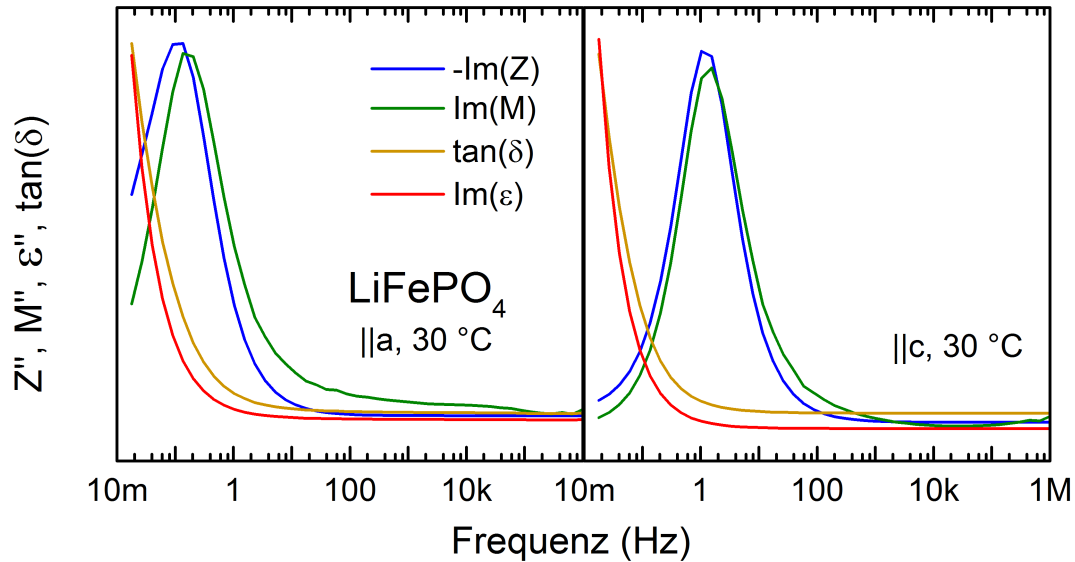


Abbildung 5.19.: Imaginärteil der dielektrischen Funktionen von LiFePO_4 bei 30°C entlang der a- und c-Achse.

5.3.2.2 DIE IMPEDANZ VON LiMnPO_4

Die Impedanzspektren von LiMnPO_4 unterscheiden sich zum Teil deutlich von den für LiFePO_4 gezeigten Ergebnissen hinsichtlich Größenordnung und Art der dielektrischen Funktionen. Abb. 5.20 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Impedanzspektren von LiMnPO_4 entlang der a-, b- und c-Achse. Die Übereinstimmung der Daten mit den Fits ist jeweils für 30 und 165°C gezeigt.

Wie auch für LiFePO_4 beobachtet wurde, finden sich R||Q-Gliedern entsprechende Relaxationsprozesse in den LiMnPO_4 Impedanzen. Hierbei können erneut HF-Prozesse mit einer charakteristischen temperaturinvarianten Kapazität von wenigen pF sowie mit Oberflächenprozessen assoziierte NF-Relaxationen mit variablen Kapazitäten bis in den nF-Bereich voneinander getrennt werden. Die Resonanzfrequenzen ω_r der HF-Prozesse zeigen die bereits beschriebene exponentielle Temperaturabhängigkeit.

Schon bei 30°C erweist sich der Oberflächenprozess entlang der a-Achse bei niedrigen Frequenzen als dominierend, sodass im experimentell zugänglichen Bereich stets eine Phasenverschiebung $< 0^\circ$ zu beobachten ist. Die Impedanzen der b- und c-Achse zeigen ein gänzlich anderes Verhalten. Bei 30°C verhält sich das Material fast im gesamten Frequenzbereich rein

kapazitiv, wobei lediglich eine gering ausgeprägte HF-Resonanz erkennbar ist (HF^P). Bei steigender Temperatur tritt eine weitere HF-Resonanz auf (HF^L , $C_{pseudo} \approx 5$ pF), wobei bei niedrigsten Frequenzen erneut der Einfluss des Oberflächenprozesses NF^1 deutlich wird.

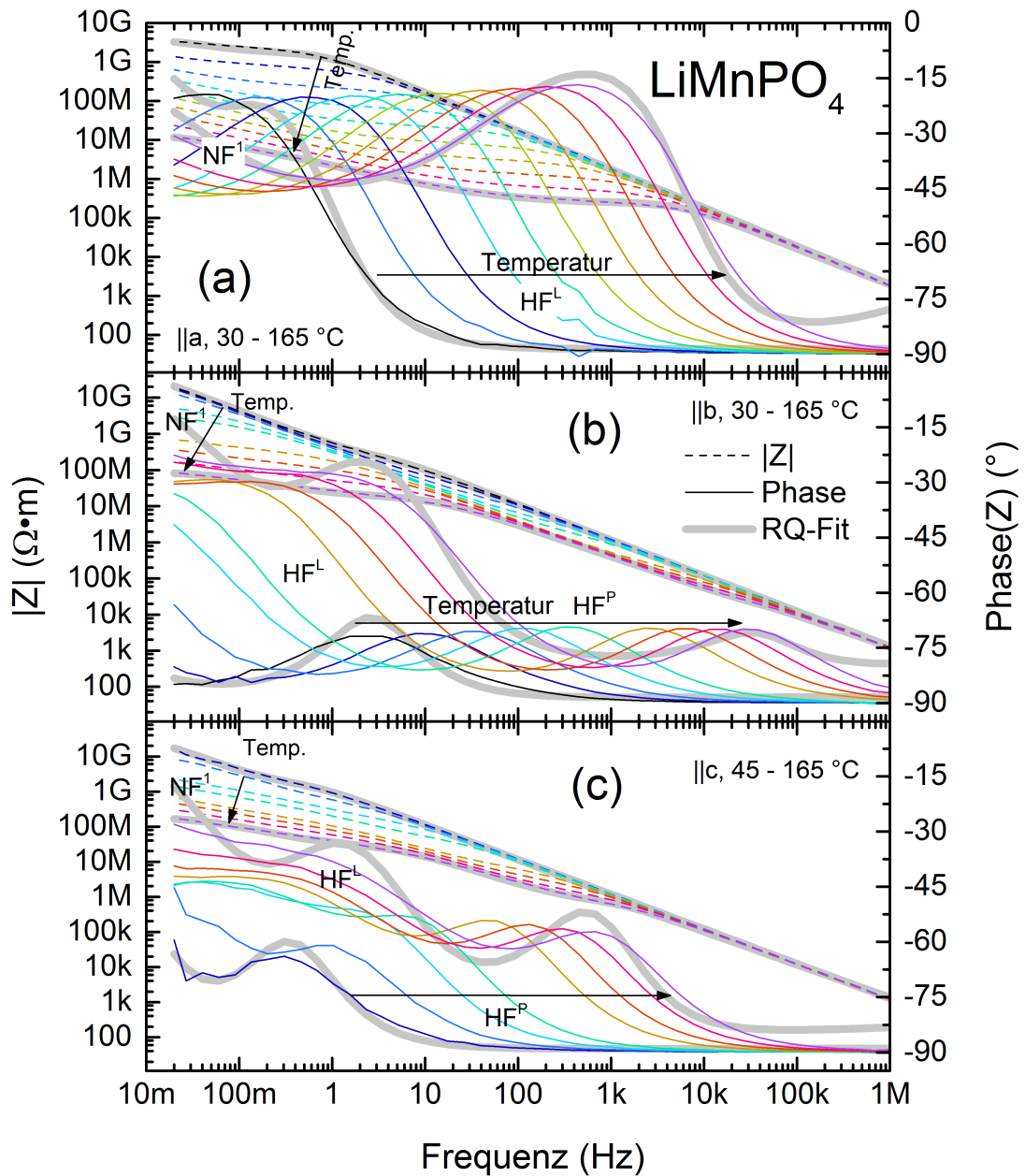


Abbildung 5.20.: Bode-Darstellung der Impedanz von $LiMnPO_4$ entlang der a- (a), b- (b) und c-Achse (c) ($|Z|$ gestrichelte Linien, Phase durchgezogene Linien). R||Q-Fits sind jeweils für 30/45 und 165 °C überlagert dargestellt.

Der Imaginärteil der dielektrischen Funktionen entlang der a- und b-Achse ist in Abb. 5.21 für 30 °C ((a), (c)) und 165 °C ((b), (d)) gezeigt. Unter Einbeziehung der Fitfunktionen für Z'' und M'' kann der Relaxationsprozess HF^L bei 30 °C in Abb. 5.21 (a) analog zu $LiFePO_4$ mit langreichweitigem Ladungstransport identifiziert werden, wobei die ähnlichen Peakfrequenzen von Z'' und M'' und $\tan[\delta]$ Abweichungen vom idealisierten Verhalten, wie es bei $LiFePO_4$

beobachtet wurde, bedeuten. Das Verhalten bei 165 °C (Abb. 5.21 (b)) ist ähnlich.

Die Charakteristik der imaginären dielektrischen Funktionen entlang der b-Achse zeigt bei 30 °C (Abb. 5.21 (c)) keinerlei Überlapp zwischen den Z'' und M'' Funktionen. Dagegen findet sich nur eine geringe Differenz zwischen den Peakfrequenzen der deutlich ausgeprägten Maxima in M'' , ϵ'' und $\tan[\delta]$. Im Bild des Modulformalismus liegen damit keinerlei Anzeichen für einen mit einem langreichweitigen Ladungstransport verknüpften Prozess vor. Vielmehr entspricht das Verhalten den in Ref. [260] diskutierten Eigenschaften eines rein lokalen Polarisierungsprozesses. Das geringe Relaxationsverhältnis von $r \approx 4$ unterstützt diese Annahme (Daten nicht gezeigt).⁴

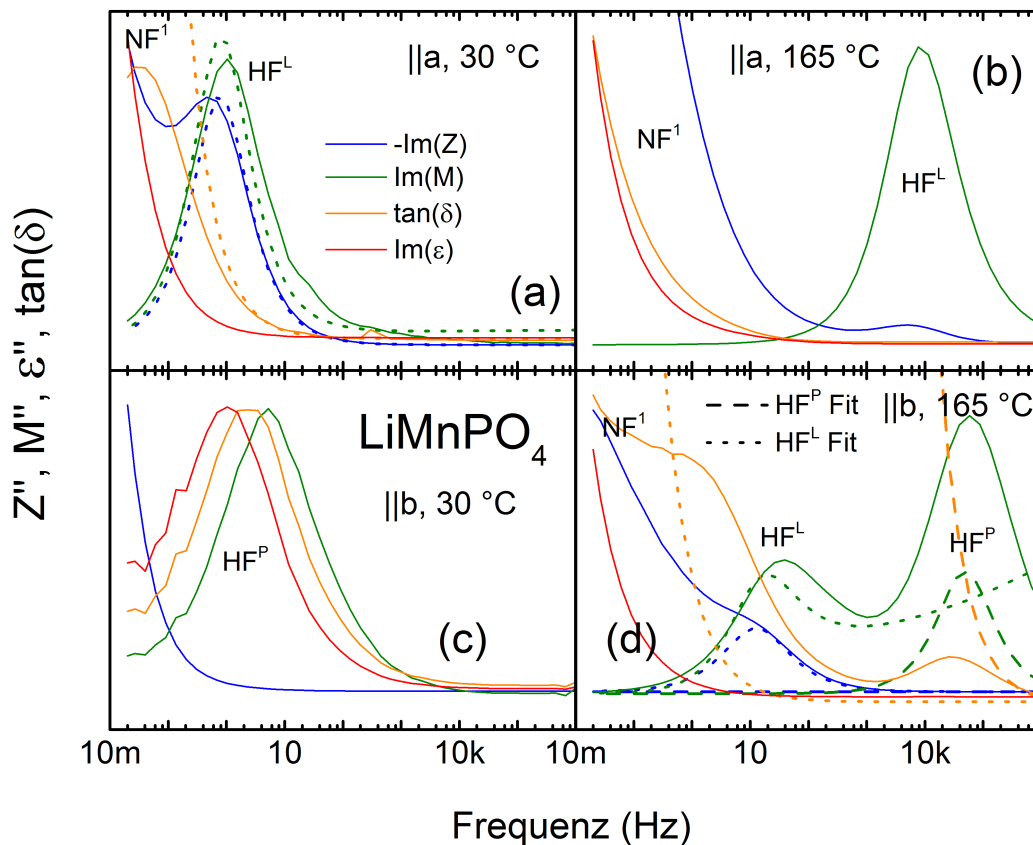


Abbildung 5.21.: Imaginärteil der dielektrischen Funktionen von LiMnPO_4 bei 30 °C und 165 °C entlang der a-Achse (a),(b) und b-Achse (c),(d).

Die dielektrischen Funktionen bei 165 °C besitzen auf Grund von mindestens drei im gleichen Frequenzbereich auftretenden Einzelrelaxationen eine komplizierte Frequenzabhängigkeit (siehe Abb. 5.21 (d)). Es sind dabei mehrere überlagerte Maxima in M'' und $\tan[\delta]$, sowie ein nicht-monotoner Verlauf von Z'' erkennbar. Zur Interpretation wurden zusätzlich nur die Fit-Funktionen der bei mittleren und hohen Frequenzen auftretenden Prozesse aufgetragen. Die NF^1 Fit-Ergebnisse sind nicht gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die bereits bei 30 °C

⁴ Auf Grund der Charakterisierung von HF als lokalisierter Polarisierungsprozess eines Isolators wurde der Index P verwendet.

identifizierte Relaxation zu hohen Frequenzen verschoben ist. Der Prozess zeigt erneut die Charakteristik eines Isolators. Die bei $T = 165\text{ °C}$ zusätzlich erkennbaren Maxima in Z'' und M'' bei mittleren Frequenzen von 10 bis 100 Hz können der Fit-Funktion des $\text{HF}^L \text{R}||\text{Q}$ -Gliedes zugeordnet werden und sind damit Resultat ein uns desselben Relaxationsprozesses. Die Maxima sind um etwa 20 Hz gegeneinander verschoben. Das Relaxationsverhältnis r ist größer als 20. Es ist damit wahrscheinlich, dass der zugrunde liegende Prozess langreichweitiger Natur ist und einer Gleichstromleitfähigkeit entspricht. Eine definitive Klassifikation der Relaxation ist jedoch auf Grund der schwierigen Trennung der einzelnen Relaxationsprozesse nicht möglich.

Die Charakteristik der c -Achse entspricht etwa der a -Achse und ist nicht gezeigt.

5.3.2.3 IMPEDANZ UND LEITFÄHIGKEIT DER DOTIERUNGEN $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$

Die beiden Endglieder LiFePO_4 und LiMnPO_4 der $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ -Serie zeigen sowohl eine unterschiedliche Anisotropie als auch unterschiedliche Relaxationsmechanismen. Die Spektren der Mischkristalle mit 30 %, bzw. 50 % Fe-Anteil sowie die der Endglieder sind in Abb. 5.22 exemplarisch für die b -Achse bei einer Temperatur von 30 °C (a) und 165 °C (b) gezeigt. Es zeigt sich, dass der Verlauf der Impedanz der dotierten Kristalle im Wesentlichen eine Überlagerung der Charakteristika von LiMnPO_4 und LiFePO_4 darstellt, wobei $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ eine starke Ähnlichkeit zur reinen Mn-Phase und damit bei 30 °C lediglich kapazitives Verhalten und die HF^P -Relaxation zeigt. $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ zeigt hingegen sowohl die Existenz dieses lokalen Relaxationsprozesses als auch eine Gleichstromleitfähigkeit HF^L . Diese ist durch den bei niedrigen Frequenzen stark ansteigenden Ohm'schen Anteil gekennzeichnet und ähnelt dem Verlauf in reinem LiFePO_4 .

Die Impedanzen bei 165 °C (Abb. 5.22 (b)) besitzen somit eine komplizierte Struktur. Neben den beiden identifizierten $\text{HF}^{P,L}$ -Prozessen bei hohen Frequenzen sind im unteren Frequenzbereich sogar zwei NF-Relaxationen ($\text{NF}^{1,2}$) mit Pseudokapazitäten $C_0 > 50\text{ pF}$ erkennbar. Hinsichtlich der Analyse mittels RQ-Fits sind daher stärkere Abhängigkeiten zwischen den einzelnen $\text{R}||\text{Q}$ -Gliedern und größere Fehler zu erwarten. Die angepasste Fitfunktion ($4 \times \text{R}||\text{Q}$) ist für beide Temperaturen für $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ gezeigt.

Alle aus den Fits gewonnenen Widerstandswerte R wurden auf das Tiefen- zu Flächenverhältnis der Proben normiert und sind als logarithmische spezifische Leitfähigkeit $\log[\sigma] = -\log[R]$ in Abb. 5.23 in Form sogenannter „Arrheniusgraphen“ gezeigt. Durch die Auftragung gegen die inverse absolute Temperatur ist eine dem Arrhenius-Gesetz entsprechende Leitfähigkeit (siehe Gl. 5.7) somit als Gerade erkennbar.

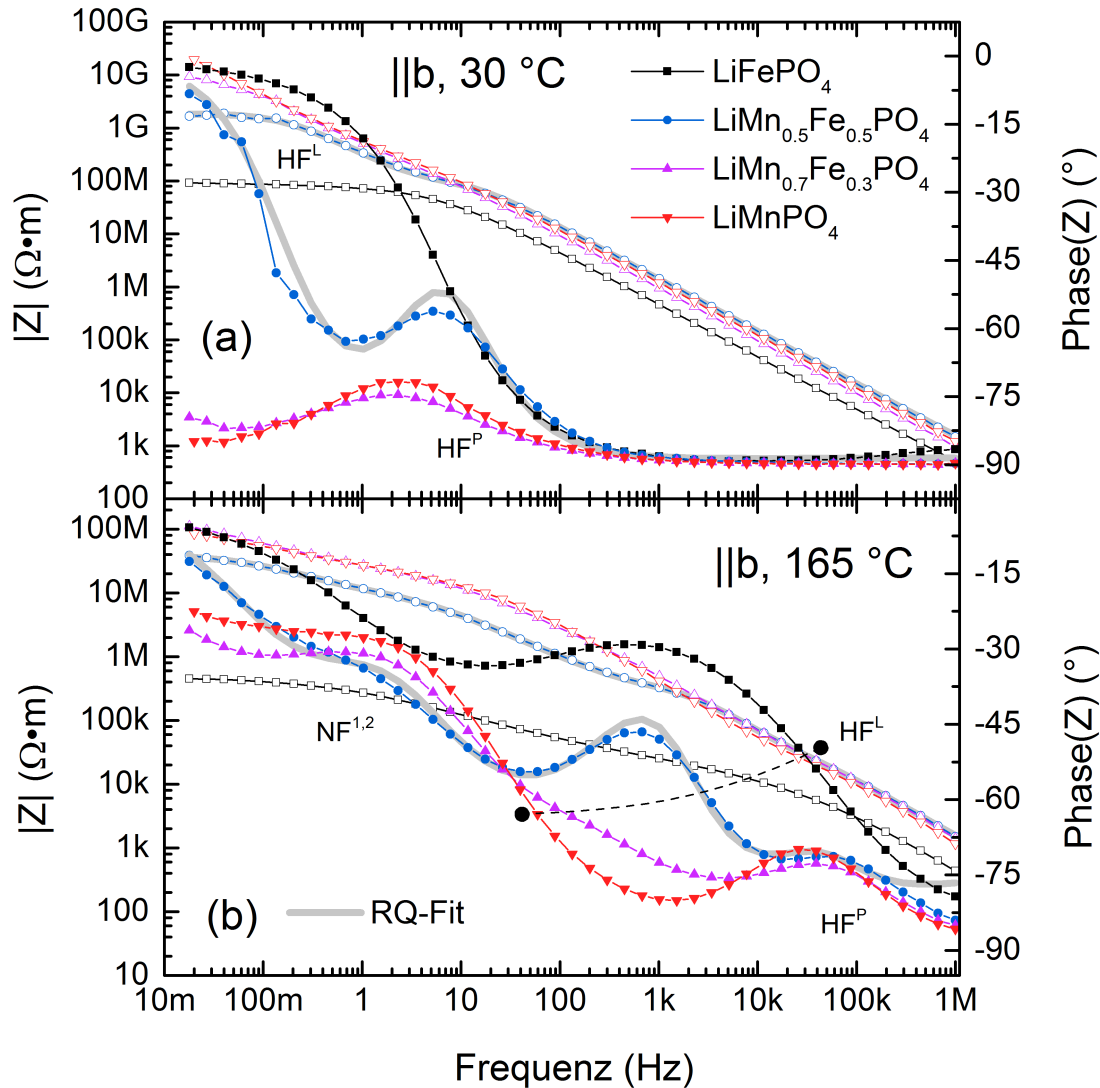


Abbildung 5.22.: Dotierungsabhängigkeit der Impedanz von $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ bei 30°C (a) und 165°C (b) in Bode-Darstellung ($|Z|$: offene Datenpunkte, Phase: gefüllte Datenpunkte). Die Spektren der Mischkristalle können als Überlagerung der Endglieder aufgefasst werden.

Alle mit den HF-Prozessen assoziierten Größen zeigen für alle untersuchten Dotierungen und Kristallrichtungen ein Arrhenius-artiges Verhalten. Bei niedrigen Temperaturen sind Abweichungen vom linearen Verlauf zu beobachten. Die Leitfähigkeiten entlang der a-Achse besitzen keine deutliche Dotierungsabhängigkeit und sind alle von vergleichbarer Größenordnung.

Entlang der b-Achse ist ausgehend von LiMnPO_4 bei Erhöhung des Fe-Anteils x zunächst eine deutliche Aufspaltung zwischen beiden HF-Prozessen sichtbar. Die mit den HF^L -Prozessen zusammenhängende Leitfähigkeit ist niedrig, steigt jedoch mit zunehmendem Fe-Anteil deutlich an. Die errechnete „effektive Leitfähigkeit“ für HF^P ändert sich nur wenig. Die scheinbare Aufspaltung beider Prozesse verschwindet für reines LiFePO_4 . Ein ähnlicher Verlauf ergibt sich auch für die Messungen entlang der c-Achse.

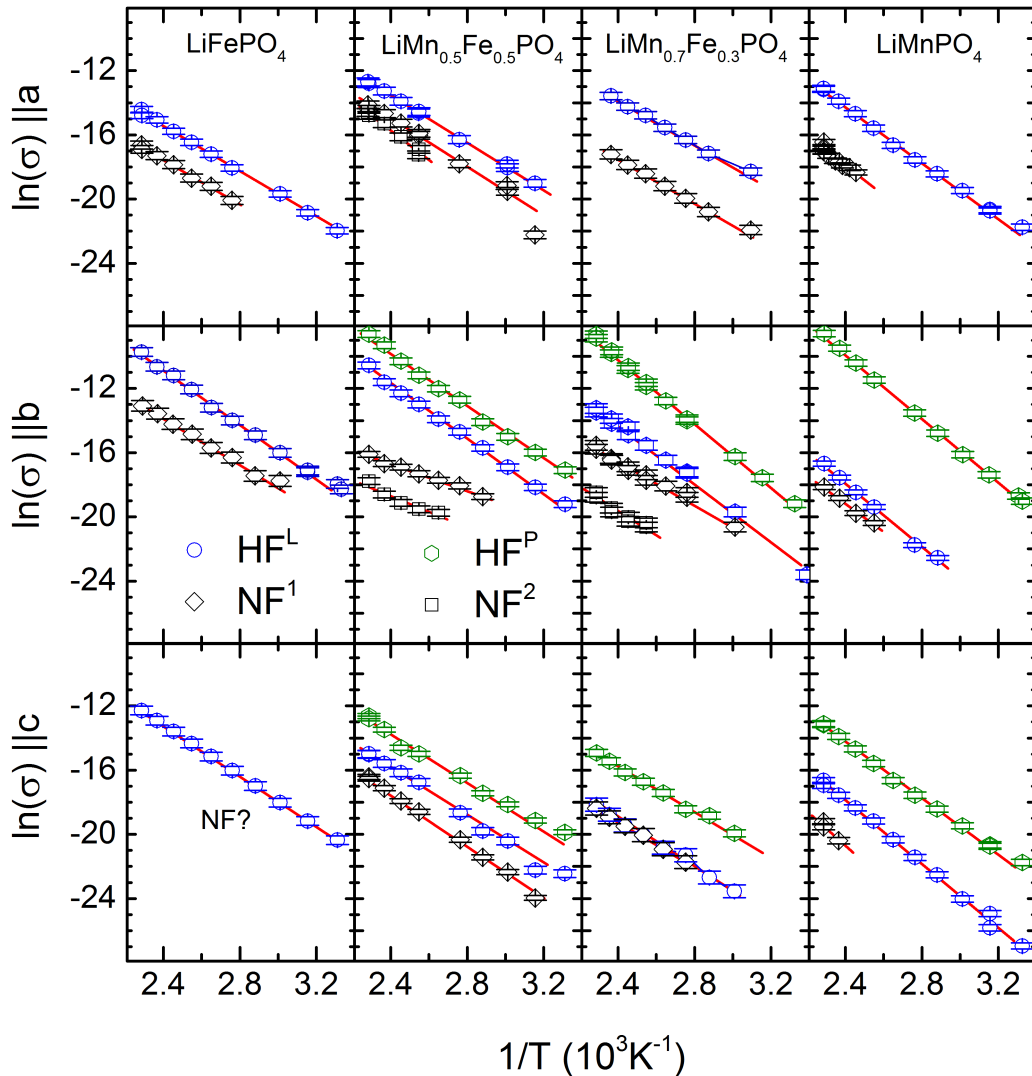


Abbildung 5.23.: Aus den Ohm'schen Widerstandsanteilen errechnete spezifische Leitfähigkeit der einzelnen Relaxationsprozesse (Datenpunkte HF^L blau, HF^P grün, $\text{NF}^{1,2}$ schwarz) und Arrhenius-Fitfunktionen (rote Linien). Die Leitfähigkeiten lassen sich durch das Arrhenius-Gesetz beschreiben.

Die mit langreichweitigem Ladungstransport assoziierte Leitfähigkeit aus HF^L wurde mittels Arrhenius-Funktionen der Form $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp[-E_A/k_B T]$ angenähert. Die Aktivierungsenergie E_A entspricht dabei der Steigung der Geraden in Abb. 5.23. Die Fit-Parameter sind in Tab. 5.6 aufgelistet und zeigen zwei wesentliche Merkmale:

1. Die Aktivierungsenergie entlang der b-Achse ist im Vergleich am größten. Die Leitfähigkeit wird somit durch den hohen Faktor σ_0 beschrieben. Nach dem in Gl. 5.5 beschriebenen Bild könnte dies durch die kurze Distanz a zwischen den Li-Positionen im Gitter begründet sein. Diese lässt im Vergleich zu den anderen Richtungen größere Überlappintegrale zu. Die Konzentration c in Gl. 5.5 kann hingegen keine Anisotropie besitzen.
2. Die Aktivierungsenergien von LiMnPO_4 sind höher als die der Fe-haltigen Kristalle.

Tabelle 5.6.: Parameter der Arrhenius-Fitfunktionen der HF^L -Relaxationsprozesse.

	σ_0 a ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$)	E_A a (eV)	σ_0 b ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$)	E_A b (eV)	σ_0 c ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$)	E_A c (eV)
LiMnPO_4	4000(800)	0.78(2)	440(270)	0.86(3)	330(170)	0.85(4)
$\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$	10(3)	0.57(3)	2100(1200)	0.79(3)	1(1)	0.63(3)
$\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$	42(10)	0.62(2)	3600(1200)	0.72(3)	15(10)	0.67(3)
LiFePO_4	7(3)	0.62(3)	5000(2000)	0.70(3)	320(20)	0.68(2)

Gemessen an den Vorhersagen für den reinen Li-Hüpfprozess $\text{Li}_{\text{Li}}^\times \rightarrow \text{V}'_{\text{Li}}$ in Ref. [245] sind die hier gemessenen Aktivierungsenergien aller Verbindungen signifikant größer und entsprechen eher der die Li-M Fehlordnung mit einschließenden Leitfähigkeit. Die Aktivierungsenergien für diesen einleitend beschriebenen Prozess werden entlang der b-Achse für LiFePO_4 zu 0.7 eV, für $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ zu 0.79 eV ($\text{Fe}_{\text{Li}}^\times \rightarrow \text{V}'_{\text{Li}}$), bzw. 0.87 eV ($\text{Mn}_{\text{Li}}^\times \rightarrow \text{V}'_{\text{Li}}$) und für LiMnPO_4 zu 0.92 eV angegeben [245]. Die deutlichere Übereinstimmung mit den hier extrahierten Aktivierungsenergien legt nahe, dass die gemessenen Leitfähigkeiten tatsächlich im Wesentlichen durch Defekte bestimmt werden.

Die dazu in der Literatur vorliegenden Transportmodelle beschränken sich zumeist auf die Li-Bewegung entlang der b-Achse, da die $\text{Li}_{\text{Li}}^\times \rightarrow \text{V}'_{\text{Li}}$ Hüpfprozesse in a- und c-Richtung energetisch deutlich ungünstiger sind. Eine mögliche Beweglichkeit entlang dieser Achsen unter Einbeziehung struktureller Defekte wird daher meist von vornherein ausgeschlossen, was in Anbetracht der hier gezeigten Daten eine - je nach Fragestellung - ggfs. zu starke Vereinfachung darstellt.

5.3.3 ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION

Die Messungen an den insgesamt zwölf Kristallproben zeigen eine anisotrope und dotierungsabhängige Leitfähigkeit, sowie das Auftreten weiterer, nicht mit einem langreichweitigen Ladungstransport verknüpfter Prozesse. Dabei können nicht entlang aller Richtungen systematische Zusammenhänge der Messgrößen festgestellt werden.

Grundsätzlich besteht auf Grund der Anzahl unterschiedlicher Prozesse die Schwierigkeit, diese im Frequenzraum klar voneinander abzugrenzen. Liegen zwei Relaxationsprozesse hinsichtlich ihrer Resonanzfrequenzen zu nah beieinander, so sind die aus der Analyse extrahierten R und Q Parameter der Fits sehr stark voneinander abhängig. Im Grenzfall zweier überlappender Prozesse (1,2) ist in den Daten lediglich eine einzelne Relaxation erkennbar, was zur Fehlinterpretation der Fitergebnisse führt (z.B. $R_{\text{eff}} = 2 \cdot R_{1,2}$, $C_{\text{eff}} = 1/2 \cdot C_{1,2}$).

Die für die Arrhenius-Parameter E_A und σ_0 angegebenen Fitfehler stellen damit nur eine untere Grenze dar, da sie diese Art von systematischen Fehlern nicht mit einbeziehen. Insbesondere die Aktivierungsenergie E_A sollte im Fall der Mischkristalle, welche mehrere gleichzeitig auftretende Relaxationsprozesse zeigen, nicht überinterpretiert werden.

Die Herstellung der unterschiedlichen Kristalle birgt eine weitere Unsicherheit bei dem die Dotierung betreffenden Vergleich der Daten. Während die in verschiedene Richtungen orientierten Proben stets aus demselben einkristallinen Korn herauspräpariert wurden, sind die unterschiedlichen Li(Mn,Fe)PO₄ Verbindungen jeweils Resultat eines langen Herstellungsprozesses. Zwar wurde bei der Synthese auf eine möglichst geringe Parametervariation geachtet, jedoch mussten die Züchtungsbedingungen auf Grund der in Abschnitt 5 beschriebenen deutlich abweichenden Materialeigenschaften entsprechend der jeweiligen Zusammensetzung angepasst werden. Gerade hinsichtlich Defektart und -konzentration sind damit zwischen den Kristallen Unterschiede zu erwarten, die Folge der Züchtungstemperatur und der Grenzflächenform zwischen Schmelze und Kristall sind. Bezüglich letztgenanntem Parameter sei dabei nochmals erwähnt, dass alle Kristalle eine bevorzugte Wachstumsrichtung nahe der kristallographischen b-Achse aufweisen. Auf Grund der Rotationssymmetrie während der Züchtung sind mit der Grenzflächenkrümmung assoziierte Defekte damit insbesondere in der (a,c)-Ebene zu erwarten.

Der HF^L-Prozess bei Raumtemperatur

Der im Sinne der *bulk*-Leitfähigkeit wichtigste Relaxationsprozess ist der in allen Kristallen auftretende Prozess HF^L. Die in der Literatur theoretisch vorhergesagte und experimentell beobachtete Anisotropie und Eindimensionalität für LiFePO₄ [241, 245, 263, 264, 265] wird durch die hier gezeigten Ergebnisse nur bedingt bestätigt. Zwar zeigen die Daten eine erhöhte Leitfähigkeit entlang der b-Achse mit:

$$\sigma_{Fe}||b \approx 10\sigma_{Fe}||c \approx 100\sigma_{Fe}||a$$

und entsprechen damit zumindest tendenziell den Vorhersagen, jedoch kann unter Einbeziehung der Mn-haltigen Kristalle diese Art der Anisotropie nicht direkt mit den Eigenschaften der olivin-artigen Struktur verknüpft werden. Die häufig beschriebene und anschauliche Leitfähigkeit in den 1D-Lithiumkanälen entlang der b-Achse scheint zumindest für die Mn-haltigen Kristalle kein hinreichendes Modell darzustellen, obwohl auch diese Kristalle der Dotierungsreihe näherungsweise die gleiche Struktur wie LiFePO₄ besitzen.

Die aus den in Tab. 5.6 aufgelisteten Fitparametern berechnete Leitfähigkeit bei 30 °C ist in Abb. 5.24 dargestellt. Tab. 5.7 bietet einen Vergleich der Leitfähigkeiten mit Angaben zu Einkristallen aus der Literatur. Demnach bewegen sich die in der hier vorliegenden Arbeit ermittelten Werte in etwa zwischen den Angaben aus Ref. [239] und [241].

Tabelle 5.7.: Vergleich der DC-Leitfähigkeiten bei 150 °C mit Werten aus Ref. [239] und [241].
1 S/m = 1/Ω/m.

Kristallrichtung	σ (S/m)	σ (S/m) [239]	σ (S/m) [241]
a-Achse	$3(1) \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-8}$
b-Achse	$2.4(7) \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$
c-Achse	$2.6(4) \cdot 10^{-6}$	$3.7 \cdot 10^{-3}$	$7.6 \cdot 10^{-9}$

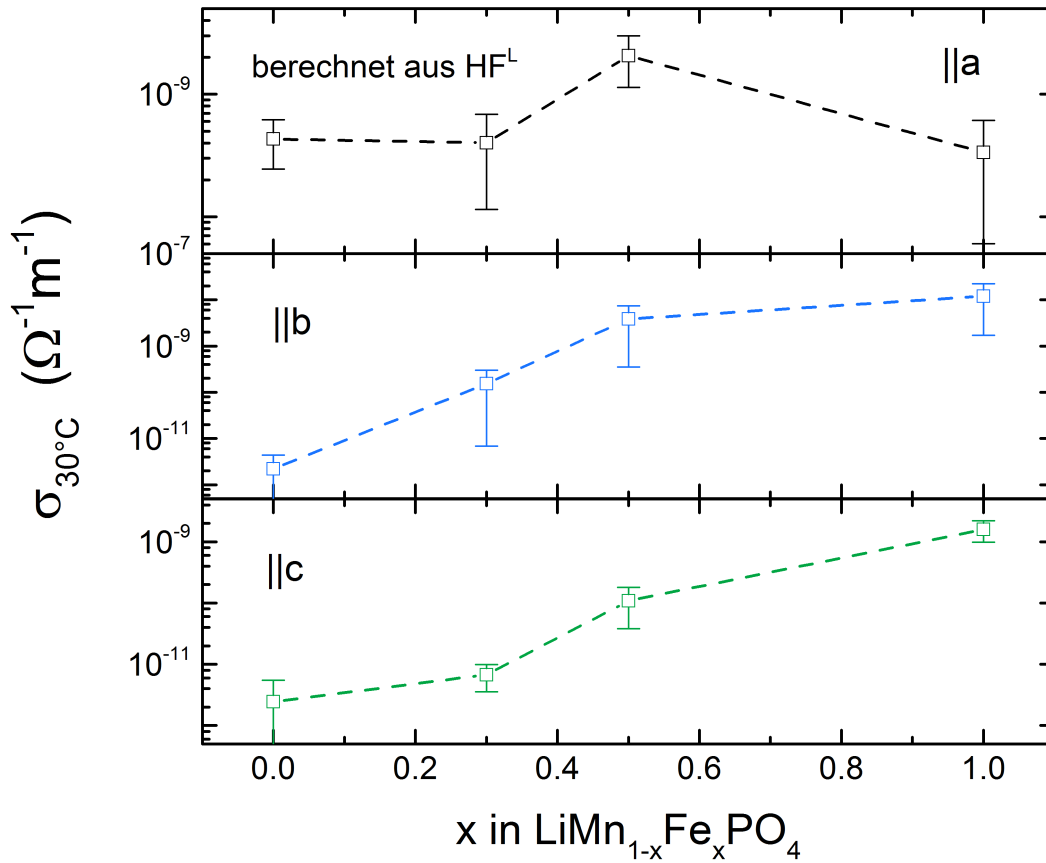


Abbildung 5.24.: Dotierungsabhängigkeit der aus den Arrhenius-Fits errechneten spezifischen Leitfähigkeit bei 30 °C. In a-Richtung besitzen die Leitfähigkeiten aller Materialien eine vergleichbare Größe. Entlang der b- und c-Richtung erfolgt eine starke Zunahme der Leitfähigkeit durch die Fe-Dotierung der Kristalle.

Die Anisotropie von LiMnPO_4 kann angegeben werden zu:

$$\sigma_{Mn}||a \approx 50\sigma_{Mn}||b \approx \sigma_{Mn}||c$$

Die Verbindungen $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ und $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ besitzen damit ähnliche Leitfähigkeiten entlang der a- und b-Achsen. Wie in Abb. 5.24 zu erkennen ist, wirkt sich die Substitution von 50% der Fe- durch Mn-Atome nicht kritisch auf die Leitfähigkeit aus. Diese ist im Vergleich zu LiFePO_4 entlang der b-Achse zwar um den Faktor drei niedriger, besitzt damit jedoch gegenüber den Mn-reicheren Kristallen die selbe Größenordnung.

Der HF^P -Prozess

Während HF^L eindeutig als langreichweitiger Ladungstransport interpretiert werden kann, ist die Ursache für den einer lokalisierten Relaxation entsprechenden HF^P -Polarisationsprozess unbekannt. Dass ein derartiger Effekt in den Daten entlang der a-Achse nicht beobachtet wird, muss hierbei nicht zwingend bedeuten, dass der Prozess in dieser Richtung nicht existiert. Wie

bereits diskutiert, könnte eine entsprechende Relaxation z.B. durch Überlagerung mit HF^L maskiert sein. Darüber hinaus ist unklar, ob der Prozess überhaupt innerhalb des verwendeten Frequenzbandes aufgelöst werden könnte oder ob er oberhalb des zugänglichen Bereichs liegt, welcher durch den Messaufbau, d.h. die Störkapazitäten der Kabel und Messzelle, gegeben ist.

Dieses Argument ist prinzipiell auch auf alle kristallographischen Richtungen des LiFePO_4 übertragbar, jedoch sprechen auch strukturelle Argumente für die Verknüpfung des Prozesses mit Mn-Atomen. Eine Li- oder Li-Leerstellenverschiebung in der Umgebung eines Mn-Atoms lässt gegenüber den Fe-Atomen eine deutlich stärkere strukturelle Verzerrung der Gitters erwarten. Der Ladungsausgleich für fehlende Lithiumatome findet durch Oxidation der Übergangsmetallionen statt. Eine Li-Verschiebung wird daher nicht nur durch das Kristallpotential zwischen zwei Li-Gleichgewichtspositionen gehemmt. Für Mn-haltige Strukturen muss auch die Verzerrung auf Grund des Jahn-Teller-Effekts der Mn^{3+} -Ionen [26] miteinbezogen werden.

Es liegt nahe, dass im Vergleich zu Fe nicht nur die Aktivierungsenergie für Transportvorgänge in der Mn-Umgebung größer ist, sondern auch, dass bei den gewählten experimentellen Bedingungen Polarisierungseffekte mit geringer Ionenverschiebung auf Kosten langreichweitiger Leitung vorherrschen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die gezeigten temperatur- und richtungsabhängigen Impedanzmessungen nicht dem einfachen Bild eines eindimensionalen ionischen Leiters entsprechen. Vielmehr zeigen sie Eigenschaften, die teilweise für Isolatoren, aber auch für Leiter charakteristisch sind. Weiter legen die Ergebnisse eine starke Abhängigkeit der Leitfähigkeit von strukturellen Defekten nahe. Dabei sind diese nicht ausschließlich als transporthemmende Faktoren zu begreifen, sondern könnten in Anbetracht der Aussagen der theoretischen Modelle die Dimensionalität des Leitungsnetzwerks effektiv erhöhen. Hinsichtlich der in Li-Ionen-Batterien verwendeten realen Mikro- oder Nanokristalle bedeutet dies, dass die Steuerung möglicher Kristalldefekte gezielt eingesetzt werden kann, um die gewünschten Leitungseigenschaften der Materialien einzustellen.

6 EINKRISTALLZÜCHTUNG, STRUKTURELLE UND MAGNETISCHE CHARAKTERISIERUNG VON $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$

Die Deinterkalationseigenschaften von $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ sind Gegenstand momentaner Forschungsaktivitäten. So besteht Unklarheit über die Möglichkeit, mehr als ein Lithium-Ion pro Formeleinheit reversibel aus dem Material deinterkalieren zu können und über den Zusammenhang dieses Prozesses mit der Kristallstruktur der jeweiligen $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Modifikation. [49, 268, 269]

Bislang existieren in der Literatur Berichte über mindestens drei verschiedene polymorphe Strukturen. Die β -Phase von $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ wurde durch Niedrigtemperaturverfahren wie der Hydrothermalsynthese [270, 271] (orthorombisch, $Pmn2_1$) erzeugt, wohingegen die γ -Phasen mittels keramischer Verfahren bei Temperaturen $\leq 700^\circ\text{C}$ (monoklin, $P12_1/n1$), bzw. 900°C (orthorombisch, $Pmnb$) stabilisiert wurden [269, 272, 273]. Die Kristallstrukturen dieser Modifikationen sind in Abb. 6.1 dargestellt.

Während über eine im Vergleich zu den anderen Modifikationen hohe anfängliche Entladekapazität des monoklinen Polymorphs berichtet wird, verringern sich die Reversibilität und zugängliche Kapazität im Verlauf der Zyklierung. Dies wird durch strukturelle Änderungen im Material, wie dem Platztausch von Li- und Fe-Ionen, begleitet [269, 275].

Obwohl in der Literatur bereits eine Arbeit über die Züchtung eines $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Einkristalles in monokliner Modifikation vorgestellt wurde [276], wurde die vollständige Struktur aller experimentell beobachteten Modifikationen bislang nur mittels einer Kombination aus Pulver-XRD- und Elektronendiffraktionsmessungen gelöst [273, 277]. Auf Grund der strukturellen Ähnlichkeit der Polymorphe sind die aus den Pulverdaten gewonnenen Informationen häufig jedoch nicht eindeutig und lassen verschiedene Modelle zu [278, 279]. Insbesondere der Einfluss von Kristalldefekten wirkt sich dabei erschwerend auf die Interpretation der Strukturdaten aus. [273, 279]

Die Verfügbarkeit von Einkristallen stellt jedoch nicht nur für die detaillierte Analyse der Kristallstrukturen, sondern auch für die Untersuchung anderer physikalischer Materialeigenschaften, wie elektronischer und ionischer Leitfähigkeit oder der thermodynamischen und magnetischen Eigenschaften eine notwendige Voraussetzung dar.

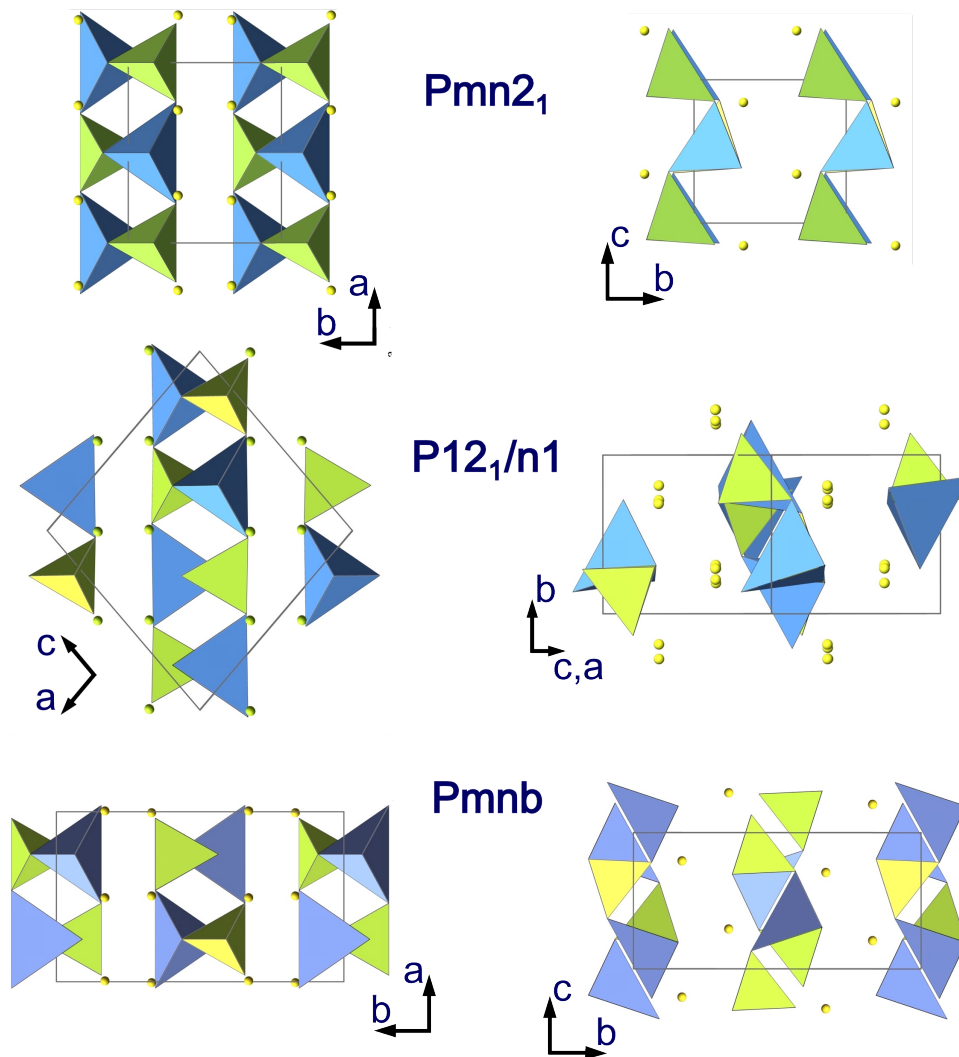


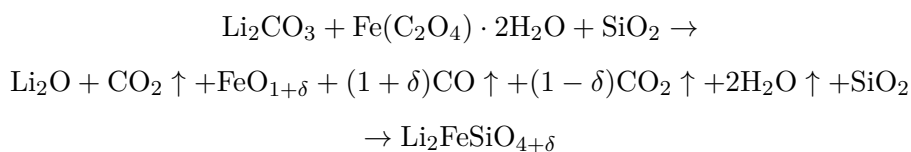
Abbildung 6.1.: Schematische Darstellung der Kristallstruktur der $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ $Pmn2_1$ - [274], $P12_1/n1$ - [277] und $Pmnb$ -Phasen [277]. SiO_4 -Tetraeder sind in grün, FeO_4 -Tetraeder in blau und Li-Ionen in gelb dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Zellachsen der jeweiligen Strukturen gegeneinander rotiert.

Im folgenden Abschnitt sind Züchtungsexperimente zu $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ mittels des optischen Zonenschmelzverfahrens dargestellt. Bedingt durch die hohe Schmelztemperatur des Materials von über 1200°C konnte bislang nur die $Pmnb$ -Hochtemperaturphase einkristallin erzeugt werden. Auf Grund von Schwierigkeiten, die exakte Sauerstoffstöchiometrie während des Züchtungsverlaufs beizubehalten, treten verschiedene Fremdphasen auf. Die Einflüsse der Nährbarrenzusammensetzung und Züchtungsparameter werden diskutiert. Mittels der gezüchteten einkristallinen Proben wurde die Kristallstruktur gelöst und das anisotrope magnetische Verhalten bei niedrigen Temperaturen untersucht. Die Nährbarrenpräparation und die Magnetisierungsmessungen wurden durch Kiryl Batvinyeu im Rahmen seiner Masterarbeit [280] durchgeführt und vom Autor der hier vorliegenden Arbeit angeleitet und betreut.

6.1 EINKRISTALLZÜCHTUNG UND -STRUKTUR

Die für die Züchtungsversuche verwendeten polykristallinen Ausgangsmaterialien wurden sämtlich mittels keramischer Festkörpersynthese hergestellt. Dabei wurden zwei unterschiedliche Eduktkombinationen gewählt. Zum einen wurden die $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Pulver einstufig aus den Verbindungen Fe(II)-Oxalat-Dihydrat, Lithiumcarbonat und Siliziumdioxid [280], zum anderen aus den oxidischen Verbindungen Li_2SiO_3 und Fe_3O_4 , sowie aus Fe in einem zweistufigen Prozess synthetisiert.

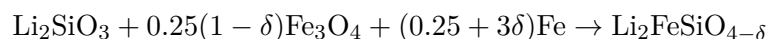
Die Synthese aus Oxalat- und Carbonatedukten folgt nach:



Auf Grund der mehrstufigen thermischen Zersetzung des Fe(II)-Oxalats ist der letztlich erreichte Oxidationszustand des Eisens stark von der umgebenden Atmosphäre abhängig. Bei schneller Abführung, z.B. in Vakuum, des ab etwa 320°C freiwerdenden CO findet eine teilweise Oxidation des Fe(II) zu Fe_3O_4 statt, sodass $\delta > 0$ gilt. Verweilt das gasförmige CO dagegen länger in der Eisenumgebung, so ist eine teilweise Reduktion zu metallischem Fe und damit $\delta < 0$ möglich. [281]

Diese Synthesevariante *A* wurde genutzt, um in Ar-Atmosphäre bei Normaldruck eine Materialzusammensetzung mit leichtem Fe-Überschuss und Sauerstoffdefizit $\delta < 0$ herzustellen. Dazu wurde in der Einwaage ein nicht stöchiometrisches Verhältnis von $1:(1+x):1$ ($x > 0$), bezogen auf $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2$, verwendet. Die Syntheseprozedur *A* mit einem Sinterungsschritt bei 750°C ist in Ref. [280] erläutert.

Die Wahl oxidischer Ausgangsmaterialien ermöglicht theoretisch die exakte Einstellung der Sauerstoffstöchiometrie gemäß *B*:



Hierbei ist $\text{Li}_2\text{FeSiO}_{4-\delta}$ lediglich als Elementgemisch zu verstehen. Ggfs. liegen im Reaktionsprodukt diesem Verhältnis entsprechende Mischungen aus $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, Li_2SiO_3 und metallischem Fe vor. Diese zweite Methode¹ hat den Nachteil, dass eine Vorsynthese von Li_2SiO_3 nötig

¹ Zur Synthese von Li_2SiO_3 wurden zunächst Li_2CO_3 und SiO_2 im Verhältnis 1.01:1 mit einer Kugelmühle und Achat-Mahlmedien über 8 h in getrocknetem Aceton bei 300 U/min gemahlen und anschließend unter Ar-Atmosphäre bei 500 mbar und 60°C getrocknet. Die erzeugte Mischung wurde zunächst bei 700°C für

ist und die Oxidation des metallischen Eisens während der Präparation an Luft prinzipiell nicht ausgeschlossen werden kann. Das Verfahren *B* wurde genutzt, um stöchiometrische Materialien mit $\delta = 0$ herzustellen.

Abb. 6.2 zeigt die Pulverröntgendiffraktogramme für die beiden Herstellungsmethoden der polykristallinen Ausgangsmaterialien für die Kristallzüchtung.

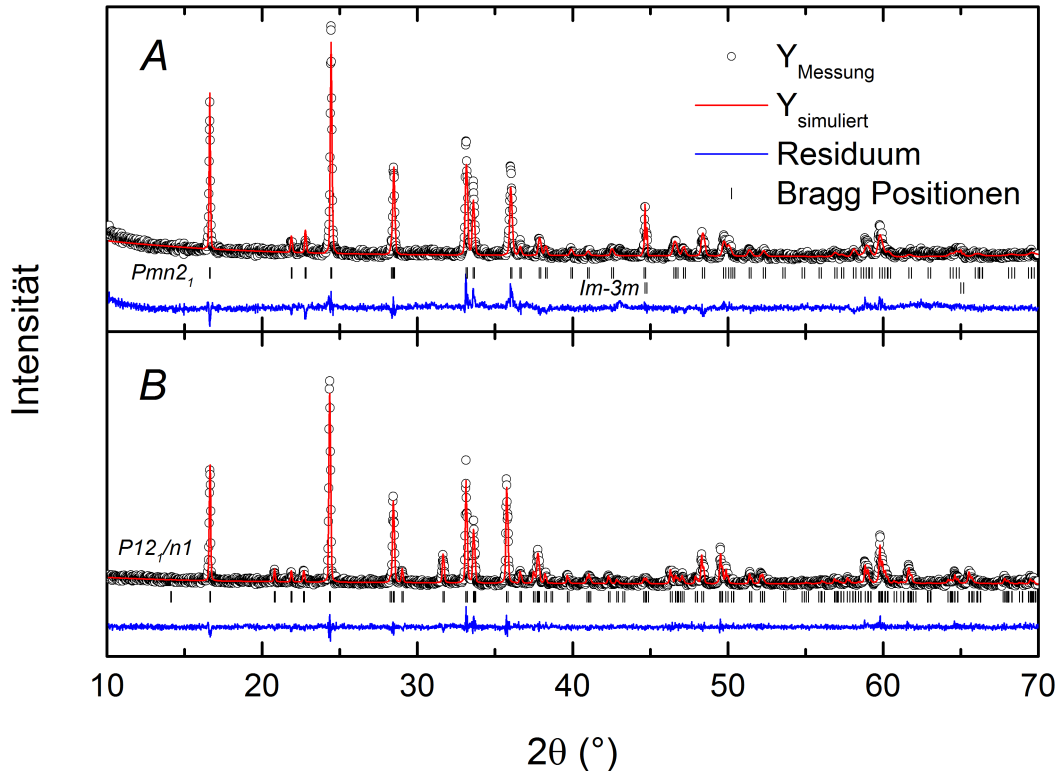


Abbildung 6.2.: Pulver-Röntgendiffraktogramme der $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Ausgangsmaterialien, die nach den im Text beschriebenen Methoden *A* und *B* hergestellt wurden (offene Punkte), simuliertes Beugungsmuster der $Pmn2_1$ - und $P12_1/n1$ -Symmetrien (rote Linien), Bragg-Positionen der Reflexe (schwarze Striche) und Residuum zwischen Messung und Simulation (blaue Linien).

Die Beugungsmuster beider Materialien sind durch $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Verbindungen beschreibbar, wobei das mittels Syntheseroute *A* erzeugte Material eine $Pmn2_1$ -Symmetrie, das nach *B* eine $P12_1/n1$ -Symmetrie besitzt. Probe *A* weist zudem einen dominanten Reflex bei 44.7° auf, welcher der $Im\bar{3}m$ α -Phase von metallischem Eisen zugeordnet werden kann. Ähnlich den Ergebnissen in der Literatur zeigt der Vergleich beider Syntheseansätze damit eine Abhängigkeit der Struktur von den Synthesebedingungen.

6 h unter Vakuum gesintert, um alle gasförmigen Reaktionsprodukte abzuführen, anschließend gemörsert und nochmals bei 750°C für 6 h an Luft gesintert. Das erzeugte Li_2SiO_3 Pulver wurde im Verhältnis 1:0.25:0.25 mit Fe_3O_4 und Fe vermischt und der beschriebene Mahl- und Trocknungsvorgang wiederholt. Der abschließende Sintervorgang erfolgte in einem Rohröfen unter Ar-Atmosphäre bei 850°C für 6 h mit einer Heizrate von 150°C/h und Kühlrate von 300°C/h .

Auf Grund der strukturellen Ähnlichkeit der Polymorphe und damit der Ähnlichkeit der Beugungsmuster wurden die Diffraktogramme beider Materialien im Rietveld-Verfahren ausgewertet, um die vorliegende Symmetrie zu bestätigen und den Anteil an metallischem Eisen des nach *A* hergestellten Materials zu quantifizieren. Die Details der Strukturverfeinerung sind im Anhang A.6 dargestellt. Die kristalline Zusammensetzung des Materials ist demnach 97(2) % $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ und 2.5(4) % Fe. Das nach Syntheseansatzes *B* stöchiometrisch aus Oxiden hergestellte Produkt zeigt keinerlei Hinweise auf Fremdphasen.

6.1.1 ZÜCHTUNGSEIGENSCHAFTEN UND PHASENSTABILISIERUNG

Schmelz- und Kristallzüchtungsversuche wurden analog zu der in Abschnitt 5 dargelegten Vorgehensweise mittels des optischen Zonenschmelzverfahrens durchgeführt. Die Experimente wurden in einer 30 bar Ar-Atmosphäre bei einem Gasfluss von 0.02 l/min vorgenommen. Während der Züchtungen wurden Ziehraten zwischen 1.5 und 30 mm/h angewendet.

Der Aufschmelzvorgang bei linearer Steigerung der Lichtleistung wurde durch Temperaturmessungen an den Barren überwacht. Der Temperaturanstieg der Proben verläuft nicht stetig mit der Leistungssteigerung. Während des Erhitzungsvorgangs tritt stets ein Temperaturplateau bei etwa 915 °C auf, welches ein Indiz für eine Strukturumwandlung der Materialien z.B. in die *Pmnb*-Hochtemperaturphase ist. Bei weiterer Temperaturerhöhung über 1000 °C bilden die Barren Risse. Hierbei ist unklar, ob dies ein Resultat der Volumenänderung durch den Übergang zwischen unterschiedlichen Polymorphen ist oder durch Ausgasungen aus den Barren verursacht wird.

Der vertikale Temperaturverlauf entlang der Barren bei Bildung einer Schmelzzone oberhalb von etwa 1200 °C ist für beide Materialien *A* und *B* in Abb. 6.3 (a) dargestellt. Beide Profile besitzen eine glockenartige Form, wobei im Koexistenzgebiet zwischen Nährbarren und Schmelze bei etwa $z = 15$ mm jeweils ein kurzes, die Schmelztemperatur kennzeichnendes Plateau erkennbar ist. Die Schmelztemperatur von $T_m \approx 1190(10)$ °C des stöchiometrisch hergestellten Materials *B* dürfte hierbei die Eigenschaften der $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Phase beschreiben, wohingegen der etwa 50 °C höhere Schmelzpunkt des Barrens nach Syntheseansatz *A* durch die Beimischung von metallischem Fe begründet ist (siehe Abschnitt 6.1.3). Die Zonentemperaturen von etwa 1290 und 1310 °C wurden gewählt, um ein stabiles Zonenvolumen zu gewährleisten. Die Leistung wurde während der Züchtung entsprechend angepasst. Die Benetzungseigenschaften der Schmelze sind in beiden Fällen eher schlecht, sodass kein homogener Übergang zwischen Schmelze und Nährbarren vorliegt und die thermische Leitfähigkeit zwischen beiden Bereichen niedrig ist. Auf Grund der dunklen, gut Licht absorbierenden Schmelze führt dies zu einer zonenakzentuierten Heizung und hohen Temperaturgradienten von über 150 °C/mm.

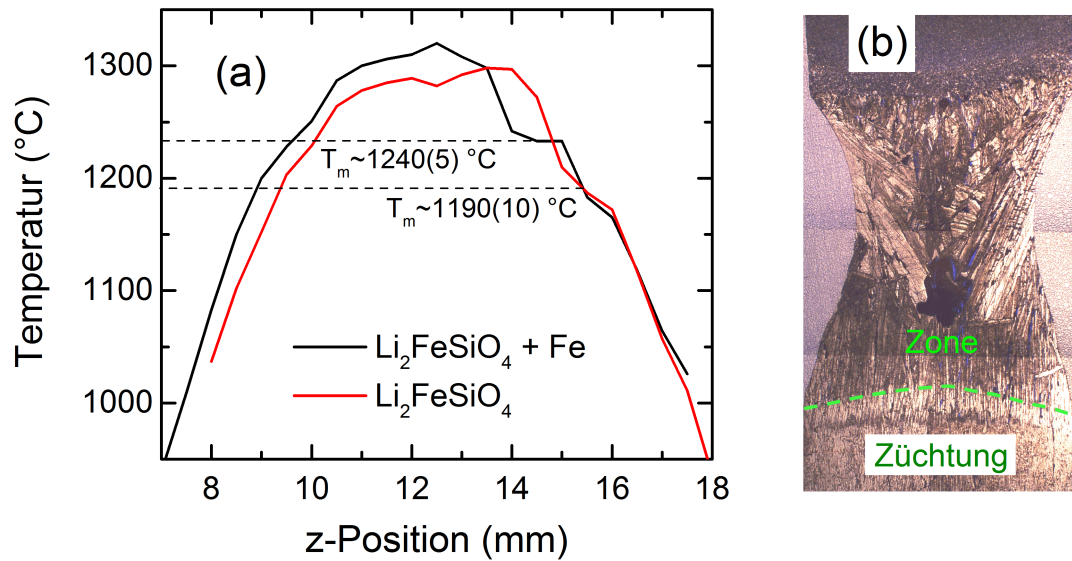


Abbildung 6.3.: (a) Temperaturprofile der Schmelzzonen der nach Verfahren A (schwarz) und B (rot) hergestellten Nährbarren. (b) Mikroskopiebild einer eingefrorenen Schmelzzone.

Die in Abb. 6.3 (b) gezeigte Mikroskopieaufnahme eines Schliffes durch eine schnell eingefrorene Zone zeigt die konvexe Form der Grenzfläche zwischen Züchtung und Schmelzzone.

Teile der Züchtungen aus A und B wurden gemörsert und mittels Pulverdiffraktometrie untersucht. Während das in Abb. 6.4 (a) dargestellte Beugungsmuster des Ansatzes A lediglich die $Pmnb$ - $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Struktur zeigt, finden sich in Ansatz B (b) zusätzlich zum Beugungsmuster der $P12_1/n1$ - $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Phase auch Reflexe, welche der $Cmc2_1$ -Struktur von Li_2SiO_3 zugeordnet werden können. Die gegenüber den restlichen Reflexen deutlich überhöhten Intensitäten der $\{020\}$ ($Pmnb$) bzw. $\{101\}$ ($P12_1/n1$) Beugungsmaxima von $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ lassen auf eine starke Vorzugsorientierung der gemörserten Partikel während der Pulvermessungen schließen. Diese ist Resultat der stark anisotropen Spaltbarkeit der Körner, welche z.B. an der schichtförmigen Zusammensetzung der Kristallite, wie diese beispielhaft in der eingesetzten Grafik in Abb. 6.4 dargestellt ist, erkannt werden kann. Die durch den Mörserprozess erzeugten plättchenförmigen Partikel ordnen sich durch den nassen Präparationsprozess parallel auf dem XRD-Probenträger an, was zu dem beobachteten Orientierungseffekt führt. [127] Die Verfeinerung der Struktur von Material B wurde zunächst unter Ausschluss der $Cmc2_1$ -Hauptreflexe durchgeführt. In einem zweiten Schritt wurde durch Anpassung der relativen Intensitäten der $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ und Li_2SiO_3 Strukturen ein Massenverhältnis beider Phasen von 90(1):10(1) ermittelt. Die Details der Strukturverfeinerung sind im Anhang A.6 angegeben.

Ogleich beide Züchtungsansätze mit ähnlichen Parametern durchgeführt wurden und der Aufschmelzvorgang prinzipiell die Struktur bzw. jeweilige Modifikation des Ausgangsmaterials auflöst, resultieren die Experimente sowohl in unterschiedlichen $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Strukturen als auch in einer unterschiedlichen Phasenzusammensetzung (siehe Abschnitt 6.1.2).

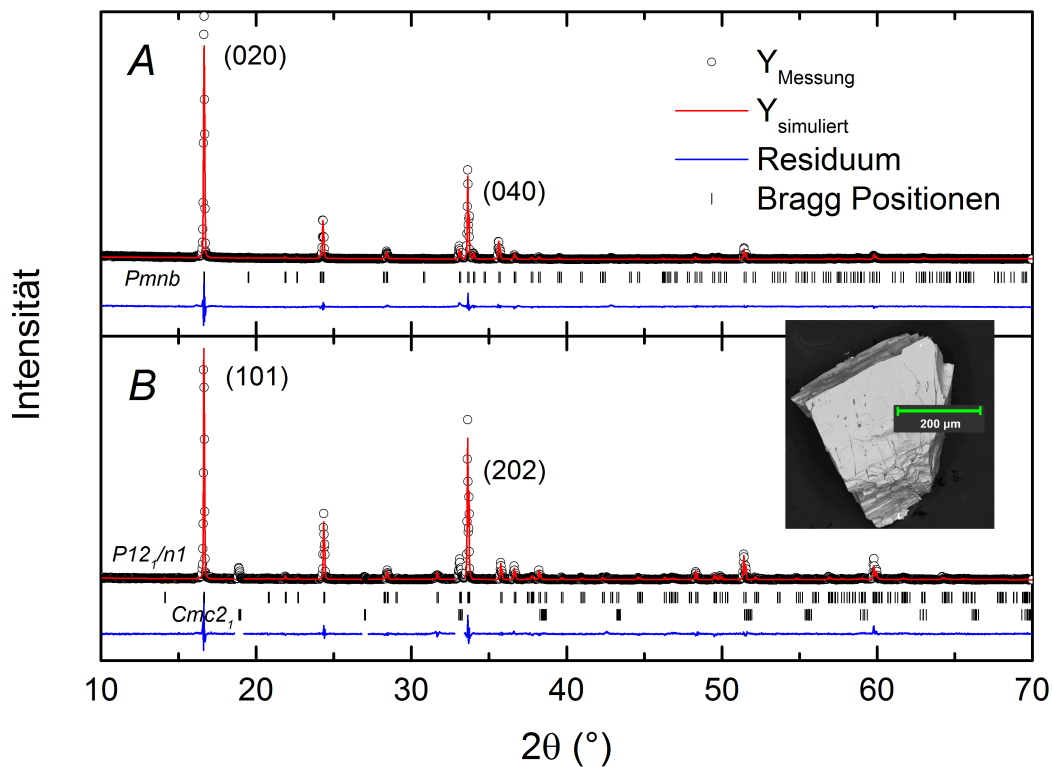


Abbildung 6.4.: Pulver-Diffraktogramme der Züchtungen aus den nach Verfahren *A* und *B* hergestellten Nährbarren (offene Punkte), simuliertes Beugungsmuster der *Pmnb*- und *P12₁/n1*-Symmetrien (rote Linien) und Bragg-Positionen der Reflexe (schwarze Striche) sowie Residuum zwischen Messung und Simulation (blaue Linien). Die eingesetzte Grafik zeigt die REM-Aufnahme eines gezüchteten Kornes und dessen schichtartige Spaltflächen.

Auf Grund der Züchtungsanordnung handelt es sich prinzipiell um einen gerichteten und durch Keimkristalle (Partikel des Keimbarrens) initiierten Kristallisationsprozess. Der hohe Wärmewiderstand zwischen Schmelze und Barren könnte jedoch die teilweise Erhaltung der ursprünglichen Keimpartikelstruktur zur Folge haben, dies erscheint jedoch auf Grund der hohen Zonentemperatur von etwa 1300 °C unwahrscheinlich.

Die im Material aus Ansatz *A* vorgefundene *Pmnb*-Symmetrie entspricht der zu erwartenden Hochtemperaturphase [273] für $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. Das Auftreten der Phase mit *P12₁/n1*-Symmetrie im Züchtungsansatz nach *B* ist hingegen als unmittelbare Kristallstruktur eines aus der Schmelze gewonnenen Kristalls nicht erklärbar. Eine Phasenumwandlung im festen Zustand *Pmnb* → *P12₁/n1* ist bei einer langsamen Abkühlrate grundsätzlich denkbar, da der *Pmnb*-Polymorph in Berechnungen aus Ref. [48] als energetisch ungünstiger gegenüber anderen möglichen Konfigurationen vorhergesagt wurde und damit metastabile Eigenschaften besitzen könnte. Durch Variation der Ziehrate zwischen 1.5 und 30 mm/h konnte in den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten jedoch kein Einfluss auf die Struktur der Züchtungen festgestellt werden, sodass unterschiedliche Kühlraten zwischen den Proben *A* und *B* als Einflussgröße vermutlich ausgeschlossen werden können.

6.1.2 MIKROSTRUKTUR UND ELEMENTZUSAMMENSETZUNG

Elementzusammensetzung und Mikrostruktur der Züchtungen wurden mittels Licht- und Elektronenmikroskopie (REM, EDX) untersucht. Abb. 6.5 zeigt Schliﬀpräparate senkrecht zur Wachstumsrichtung zweier bei unterschiedlichen Ziehraten von 10 (a) und 2.5 mm/h (b) hergestellter Züchtungen aus der Ausgangszusammensetzung *B*. Zusätzlich zu den in den XRD-Messungen ermittelten Strukturen von $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ und Li_2SiO_3 sind auf Grund der Kontraste, bzw. der aus den EDX-Ergebnissen gewonnenen Elementzusammensetzungen mindestens zwei weitere Phasen erkennbar. Die Ergebnisse sind in Tab. 6.1 aufgelistet. Da für die Messungen keine Referenzprobe mit bekanntem Si:Fe-Verhältnis vorlag, sind die unkorrigierten, auf die Oxide SiO_2 und FeO normierten Anteile angegeben. Auf Grund des großen Unterschieds der Kernladungszahlen von Fe und Si können die Ergebnisse nur als ungefährender Wert interpretiert werden. Die angegebenen Fehler entsprechen lediglich den Standardabweichungen der gemittelten Einzelmessungen.

Die mit 10 mm/h gezüchtete Probe weist mehrere Risse parallel zur Wachstumsrichtung auf. Die Oberfläche zeigt ein strukturiertes Gefüge aus der Hauptphase $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ (EDX Messpositionen (a1), (a2), $[\text{SiO}_2:\text{FeO} \approx 1:1]$) und einer Fe-freien Silikatphase (EDX (a3), (a4)), welche vermutlich der Li_2SiO_3 Verbindung entspricht. Beide Phasen weisen eine Tendenz zur Facettenbildung auf. Es liegt damit ein für eutektische Systeme typisches zelluläres Gefüge vor [282], wobei im vorliegenden Fall die Li_2SiO_3 Nebenphase lamellare Strukturen entlang der Wachstumsrichtung bildet. Der interlamellare Abstand beträgt etwa $10 \mu\text{m}$. Darüber hinaus finden sich innerhalb der Lamellen schmale Bereiche, welche keiner kristallinen Struktur zugeordnet werden können und die sowohl Si, Fe als auch eine Reihe weiterer Elemente beinhalten (EDX (a5), (a6)). Insbesondere im Randbereich des gezüchteten Barrens tritt eine in den Mikroskopieaufnahmen durch hohe Intensität gekennzeichnete FeO_x Phase auf (EDX äquivalent (a7)), welche keine Facettenbildung zeigt.

Die in Abb. 6.5 (b) erkennbare Rissbildung bei 2.5 mm/h Ziehgeschwindigkeit nimmt gegenüber der schnell gezogenen Probe deutlich zu. Die zelluläre $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{Li}_2\text{SiO}_3$ Struktur ist nicht mehr deutlich zu erkennen. Im Gegensatz dazu findet sich die Li_2SiO_3 Phase nun im Bereich der Risse (EDX äquivalent (b5)) und der größeren Zellwände, sodass ein Phasenabstand im Bereich von $100 \mu\text{m}$ besteht. Dieser kann durch die deutlich geringere Erstarrungsrate gegenüber Probe (a) erklärt werden, da die räumliche Phasentrennung direkt durch die zur Verfügung stehende Entmischungszeit gegeben ist [283]. Die Rissbildung kann damit als direktes Resultat dieser deutlichen Trennung verstanden werden und impliziert unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten der Phasen.

Ein Separationseffekt findet sich auch bei der FeO_x Phase (EDX (b3), (b4)), welche nun noch deutlicher auf den Randbereich der Züchtung konzentriert ist und einen tropfen- bis schleifenförmigen Charakter mit dendritischen Merkmalen besitzt [283, 284]. Die derart gebildeten

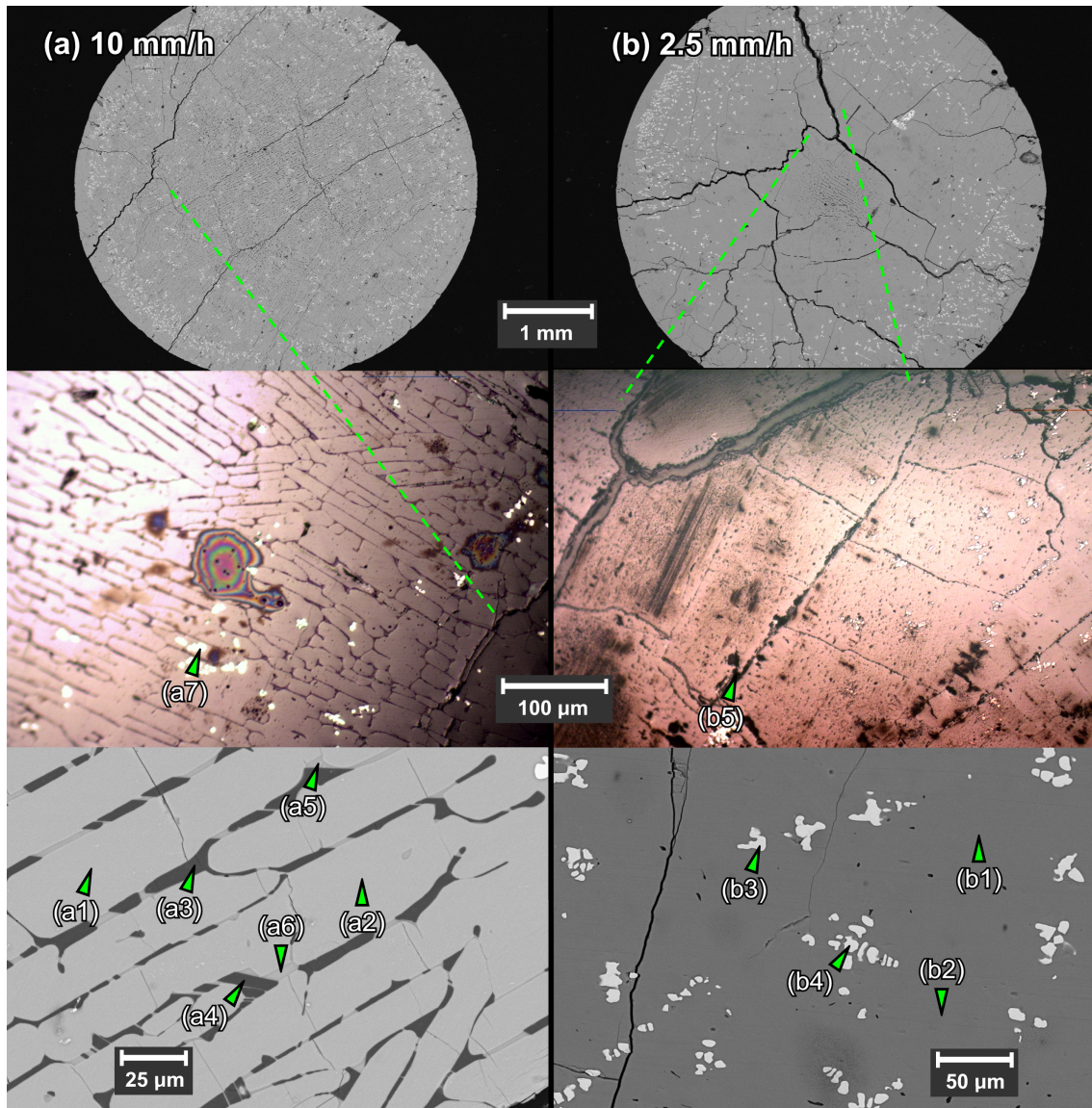


Abbildung 6.5.: REM- und optische Aufnahmen einer Züchtung mit 10 mm/h (a) und 2.5 mm/h (b) Ziehrate aus einem nach Syntheseroute *B* hergestellten Barren. Die Mikrostruktur des Gefüges zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Züchtungsrate. Die EDX-Messpunkte a1-a7 und b1-b5 sind gekennzeichnet.

Adern sind in die $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Hauptphase (EDX (b1), (b2)) eingebettet.

Da in den Pulver-XRD-Messungen der Züchtungen keine Anzeichen für kristalline Eisenoxide gefunden wurden, ist die genaue Zusammensetzung dieser Nebenphase unbekannt. Die aus den EDX-Messungen gewonnenen Intensitäten der Sauerstoffbeiträge sind hierbei auf Grund des hohen Kernladungsunterschieds nur bedingt quantitativ gegen die Fe-Intensität auswertbar, sodass die Sauerstoffstöchiometrie nur abgeschätzt werden kann. Abb. 6.6 zeigt die EDX-Spektren der $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Haupt- (a), sowie der FeO_x Nebenphase (b). In der Nebenphase werden keine $\text{Si-K}\alpha$ - und $\text{K}\beta_1$ -Linien beobachtet. Die $\text{C-K}\alpha_1$ -Linie bei niedriger Energie ist Resultat der Kohlenstoffbedampfung der Proben.

Tabelle 6.1.: Elementzusammensetzung nach EDX Messungen an den angegebenen Messpunkten. *a:* Außerdem wurden Bestandteile $X = \text{Al, Na, K, Ca, Ti}$ im einstelligen %-Bereich gemessen.

	Hauptphase (a1,a2,b1,b2) (c1,c2,c5,c6)	Nebenph. FeO_x (a7,b3,b4,c3,c4)	Nebenph. SiO_x (a3,a4,b5)	Nebenph. $\text{Si}_y\text{Fe}_z\text{X}^a$ (a5,a6)
SiO_2 (mol%)	0.52(1)	0.003(1)	0.98(1)	0.71(1)
FeO (mol%)	0.48(1)	0.997(5)	0.02(1)	0.20(1)

Zur Interpretation des FeO_x Spektrums wurden die Intensitäten der Oxide FeO , Fe_3O_4 und Fe_2O_3 numerisch simuliert und jeweils auf das $\text{Fe-K}\alpha$ -Maximum skaliert. Die Abweichung zur realen Messung ist durch die deutliche Überschätzung der $\text{Fe-L}\alpha$ - und $\text{Fe-L}\beta_1$ -Linien erkennbar. Die relativ gesehen beste Übereinstimmung für die $\text{O-K}\alpha$ -Linien ergibt sich im Fall des zweiwertigen Fe(II)O .

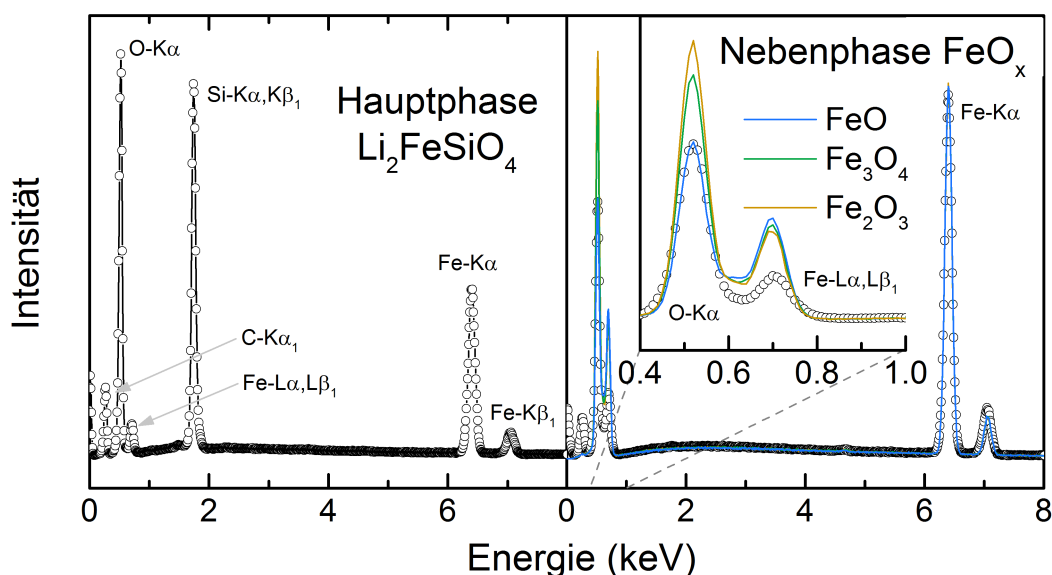


Abbildung 6.6.: EDX-Spektren der $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Hauptphase (a) und der FeO_x Nebenphase (b). Das $\text{Fe}:\text{O}$ -Verhältnis der Nebenphase entspricht in etwa dem simulierten Spektrum für FeO .

Ogleich keine für Wüstit (FeO) charakteristischen Reflexe in den XRD-Beugungsmustern vorhanden sind, lassen diese EDX-Resultate auf die Existenz einer Fremdphase mit der Zusammensetzung $\text{FeO}_{1+\delta}$ schließen. Da Fe(II)O metastabil ist und sich entsprechend dem Disproportionierungsprozess $4\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$ umwandelt, könnte sich ein während der Züchtung vorhandener kristalliner Wüstitanteil in amorphe Verbindungen zersetzt haben [285]. Dies hätte die Unerkennbarkeit in den Strukturmessungen zur Folge.

Ein Anteil an FeO im Bereich weniger Prozent wurde auch in den $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Pulversynthesen in Ref. [273] und [277] festgestellt.

Hinsichtlich der FeO_x -Fremdphase weist die aus Oxalaten/Carbonaten nach Syntheseroute *A* hergestellte Züchtung ein ähnliches Verhalten auf. Abb. 6.7 zeigt eine REM-Aufnahme eines herausgebrochenen Randstücks der Züchtung mit deutlich erkennbaren dendritischen FeO_x -Adern (EDX (c3), (c4)), die in die Hauptphase (EDX (c1), (c2)) eingebettet sind. Im Gegensatz zu den Züchtungen nach Syntheseansatz *B* finden sich aber keinerlei Anzeichen für eine eutektische Zusammensetzung der Hauptphase aus $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ und Li_2SiO_3 . Die in den REM-Abbildungen im Randbereich des Kornes „gescheckt“ erscheinenden Bereiche wurden mittels EDX-Flächenmessungen auf ihre Zusammensetzung hin überprüft, wobei keine Abweichungen zur Hauptphase in der Mitte des Kornes gefunden wurden (EDX (c5), (c6)). Die Kontrastschwankungen in diesem Bereich könnten Resultat von Defekten oder Gasblaseneinlagerungen während der Züchtung sein.

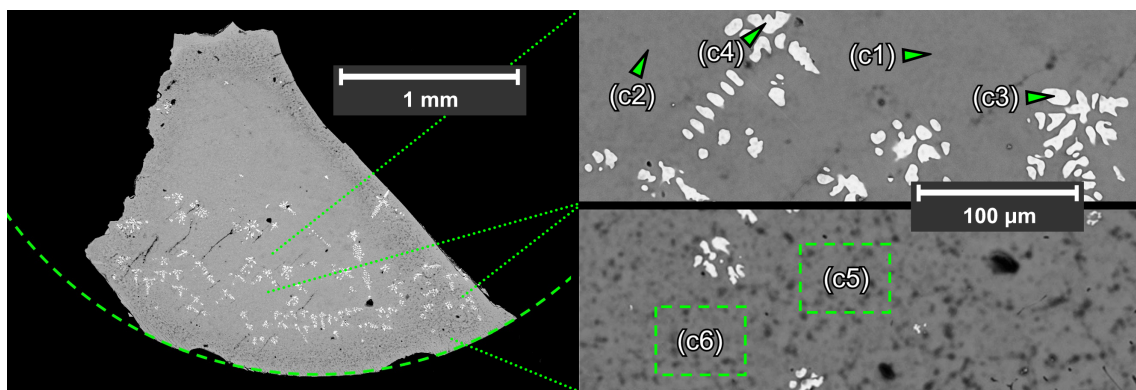


Abbildung 6.7.: REM-Aufnahmen eines nach Syntheseroute *A* hergestellten $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Kornes mit FeO_x Einschlüssen im Randbereich. Die EDX-Messpositionen c1-c6 sind gekennzeichnet. Die ursprünglich kreisförmige Gestalt der Züchtung ist durch eine grüne gestrichelte Linie kenntlich gemacht. Die Positionen der vergrößerten Bildausschnitte sind durch grüne gepunktete Linien markiert.

6.1.3 PHASENDIAGRAMM

Die röntgendiffraktometrischen und -spektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass während des Züchtungsverlaufs eine Trennung in mindestens vier Phasen: $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, Li_2SiO_3 , $\text{Si}_y\text{Fe}_z\text{X}$ und FeO_x auftritt, wobei die erstgenannten drei Phasen ein mikrostrukturiertes Gefüge bilden und die FeO_x Phase in Form dendritischer Adern im Randbereich dieser Matrix vorliegt. Auf Grund des beobachteten Einflusses des Sauerstoffdefizits der Nährbarren bei den Züchtungen nach Syntheseroute *A* kann davon ausgegangen werden, dass das Phasensystem wesentlich durch die Sauerstoffstöchiometrie gesteuert wird. Die Abwesenheit eines für metallisches Eisen charakteristischen Reflexes in der Züchtung nach Syntheseroute *A*, sowie die Erzeugung von Li_2SiO_3 aus dem stöchiometrischen Ansatz nach Syntheseroute *B* lassen dabei vermuten, dass es im Verlauf des Schmelz- und Züchtungsprozesses zu einer Oxidation der $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Verbindung bzw. des zweiwertigen Eisens kommt.

Abb. 6.8 zeigt hypothetische Phasendiagramme der Zweikomponentensysteme FeO-Li₂SiO₃ (a), sowie Fe-Li₂FeSiO₄ (b), welche eine mögliche Erklärung für das Wachstumsverhalten darstellen.

Im FeO-Li₂SiO₃ Phasendiagramm entspricht die Li₂FeSiO₄ Komposition einem Anteil von $x = 0.5$ (Li₂SiO₃/(Li₂SiO₃+FeO)). Die experimentell bestimmte Schmelztemperatur für Li₂FeSiO₄ liegt dabei nahe am Schmelzpunkt von Li₂SiO₃ von 1201 °C [286]. Für die Li₂FeSiO₄ Struktur wurde eine endliche Mischbarkeitsbreite mit Li₂SiO₃ und FeO angenommen.

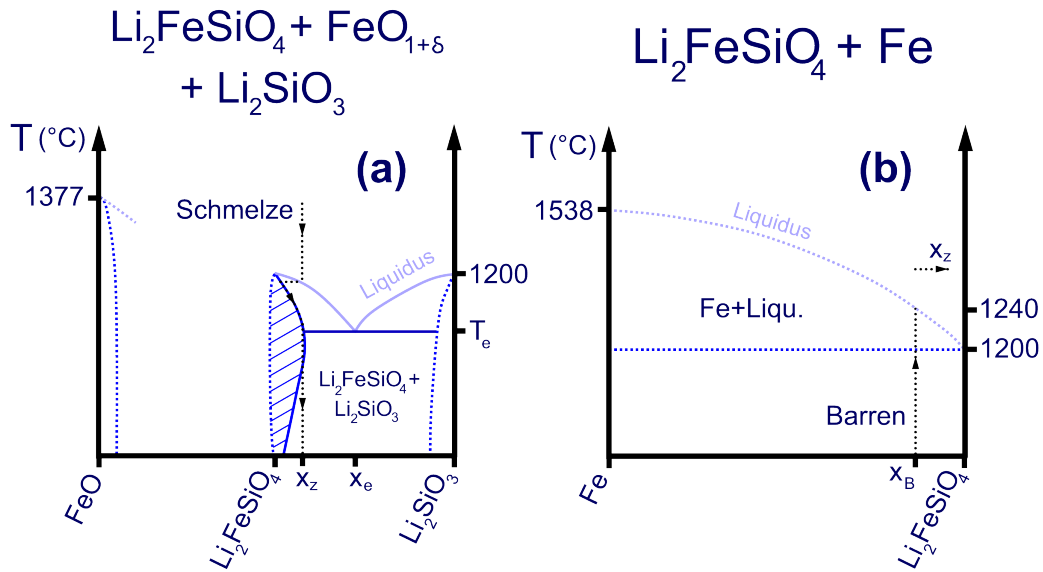


Abbildung 6.8.: Hypothetische Phasendiagramme der Systeme FeO-Li₂SiO₃ (a) und Fe-Li₂FeSiO₄ (b). Eine teilweise Oxidation des FeO in (a) würde zur Ausbildung eines hypoeutektischen oder -eutektoidischen Gefüges aus Li₂FeSiO₄ und Li₂SiO₃ führen. Der Fe-Anteil in (b) erhöht den Liquiduspunkt gegenüber reinem Li₂FeSiO₄.

Eine Oxidation des zweiwertigen Eisens zu FeO_{1+δ} während der Züchtung entspricht im gezeigten Phasendiagramm einer Verschiebung der Zusammensetzung nach rechts ($x_z > 0.5$), da FeO_{1+δ} keine deutliche Mischbarkeit mit Li₂FeSiO₄ zu besitzen scheint und damit effektiv dem System entzogen wird bzw. im kühleren Randbereich der Züchtung auskristallisiert. Im Verlauf des Abkühlungsvorgangs dieser nun vermutlich hypoeutektischen Schmelzzusammensetzung an der Grenze zwischen Zone und Züchtung kommt es in diesem Bild zunächst zu einer Kristallisation einer FeO armen Phase mit $x > 0.5$ innerhalb der Mischbarkeitsbreite, welche sich im Verlauf fortschreitender Kühlung schließlich in das experimentell beobachtete Gefüge entmischt.

Auf Grund der ähnlichen Schmelzpunkte der Li₂FeSiO₄ und Li₂SiO₃ Phasen und des Anteils von etwa 10 % Li₂SiO₃ in den Pulver-XRD-Messungen ist nicht davon auszugehen, dass der eutektische Punkt (x_e, T_e) erreicht wird. Der beschriebene Vorgang gilt auch für ein System ohne Mischbarkeit zwischen den stöchiometrischen Phasen.

Die Zusammensetzung der Zone und bestehende Konzentrationsgradienten in der Zone sind nicht bekannt. Sie sind stark mit dem zu Grunde liegenden Oxidationsmechanismus verknüpft. Prinzipiell kommt dafür sowohl eine Oxidation der Schmelze durch in der Gasatmosphäre vorhandenen Restsauerstoff in Frage. Auch eine Oxidation der Ausgangspulver bzw. Nährbarren während der vorangehenden Hochtemperatursynthese ist möglich. Letzteres kann durch die Pulver-XRD-Messungen nicht ausgeschlossen werden, da ein möglicher Sauerstoffüberschuss auch im amorphen Probenanteil vorliegen kann und somit in den XRD-Daten nicht erkannt werden würde.

Entscheidend für die Störung des Phasengleichgewichts während der Kristallzüchtung von $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ist bei endlichem Sauerstoffüberschuss die sehr geringe Mischbarkeit mit $\text{FeO}_{1+\delta}$, welche schon bei einer geringen Fehlstoichiometrie δ die beschriebene Verschiebung im Phasendiagramm zur Folge hat. Das System reagiert somit ungünstig mit der Bildung eines hohen Anteils $\text{FeO}_{1+\delta}$ mit kleinem δ , statt den Sauerstoff in kleineren Anteilen höherwertiger Eisenoxide (z.B. Fe_3O_4) aufzunehmen.

Die nur in kleinen Bereichen der Züchtung beobachtete Nebenphase $\text{Si}_y\text{Fe}_z\text{X}$ mit $X = \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Al}, \text{Ti}$ ist nicht Teil des im Vorangegangenen diskutierten Phasendiagramms und vermutlich Resultat von in den Ausgangsverbindungen enthaltenen Verunreinigungen. Die beobachtete Entmischung im festen Zustand folgt wahrscheinlich einem zu $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{Li}_2\text{SiO}_3$ vergleichbaren Ablauf.

Das in Abb. 6.8 (b) gezeigte hypothetische Phasendiagramm für $\text{Fe}-\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ erklärt die experimentelle Beobachtung eines gegenüber reinem $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ erhöhten Schmelzpunktes des Fe-haltigen Nährbarrens von $T_m = 1240^\circ\text{C}$. Eine Erhöhung von T_m ist möglich, wenn das $\text{Fe}-\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ System peritektische Eigenschaften besitzt und keine Mischbarkeit zwischen $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ und Fe gegeben ist. Dies erscheint wahrscheinlich, da die Schmelzpunkte beider Endglieder relativ weit auseinanderliegen und keine offensichtlichen Positionen für atomares Eisen in der $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Struktur existieren bzw. erneut eine ungünstige Sauerstofffehlstoichiometrie zur Folge hätten. Das vollständige Aufschmelzen eines Fe-haltigen Nährbarrens erfolgt damit bei einer gegenüber reinem $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ erhöhten Temperatur und wurde mit dem aus der Züchtung nach Syntheseroute A ermittelten Schmelzpunkt assoziiert.

Unter Annahme eines Oxidationsvorgangs während der Züchtung verschiebt sich in Abb. 6.8 (b) die Zusammensetzung der Schmelze x_Z gegenüber dem Barren x_B nach rechts. Das auf diese Art dem Phasendiagramm entzogene Fe liegt nach dem Züchtungsvorgang in oxidierter Form als das in den EDX-Messungen ermittelte FeO_x vor. Das metallische Eisen besitzt damit die Funktion einer Opfergabe zum Einfang überschüssigen Sauerstoffs. Die Abwesenheit von Li_2SiO_3 Anteilen in der Züchtung zeigt, dass das dem $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ entsprechende $\text{FeO}:\text{Li}_2\text{SiO}_3$ -Verhältnis ($x = 0.5$ Phasendiagramm (a)) nicht oder kaum beeinträchtigt wurde.

6.1.4 EINKRISTALLDIFFRAKTOMETRIE UND STRUKTURANALYSE

Die Struktur eines splitterförmigen Kristalls mit den ungefähren Abmessungen von $0.3 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}^3$ aus der Züchtung nach Syntheseroute A wurde mittels Einkristallröntgendiffraktometrie (siehe Abschnitt 2.3) bei 100 K untersucht. Die Ergebnisse entsprechen der Symmetrie und Kristallstruktur der Pulverdaten und zeigen keine Anzeichen einer Fremdphase. Die Daten bestätigen die Einkristallinität der Probe. Für die Verfeinerung der Struktur wurden analog zu Abschnitt 5.1 ionische Streufaktoren für Fe^{2+} , Li^+ und O^{2-} verwendet.

Die Gütefaktoren und die Details der Strukturverfeinerung sind im Anhang A.6 zusammengefasst. Die Atompositionen, sowie die Kation-Sauerstoff-Bindungslängen sind in Tab. 6.2 und 6.3 aufgelistet.

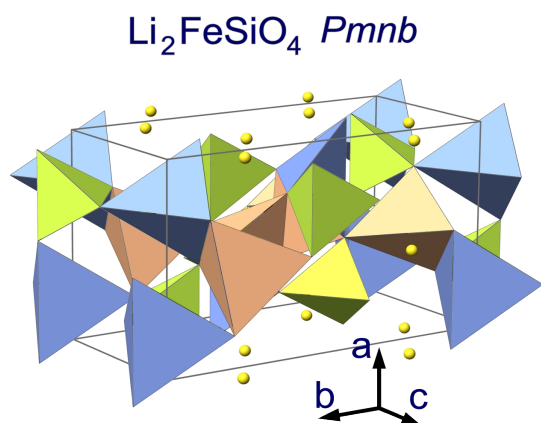


Abbildung 6.9.: Schematische Darstellung der $Pmnb$ -Struktur von $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. FeO_4 -Tetraeder sind in blau, SiO_4 -Tetraeder in grün, LiO_4 -Tetraeder rötlich und Li-Ionen in gelb dargestellt. Die alternierende Tetraederausrichtung entspricht den Eigenschaften der γ -Phase.

jeweils nur an einer Ecke verbunden (siehe Abb. 6.9). Auf Grund der unterschiedlichen Ionenradien von Fe^{2+} (92 pm) und Li^+ (90 pm) [217] kommt es dabei zu einer Verzerrung der tetraedrischen Struktur, welche sich insbesondere auf die FeO_4 -Gruppen auswirkt.

Die in Tab. 6.2 zusammengefassten Fe-O Bindungslängen zeigen im Vergleich zu den anderen Kationen die deutlichste Anisotropie von etwa 7% zwischen kürzester und längster Bindung. Effektiv rückt das Fe-Zentralion so in Richtung der kleinsten Tetraederfläche, wodurch eine trigonale Verzerrung entsteht [287]. Nach Ref. [288] kann dies als Hinweis auf eine geringere thermodynamische Stabilität dieses Polymorphs gegenüber den β -Phasen verstanden werden. Die SiO_4 -Gruppen besitzen auf Grund der starken kovalenten Bindungen die Form nahezu idealer Tetraeder.

Der Vergleich der Gitterkonstanten aus den Pulvermessungen bei Raumtemperatur und aus

Die Daten bestätigen die in Ref. [277] aus Pulvermessungen bestimmte Struktur der $Pmnb$ -Hochtemperaturphase. Die Gitterkonstanten betragen $a = 6.2784(6) \text{ \AA}$, $b = 10.629(3) \text{ \AA}$ und $c = 5.0309(9) \text{ \AA}$. Dabei finden sich entlang der b -Achse geschichtete Ebenen aus FeO_4 -, SiO_4 - und LiO_4 -Tetraedern (siehe Abb. 6.1), wobei lediglich die Hälfte aller möglichen tetraedrischen Positionen innerhalb des Sauerstoffnetzwerks besetzt sind. Die Ausrichtung der Gruppen alterniert entlang der kristallographischen Hauptachsen. Auf Grund dieses für die γ -Phase charakteristischen Orientierungswechsels besitzen je ein FeO_4 - und ein LiO_4 -Tetraeder eine gemeinsame Außenkante. Die übrigen angrenzenden Tetraeder sind

der bei 100 K durchgeführten Einkristallmessung ermöglicht die Abschätzung des mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha = \Delta L / \Delta T \cdot 1/L$ der Struktur in diesem Temperaturbereich. Mit $\alpha||a = 2(1) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha||b = 10(1) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha||c = 6(1) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ist dieser leicht anisotrop.

Tabelle 6.2.: Atompositionen x,y,z relativ zur Einheitszelle und isotrope, thermische Verschiebungsfaktoren U_{eq} der Einkristallstrukturanalyse.

Atom	Position	x	y	z	U_{eq}
Li	8d	0.4947(3)	0.3313(2)	0.2928(4)	6(1)
Fe	4c	0.75	0.4185(1)	0.7005(1)	5(1)
Si	4c	0.75	0.5839(1)	0.1934(1)	3(1)
O1	4c	0.75	0.5904(1)	0.8688(2)	5(1)
O2	4c	0.75	0.4364(1)	0.2830(2)	5(1)
O3	8d	0.4619(1)	0.3439(1)	0.6943(1)	4(1)

Tabelle 6.3.: Länge der vier tetraedrischen M-O Bindungen und Verzerrungsverhältnis der längsten (4) und kürzesten (1) Bindung.

Bindung	1 (Å)	2 (Å)	3 (Å)	4 (Å)	Verzerrung 4/1
Fe-O	1.9752(7)	1.9752(7)	2.0135(9)	2.109(1)	1.068
Li-O	1.927(2)	1.927(2)	1.946(2)	1.954(1)	1.014
Si-O	1.6317(10)	1.6347(10)	1.6365(7)	1.6365(7)	1.003

Die Kristallstruktur der Orthosilikate Li_2MSiO_4 gibt analog zu den Phosphaten Anlass zu möglichen Li-M Fehlordnungsdefekten. Auf Grund der ähnlichen Sauerstoffumgebung der Li^+ und Fe^{2+} Kationen, welche sich in den Li-O bzw. M-O Bindungslängen widerspiegelt, ist ein Austausch beider Atomarten denkbar. [273, 279, 289]

Während die Stöchiometrie des Kristalls für die Strukturverfeinerung auf den Idealwert $\text{Li}_2\text{Fe}_1\text{Si}_1\text{O}_4$ (entsprechend eines *sof* von 0.5) festgesetzt wurde, können mögliche Kristalldefekte durch Freigabe der Besetzungszahlen untersucht werden. Eine entsprechende Verfeinerung der Li- und Fe-Populationen ohne weitere Randbedingungen ergibt eine Zusammensetzung von $\text{Li}_{2.12(2)}\text{Fe}_{0.926(1)}\text{SiO}_4$ bei einem Gütefaktor $R(F) = 0.0144$, was gegenüber der stöchiometrischen Verfeinerung ($R(F) = 0.0235$) signifikant besser ist [290, 291]. Dieses Ergebnis schließt eine Li-Defizienz, welche bspw. bei gleichzeitiger Oxidation einer entsprechenden Anzahl von Fe^{2+} - zu Fe^{3+} -Ionen möglich wäre, aus. In einer realen Struktur ist eine Besetzung der Li-Positionen > 1.0 physikalisch nicht sinnvoll. Die den Messdaten zu Grunde liegende und gegenüber dem Modell „ $\text{Li}_2\text{Fe}_1\text{Si}_1\text{O}_4$ “ höhere (Li), bzw. niedrigere (Fe) Elektronendichte an diesen Positionen kann jedoch im Bild einer Li-Fe Fehlordnung erklärt werden, wobei die zusätzliche bzw. fehlende Dichte durch die unterschiedlichen Streufaktoren beider Atomsorten generiert wird.

Ähnliche Effekte und eine Defektkonzentration im Bereich weniger Prozent wurden für $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Pulvermaterialien in den Ref. [273, 279] berichtet. In Untersuchungen an $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$

Polykristallen in Ref. [289] konnte das Stabilitätsgebiet isostruktureller Mischkristalle mit einer Stöchiometrie $\text{Li}_{2+2x}\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4$ auf bis zu maximal 20 % der Kationen mit $-0.2 \leq x \leq 0.2$ bestimmt werden. Der der Ladungsneutralität folgende Kationenaustausch gemäß $\text{Li}_{2+2x}\text{M}_{1-x}$ entspricht damit in etwa dem an den hier untersuchten Kristallen bestimmten Verhältnis von $\text{Li}_{2+0.12(2)}\text{Fe}_{1-0.074(1)}$.

6.1.5 LAUE-DIFFRAKTOMETRIE UND EINKRISTALLPRÄPARATION

Ein mehrere mm^3 großes Korn aus dem Randbereich (ähnlich Abb. 6.7) einer Fe-reichen Züchtung nach Syntheseroute *A* wurde mittels Laue-Röntgenbeugung untersucht, orientiert und auf die Form eines Quaders mit Kanten parallel zu den kristallographischen Hauptachsen zugesägt. Laue-Diffraktogramme des Kristalls senkrecht zu den $\{100\}$ - und $\{010\}$ -Ebenen sind in Abb. 6.10 dargestellt. Die Beugungsmuster entsprechen dem Gitter der in den Einkristall-XRD-Messungen analysierten *Pmnb*-Phase, was durch die gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Beugungsreflexen deutlich wird.

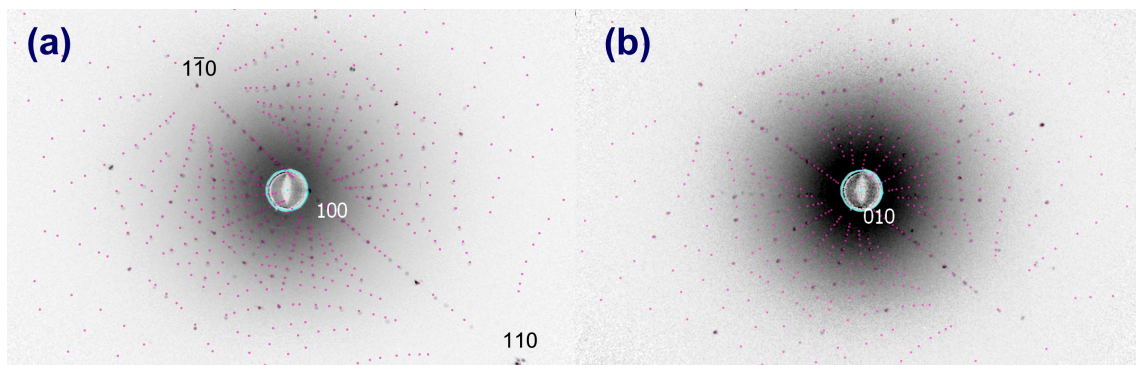


Abbildung 6.10.: Laue-Diffraktogramme senkrecht zu den $\{100\}$ - (a) und $\{010\}$ -Kristallebenen (b) (schwarze Punkte) und simuliertes Beugungsmuster (violette Punkte).

Die einheitliche Kristallinität der $1.6 \times 1.7 \times 2.2 \text{ mm}^3$ großen Probe wurde durch Laue-Aufnahmen auf gegenüberliegenden Seiten bestätigt, welche innerhalb der Messgenauigkeit dieselbe Orientierung zeigen. Bei näherer Analyse der Muster sind einige Reflexe als Mehrfachbeugungen erkennbar, so z.B. der (110)-Reflex in Abb. 6.10 (a). Dies lässt auf das Vorhandensein mehrerer Körner mit einem leichten Versatz gegeneinander schließen, was z.B. auf Risse innerhalb des Kristalls zurückzuführen sein könnte.

Ähnlich den gezeigten Schliften senkrecht zur Wachstumsrichtung der Züchtungen in Abb. 6.5 finden sich auch auf der polierten (b,c)-Oberfläche der orientierte Probe (parallel zur Wachstumsrichtung) sowohl dünne Risse als auch Einschlüsse der FeO_x -Fremdphase. Die in Abb. 6.11 gezeigten Hellfeld- und Dunkelfeldaufnahmen lassen ausgeprägte Adern an der Oberfläche des Kristalls erkennen, welche ungefähr parallel zur Züchtungsrichtung verlaufen. Zudem finden sich im unteren Bereich der Probe Inhomogenitäten innerhalb des Kristalls, welche auf weitere Grenzflächen, bzw. Risse im Probenvolumen hinweisen.

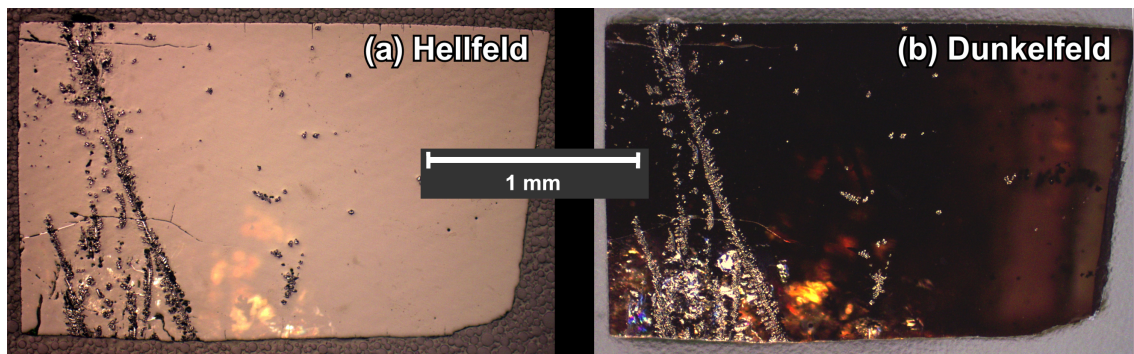


Abbildung 6.11.: Die Hell- und Dunkelfeldaufnahmen des orientierten $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ -Kristalls in der (b,c)-Ebene zeigen eine FeO_x Ader an der Oberfläche, sowie Grenzflächen im Inneren der Probe.

6.2 MAGNETISCHE EIGENSCHAFTEN

Die magnetischen Eigenschaften des orientierten $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ -Kristalls wurden mittels SQUID-Magnetometrie bestimmt. Auf Grund der tetraederähnlichen Koordinierung des Fe^{2+} -Ions mit Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^6$ ist von einem *high-Spin*-Zustand mit $S = 2$ auszugehen, da die Kristallfeldaufspaltung zwischen e - und t_2 -Orbitalen in dieser Umgebung in der Regel niedriger als die Hund'sche Kopplungsenergie der Elektronen ist.

Aus struktureller Sicht existieren zwischen den Fe^{2+} -Ionen lediglich Fe-O-Si-O-Fe und Fe-O-Li-O-Fe Austauschpfade. Der Abstand nächster Fe-Nachbarn beträgt $4.114(10) \text{ \AA}$, wobei die Positionen zickzackförmig entlang der a-Achse aufgereiht sind. Unter Einbeziehung der übernächsten Nachbarn mit einem Abstand von $4.684(10) \text{ \AA}$ ergeben sich zweidimensionale Netzwerke in der (a,c)-Ebene, welche durch die Li-Ebenen (siehe Abb. 6.9) getrennt sind. Der interplanare Austausch in b-Richtung wird damit über die LiO_4 -Tetraeder vermittelt, wobei der Abstand der Fe^{2+} -Zentren $5.34(1) \text{ \AA}$ beträgt.

Die Temperaturabhängigkeit der statischen Suszeptibilität χ_{mol} bei $\mu_0 H = 1 \text{ T}$ entlang der kristallographischen Hauptachsen ist in Abb. 6.12 gezeigt. Entlang aller drei Richtungen steigt χ_{mol} zu niedrigen Temperaturen an und weist ein Maximum im Bereich zwischen 17.5 und 27.5 K auf, was bisherigen Angaben zu Messungen an Polykristallen in der Literatur entspricht [4, 292, 293]. Während die Suszeptibilität entlang der b- und c-Achse zu tiefen Temperaturen einen Curie-artigen Anstieg besitzt, ist parallel zur a-Achse ein deutlicher Abfall unterhalb des Maximums zu erkennen.

Die zur magnetischen spezifischen Wärme proportionale Größe $\partial(\chi T)/\partial T$ (eingesetzte Grafik in Abb. 6.12) besitzt entlang der a-Achse ein scharfes λ -förmiges Maximum bei $T_N = 17.0(5) \text{ K}$ und kleinere, in der Position jedoch überlappende Maxima entlang der b- und c-Achse. Die Anomalie kennzeichnet einen kontinuierlichen Phasenübergang in eine langreichweitige antiferromagnetisch geordnete Phase. Die Schärfe der Anomalie spricht für eine gute Kristallinität der $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Hauptphase der Probe. Die Anisotropie identifiziert die a-Achse als magneti-

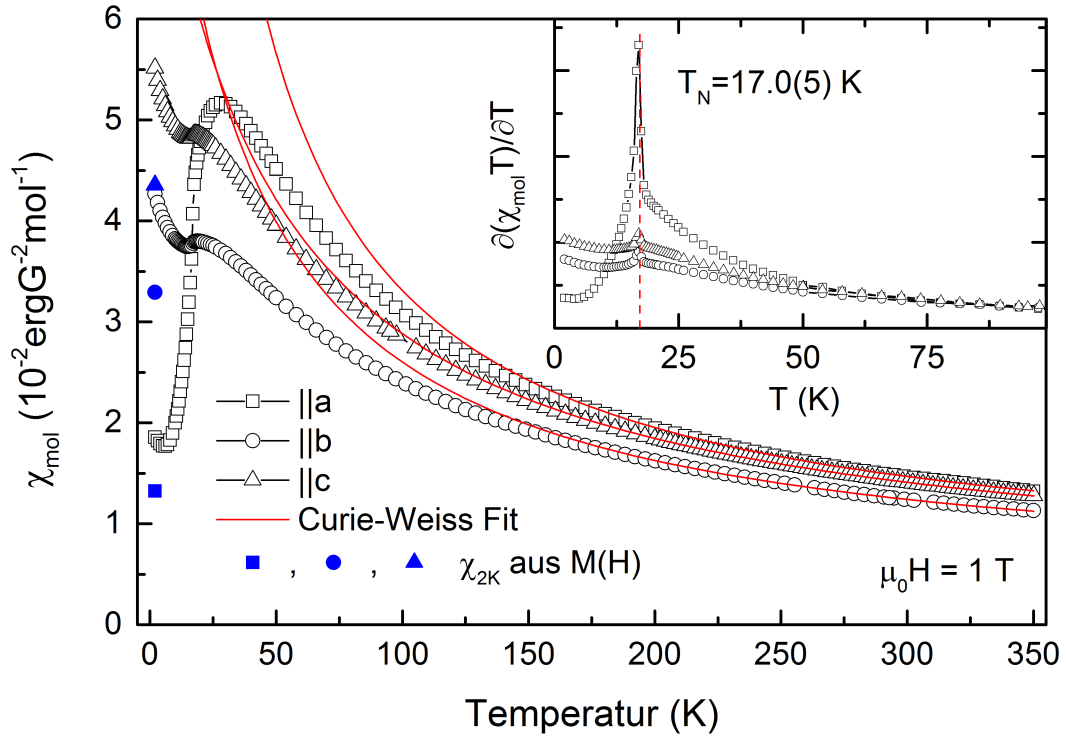


Abbildung 6.12.: Temperaturabhängigkeit der statischen Suszeptibilität χ_{mol} von $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ bei $\mu_0 H = 1 \text{ T}$ (offene Punkte) und konstanter Anteil der Suszeptibilität $\mu_0^{-1} \partial M / \partial H$ bei 2 K (blaue Punkte) sowie Curie-Weiss-Fits des Hochtemperaturbereichs (rote Linien). Die magnetische spezifische Wärme $\partial(\chi T) / \partial T$ ist als eingesetzte Grafik dargestellt. Die λ -förmigen Anomalien kennzeichnen die antiferromagnetische Ordnung unterhalb von $T_N = 17.0(5) \text{ K}$.

sche Vorzugsrichtung in der geordneten Phase, allerdings kann auf Grund der händischen Ausrichtung der Probe gegenüber dem Messfeld und der endlichen Magnetisierung bei 2 K eine Verkipfung der Momente relativ zur Hauptachse um wenige Grad nicht ausgeschlossen werden.

Auch im paramagnetischen Regime bei hohen Temperaturen zeigt die Suszeptibilität entlang der verschiedenen Kristallachsen eine deutliche Anisotropie. Der Suszeptibilitätsverlauf wurde im Temperaturbereich zwischen 200 und 350 K durch Curie-Weiss-Funktionen (siehe Gl. 2.18 in Abschnitt 2.2.2) angenähert und wird durch diese gut beschrieben. Die Ergebnisse der Fits sind in Tab. 6.4 zusammengestellt. Die daraus extrahierten effektiven Momente pro Formeleinheit von $5.03(8)$ und $4.84(13) \mu_B$ entlang der a- und b-Achse entsprechen g-Faktoren von $g||a = 2.05(3)$ und $g||b = 1.98(5)$ und somit innerhalb der Fehler dem g-Faktor freier Elektronen. Lediglich entlang der c-Achse liegt ein erhöhtes Moment von $5.42(5) \mu_B$ entsprechend einem g-Faktor von $2.21(2)$ vor, welcher als ein Resultat vorhandener Spin-Bahn-Kopplung der Fe^{2+} -Ionen interpretiert werden kann.

Tabelle 6.4.: Fit-Parameter und Néel-Temperatur der Magnetisierungsmessungen.

Achse	C_m ($\frac{\text{ergK}}{\text{G}^2\text{mol}}$)	θ (K)	χ_0 ($\frac{10^{-3}\text{erg}}{\text{G}^2\text{mol}}$)	μ^{eff} (μ_B)	g	M_S ($10^{-2}\mu_B$)	χ_{2K} ($10^{-2}\mu_B/\text{T}$)
a	3.18(10)	-11(5)	4.5(2)	5.03(8)	2.05(3)	0.88(2)	2.37(1)
b	2.95(16)	-31(8)	3.5(3)	4.84(13)	1.98(5)	2.5(7)	5.90(2)
c	3.69(6)	-45(3)	3.4 (1)	5.42(5)	2.21(2)	2.8(7)	7.81(2)

Neben der Anisotropie des g-Faktors zeigt sich auch eine Richtungsabhängigkeit der Weiss-Temperatur θ , was einem einheitlichen Molekularfeld im Curie-Weiss-Modell widerspricht. Der negative Wert stützt die Annahme eines antiferromagnetisch geordneten Grundzustands bei tiefen Temperaturen. Die Größenordnung liegt dabei im Bereich von $-T_N$ und ist damit kein Indikator für starke Frustrationseffekte.

Die Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei 2 K ist in Abb. 6.13 dargestellt. Die Daten lassen sich durch zwei unterschiedliche Anteile beschreiben. Während entlang aller Richtungen oberhalb von 2.5 T ein rein linearer Verlauf erkennbar ist, zeigen sich im Bereich kleiner Felder deutliche Abweichungen. Die oberhalb von 2.5 T bestimmten konstanten Anteile der Suszeptibilität χ_{2K} sind in Tab. 6.4 aufgelistet. In Übereinstimmung mit den temperaturabhängigen Messungen, findet sich entlang der a-Achse die niedrigste Suszeptibilität. Die Differenz zur statischen Suszeptibilität χ_{mol} verdeutlicht dabei den Anteil der nicht linear vom Magnetfeld abhängigen Magnetisierung (siehe Abb. 6.12).

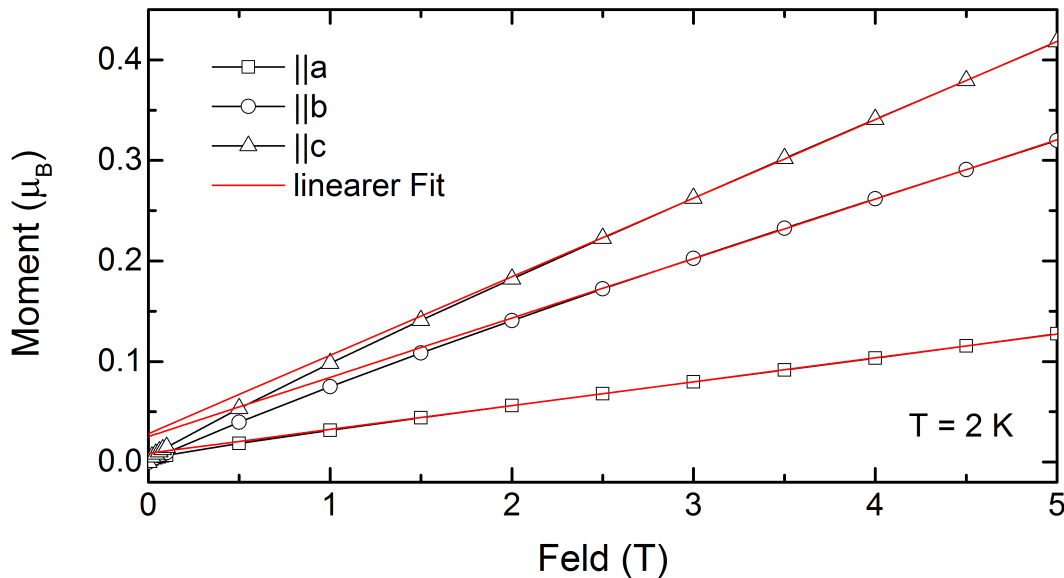


Abbildung 6.13.: Feldabhängigkeit der Magnetisierung von $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ bei 2 K (offene Punkte). Der Verlauf setzt sich aus einem nicht-linearen Anteil bei niedrigen Feldern und dem linearen Beitrag (rote Linien) der antiferromagnetisch geordneten Hauptphase zusammen.

Dieser wurde in Ref. [280] auf Grund des steilen Magnetisierungsverlaufs bei kleinen Feldern im Bild ferro- oder ferrimagnetisch geordneter Momente im Rahmen der Molekularfeldnäherung ausgewertet. Entsprechend der in Abb. 6.13 durch den Schnittpunkt der linearen Fits mit der y-Achse gekennzeichneten Sättigungsmagnetisierungen M_S von $2.5(1)$ bzw. $2.8(1) 10^{-2} \mu_B$ (b-, c-Achse) und $0.88(2) 10^{-2} \mu_B$ (a-Achse) ergibt sich demnach ein ferromagnetischer Probenanteil von 0.5 bis 1.5 %.

Es liegt nahe, dass dieser Anteil mit der in den EDX-Messungen nachgewiesenen siliziumfreien FeO_x Phase, bzw. den möglichen Disproportionierungsprodukten Fe und Fe_3O_4 identifiziert werden kann. Ein ähnliches Verhalten der Magnetisierung von Li_2FeSiO_4 wurde auch in Ref. [292] und [293] an Polykristallen beobachtet und durch ferrimagnetische Beiträge der Phasen Fe_3O_4 bzw. $Li_3Fe_5O_8$ begründet. Die Ursache der Anisotropie des zusätzlichen Moments verbleibt unklar.

6.3 ZUSAMMENFASSUNG

Einkristalle der Li_2FeSiO_4 *Pmn*b-Hochtemperaturphase wurden mittels dem optischen Zonenschmelzverfahren hergestellt und die Einkristallstruktur der Verbindung erstmals gelöst. Die Ergebnisse der SQUID-Magnetometriemessungen zeigen eine langreichweitige antiferromagnetische Ordnung des Materials unterhalb von $T_N = 17.0(5)$ K. Die magnetisch leichte Achse entspricht der kristallographischen a-Achse. Bei $T = 2$ K wurde kein Einfluss des externen Feldes von bis zu $\mu_0 H = 5$ T auf den Ordnungszustand festgestellt.

Auf Grund der günstigen Absorptionseigenschaften der Schmelze und der Ausbildung einer konvexen Grenzfläche zwischen Züchtung und Zone stellt das optische Zonenschmelzverfahren grundsätzlich einen geeigneten Prozess für die Kristallzüchtung eisenhaltiger Silikate dar. Die Ergebnisse der durchgeführten Experimente zeigen jedoch einen starken Einfluss der Sauerstoffstöchiometrie auf die Stabilisierung der Li_2FeSiO_4 Phase, bzw. die Ausbildung eines Gefüges zwischen den Phasen Li_2FeSiO_4 und Li_2SiO_3 . Für die weiterführende Herstellung großer und fremdphasenfreier Einkristalle ist folglich die sorgfältige Kontrolle des Oxidationszustands der Ausgangsmaterialien unerlässlich und erfordert die weitere Optimierung des Herstellungsprozesses der Nährbarren.

7 ABSCHLIESSENDE ZUSAMMENFASSUNG

Ziel der hier vorliegenden Arbeit war die Herstellung und Untersuchung von kristallinen Übergangsmetallphosphaten und -silikaten mit unterschiedlicher Größenskala. Dabei wurden Einflüsse der Morphologie, Kristallstruktur und Dotierung auf die Einsetzbarkeit der Verbindungen als Lithium-Ionen Batteriematerialien und die physikalische und magnetischen Eigenschaften untersucht.

Zur Herstellung der Co-basierten Mikrokristalle wurde das Verfahren der mikrowellengestützten Hydrothermalsynthese angewendet. Dabei wurde die Morphologie der Partikel durch Zugabe oberflächenaktiver Additive und Anpassung der Eduktkonzentration eingestellt. Die Dotierung der Kristalle mit Fe und Zn wurde durch geringe Modifikationen des Syntheseverfahrens erreicht. Die Form und Größe der Partikel wurde mittels Elektronenmikroskopie, die Struktur und chemische Zusammensetzung mittels Pulver-XRD und EDX bestimmt. Die Untersuchungen der elektrochemischen und magnetischen Eigenschaften erfolgten durch GCPL-Zyklierungsmessungen und Impedanzspektroskopie, SQUID-Magnetometrie, NMR- und μ SR-Messungen.

Die erfolgreichen Dotierungsstudien an $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ zeigen zum ersten Mal die Existenz tetraedrisch koordinierter Fe^{2+} -Ionen in Phosphaten. Zudem wurden Mischkristallen zwischen den isostrukturellen Endgliedern $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ und LiZnPO_4 erstmals untersucht. Die *in-situ* XRD-Untersuchungen an deinterkaliertem $\text{Li}_{1-y}\text{CoPO}_4^{\text{tetra}}$ zeigen keine Hinweise auf eine kristalline lithiumarme Phase. Stattdessen führt die Lithiumdeinterkalation wahrscheinlich zu einer teilweisen Amorphisierung der Struktur. Es ist damit fraglich, ob diese LiCoPO_4 Modifikation als Lithium-Ionen Batteriematerial geeignet ist.

Die Metastabilität von $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ wurde ausgenutzt, um morphologisch veränderte LiCoPO_4^o Partikel herzustellen. Unter dem Einfluss von Zitronensäure und Polyacrylsäure während der Hydrothermalsynthese können gegenüber der oktaedrischen Ausgangsform der Kristalle deutlich veränderte und verkleinerte Primärpartikel erzeugt werden, welche innerhalb blumenförmiger Sekundärpartikel agglomeriert sind. Die Kapazität des Materials im ersten Zyklus wurde mit diesem Verfahren von 80 auf etwa 110 mAh/g erhöht. Ein ähnlich positiver Einfluss ergibt sich auch aus der Dotierung des Materials mit 5% Zn, was zu einer Kapazität von 95 mAh/g führt. Der Vergleich der Diffusionskinetik zwischen lithierter LiCoPO_4 und delithierter CoPO_4 Phase mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie zeigt einen Unterschied

von etwa zwei Größenordnungen zwischen den jeweiligen Diffusionskoeffizienten und damit eine deutlich höhere Li-Mobilität in der delithiierten Phase, was theoretische Vorhersagen aus der Literatur bestätigt.

Alle mit diesem Verfahren präparierten Materialien sind starken Alterungsprozessen beim Zyklieren unterworfen. Der resultierende Kapazitätsverlust wird durch den Aufbau einer passivierenden Grenzschicht zwischen Kathodenmaterial und Elektrolyt begleitet, welcher sich in den Impedanzmessungen in einem deutlich vergrößerten Grenzschichtwiderstand widerspiegelt. Unter Berücksichtigung der in der Literatur beschriebenen Ergebnisse kann die zu Grunde liegende chemische Reaktion mit der hohen Instabilität und Reaktivität der CoPO_4 Oberfläche erklärt werden.

Neben der Erzeugung von LiCoPO_4^o Partikeln für elektrochemische Untersuchungen wurde die Metastabilität von LiCoPO_4^{tetra} ausgenutzt, um die magnetischen Eigenschaften beider Phasen unter Ausschluss von Oberflächen- und Verunreinigungseinflüssen zu vergleichen. Die tetraedrische und oktaedrische Modifikation ordnen unterhalb von $T_N = 7\text{ K}$ bzw. $T_N = 21\text{ K}$ antiferromagnetisch, wobei durch die Orbitalsymmetrie bedingte, stärkere Beiträge eines unvollständig unterdrückten Bahnmoments in LiCoPO_4^o beobachtet werden.

Die Materialien unterscheiden sich außerdem wesentlich in ihrer Spin-Dynamik. Während die aus NMR-Messungen ermittelten dynamischen Suszeptibilitäten eine ähnliche, nicht Curie-Weiss-artige Temperaturabhängigkeit besitzen, zeigt LiCoPO_4^{tetra} im Gegensatz zu LiCoPO_4^o deutliche Anzeichen für magnetische Fluktuationen bis zu 100 K oberhalb der Ordnungstemperatur. Dieses Bild wurde durch μSR -Messungen bestätigt, welche auf eine inhomogene, dynamische Feldverteilung und damit auf starke Fluktuationen im Material schließen lassen, welche selbst bis Raumtemperatur beobachtet wurden.

Zur Einkristallzüchtung millimetergroßer Proben mittels des Zonenschmelzverfahrens wurde eine Hochdruck-Kristallzüchtungsanlage (HKZ) in Betrieb genommen und eine Strategie sowie technische Hilfsmittel zu deren optischer Justage entwickelt.

Der Einfluss des optischen Strahlengangs der Anlage auf die Züchtung und die Zoneneigenschaften der Materialien wurde anhand der Mischkristallserie $\text{Li}(\text{Mn,Fe})\text{PO}_4$ analysiert und diskutiert. Die Versuche zeigen, dass die Züchtung von Materialien mit transparenter Schmelzzone mit der HKZ eine große Herausforderung darstellt und die Anlage für hochtransparente Materialien nur bedingt geeignet ist.

Die Untersuchung an den $\text{Li}(\text{Mn,Fe})\text{PO}_4$ Kristallen beweist eine vollständige Mischbarkeit zwischen den beiden Endgliedern LiMnPO_4 und LiFePO_4 , wobei sich die Gitterparameter nahezu linear mit dem Dotierungsgrad der Kristalle verändern. Die Laue- und Einkristall-XRD-Messungen sowie die Mikroskopaufnahmen zeigen eine hohe kristalline Qualität. Auch die magnetischen Eigenschaften bestätigen eine hohe Kristallinität der Materialien. Die antiferromagnetische Ordnung der Systeme bei tiefen Temperaturen wurde mittels SQUID-

Magnetometrie sowie Messung der spezifischen Wärme und thermischen Ausdehnung untersucht. Die Ordnungstemperatur verschiebt sich durch die Dotierung von $T_N = 33\text{ K}$ in LiMnPO_4 auf $T_N = 50\text{ K}$ in LiFePO_4 . Die Orientierung der magnetisch leichten Achse im Kristallgitter und die magnetische Anisotropie werden maßgeblich durch den Fe-Anteil der Materialien bestimmt.

Die orientierten Kristalle der Serie wurden genutzt, um die Anisotropie und Dotierungsabhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit zu untersuchen. In den durchgeführten Impedanzmessungen wurden Relaxationsprozesse beobachtet, die eine langreichweitige Leitfähigkeit der Materialien bestätigen. Diese nimmt mit steigender Fe-Dotierung der Systeme zu und besitzt entlang der kristallographischen b-Achse in LiFePO_4 den größten Wert von $\sigma \approx 10^{-8}\text{ S/m}$ im Vergleich aller Materialien und Richtungen bei Raumtemperatur. Neben der ionischen Leitfähigkeit wurde in den Mn-haltigen Kristallen zudem ein dissipativer Polarisationsprozess beobachtet. Der Vergleich der Ergebnisse mit Modellen und Messergebnissen in der Literatur lässt auf einen starken Zusammenhang des Leitfähigkeitsmechanismus mit der Art und Konzentration von Kristalldefekten schließen.

Die erfolgreiche Züchtung eines $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Einkristalles mit $Pmnb$ -Symmetrie wurde bislang in der Literatur nicht berichtet. Die im optischen Zonenschmelzverfahren hergestellten Kristalle wurden verwendet, um die Einkristallstruktur der Verbindung zu bestimmen. Die magnetischen Untersuchungen zeigen antiferromagnetische Ordnung unterhalb von $T_N = 17\text{ K}$ und identifizieren die kristallographische a-Richtung als die magnetisch leichte Achse.

Die in dieser Arbeit diskutierten Ergebnisse zeigen, dass die verwendeten Herstellungsmethoden geeignete Verfahren zur Erzeugung polyanionischer Übergangsmetallverbindungen sind. Der hydrothermale Niedrigtemperaturprozess kann, ausgehend von den Resultaten dieser Arbeit, genutzt werden, um weitere Dotierungen der tetraedrischen Phosphate zu synthetisieren und deren elektrochemische Eigenschaften durch Steuerung der Partikelmorphologie, -größe, -agglomeration und -porosität zu verbessern.

Zudem bietet der hier erbrachte Machbarkeitsnachweis für die Erzeugung von Orthosilikat-Einkristallen nun die Möglichkeit, das angewendete Verfahren auf andere Übergangsmetalle oder Dotierungen auszuweiten. Durch die Verbesserung des Syntheseprozesses und die Unterdrückung von Fremdphasen können somit weiterführende Fragestellungen bearbeitet werden. Analog zu den bereits über die Orthophosphate ermittelten Erkenntnissen besitzen insbesondere die Untersuchung der Leitfähigkeit der Silikatmaterialien und der durch Lithium-Deinterkalation ausgelösten strukturellen Veränderungen eine hohe Relevanz für die Anwendung der Verbindungen als elektrochemische Speichermaterialien. Ebenso stellt die Verfügbarkeit qualitativ hochwertiger und einkristalliner Proben auch einen Gewinn für andere Forschungsbereiche dar und ermöglicht z.B. die Untersuchung magnetischer oder multiferroischer Ordnungsphänomene von Systemen mit tetraedrisch koordinierten Übergangsmetallionen.

A ANHANG

A.1 AUFLISTUNG VERWENDETER CHEMIKALIEN

Tabelle A.1.: Eduktverbindungen

Verbindung	Hersteller
Lithiumacetat-Dihydrat $C_2H_3LiO_2 \cdot 2H_2O$	Aldrich ($\geq 99\%$)
Cobalt(II)acetat-Tetrahydrat $CoC_4H_6O_4 \cdot 4H_2O$	AppliChem (reinst)
Di-Ammoniumhydrogenphosphat $H_9N_2O_4P$	Aldrich ($\geq 99\%$), AppliChem
Zinkacetat-Dihydrat $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$	Applichem (99.5%)
Eisen(II)acetat $C_4H_6O_4Fe$	Aldrich ($\geq 99\%$)
L(+)-Glucose $C_6H_{12}O_6$	Aldrich (ACS reagent)
L-Ascorbinsäure $C_6H_8O_6$	Aldrich (reagent grade)
Zitronensäure $C_6H_8O_7$	Aldrich ($\geq 99.5\%$)
Polyacrylsäure $(C_3H_4O_2)_n$ (Carbomer 980)	Euro OTC Pharma
Natriumlaurylsulfat $C_{12}H_{25}NaO_4S$ (SDS)	Aldrich ($\geq 98.5\%$)
Cetyltrimethylammoniumbromid $C_{19}H_{42}BrN$ (CTAB)	Aldrich ($\geq 98\%$)
Polyvinylalkohol 72000 $(C_2H_4O)_n$	Applichem ($\geq 98\%$)
Lithiumcarbonat Li_2CO_3	Chempur ($\geq 99\%$)
Mangancarbonat $MnCO_3$	Aldrich ($\geq 99.9\%$)
Eisenoxalat-Dihydrat $Fe(C_2O_4) \cdot 2H_2O$	Alfa Aesar (99.999%)
Eisen(II,III)-Oxid Fe_3O_4	Alfa Aesar (99.997%)
Eisen Fe	Alfa Aesar (99.9%)
Siliziumdioxid SiO_2	Mateck (99.99%)
Silizium Si	Alfa Aesar (99.99%)
Ammonium-Dihydrogenphosphat $NH_4H_2PO_4$	Merck ($\geq 99\%$)

A.2 KRISTALLOGRAPHISCHE ANALYSE DER $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ UND LiCoPO_4 MATERIALIEN

Die Kristallstruktur der ohne Zugabe von Additiven hergestellten Materialien *L* und *H* wurde mittels Rietveld-Verfeinerung analysiert. Die Messungen wurden am Siemens D500 Diffraktometer durchgeführt. Im Folgenden sind die Beugungsmuster und Verfeinerungsergebnisse dargestellt.

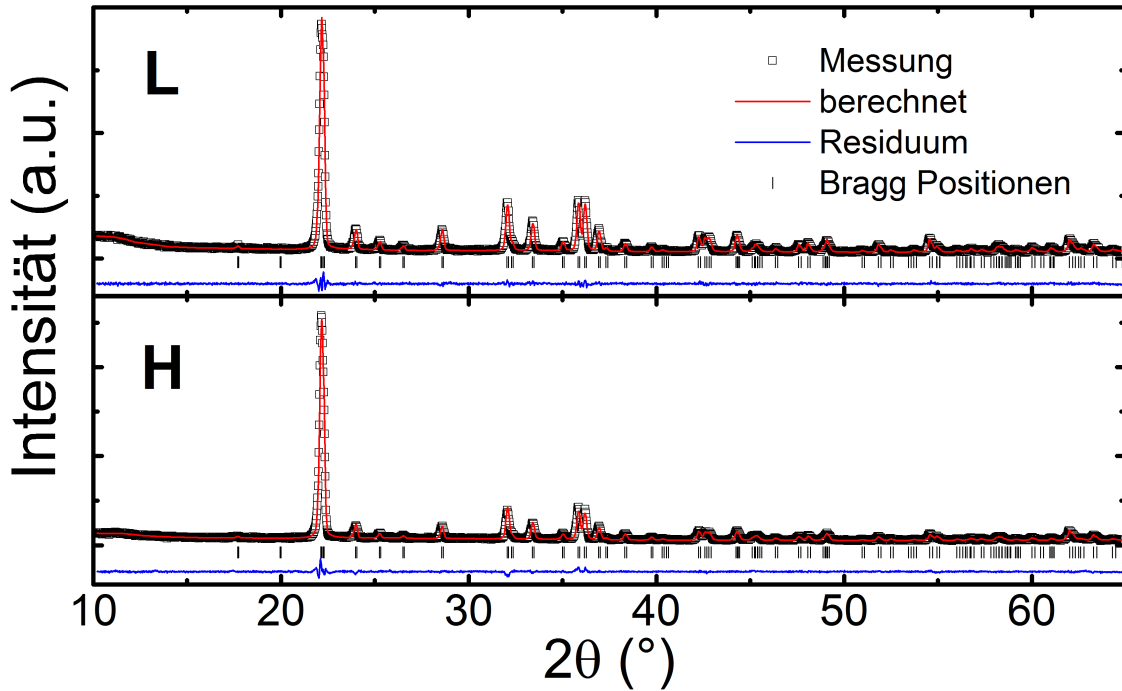


Abbildung A.1.: XRD-Beugungsmuster der ohne Zugabe von Additiven hergestellten $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ Materialien *L* und *H* (offene Punkte), sowie die simulierten Reflexe nach Ref. [45] (rote Linie), Residuum zwischen Messung und Simulation (blaue Linie).

Die Reflexpositionen und Intensitäten liegen in guter Übereinstimmung mit dem in Ref. [45] angegebenen Modell für die tetraedrische $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ Phase.

Tabelle A.2.: Details der kristallographischen Messungen und Analysen der $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ Materialien nach Syntheseansatz *L* und *H* ohne Additivzugabe.

Raumgruppe $Pn2_1a$	<i>L</i>	<i>H</i>
Gitterkonstanten		
a (Å)	10.018(8)	10.018(7)
b (Å)	6.722(7)	6.723(7)
c (Å)	4.963(4)	4.962(4)
# Datenpunkte		3000
# Reflexe		83
Gütefaktoren		
	$GoF = 1.33$	$GoF = 1.20$
	$R_P = 4.63$ (1/100)	$R_P = 4.31$ (1/100)
	$wR_P = 5.91$ (1/100)	$wR_P = 5.52$ (1/100)
	$R_{exp} = 4.46$ (1/100)	$R_{exp} = 4.52$ (1/100)

Die Beugungsmuster der unter Additivzugabe hergestellten Materialien sind in Abb. A.2 aufgelistet. Die Reflexpositionen der Hauptphase entsprechen denen der $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ Phase. Den Li_3PO_4 und $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Strukturen entsprechende Maxima sind gekennzeichnet.

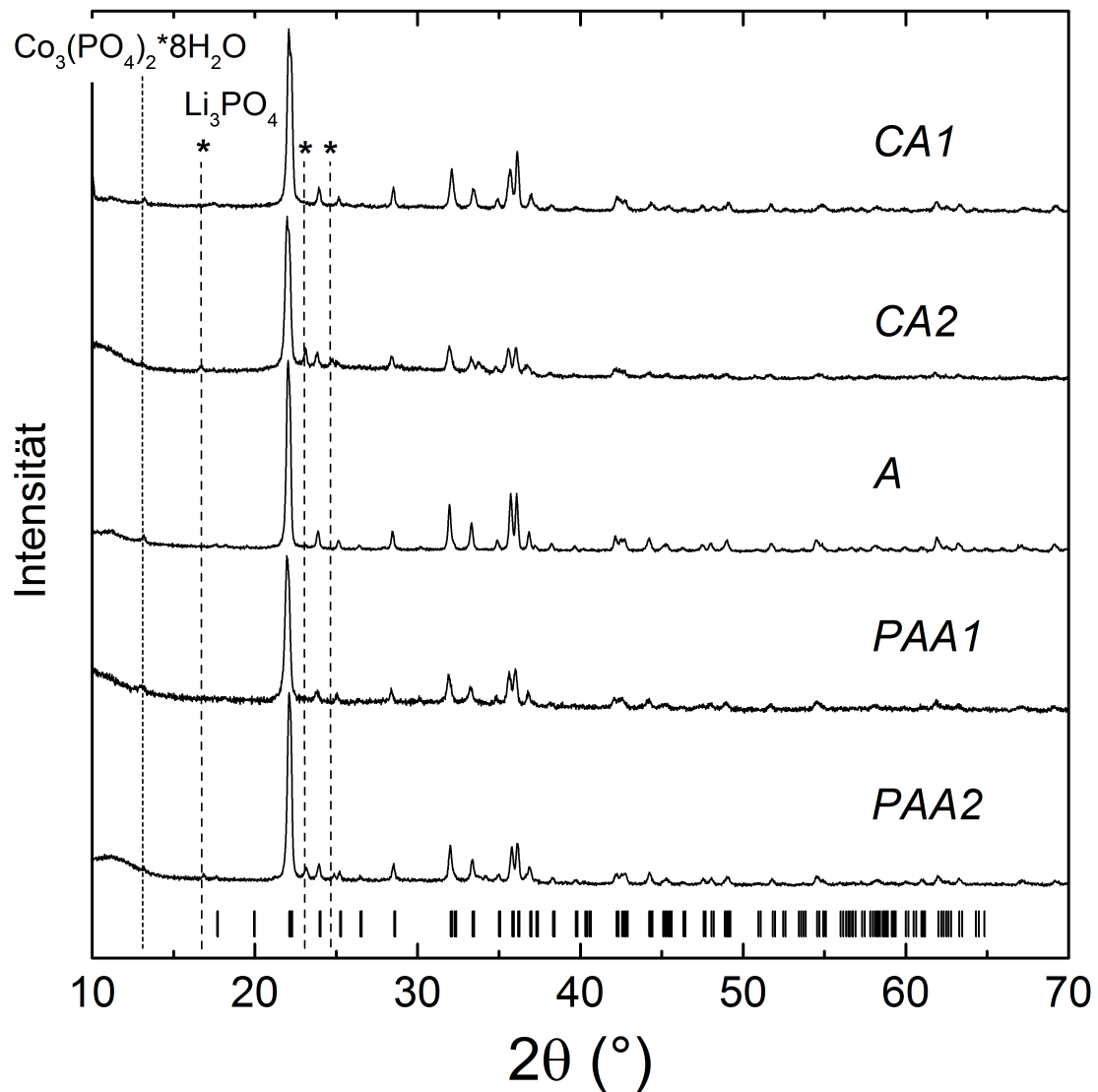


Abbildung A.2.: XRD-Beugungsmuster der unter Zugabe von Additiven hergestellten $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$ Materialien CA1, CA2, A, PAA1, PAA2. Die Bragg-Peaks entsprechend der Li_3PO_4 und $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$ Strukturen sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.

Die Kristallstruktur der in die olivine Struktur umgewandelten Materialien *L h650* und *H h650* wurde mittels Rietveld-Verfeinerung analysiert. Im Folgenden sind die Beugungsmuster und Verfeinerungsergebnisse dargestellt.

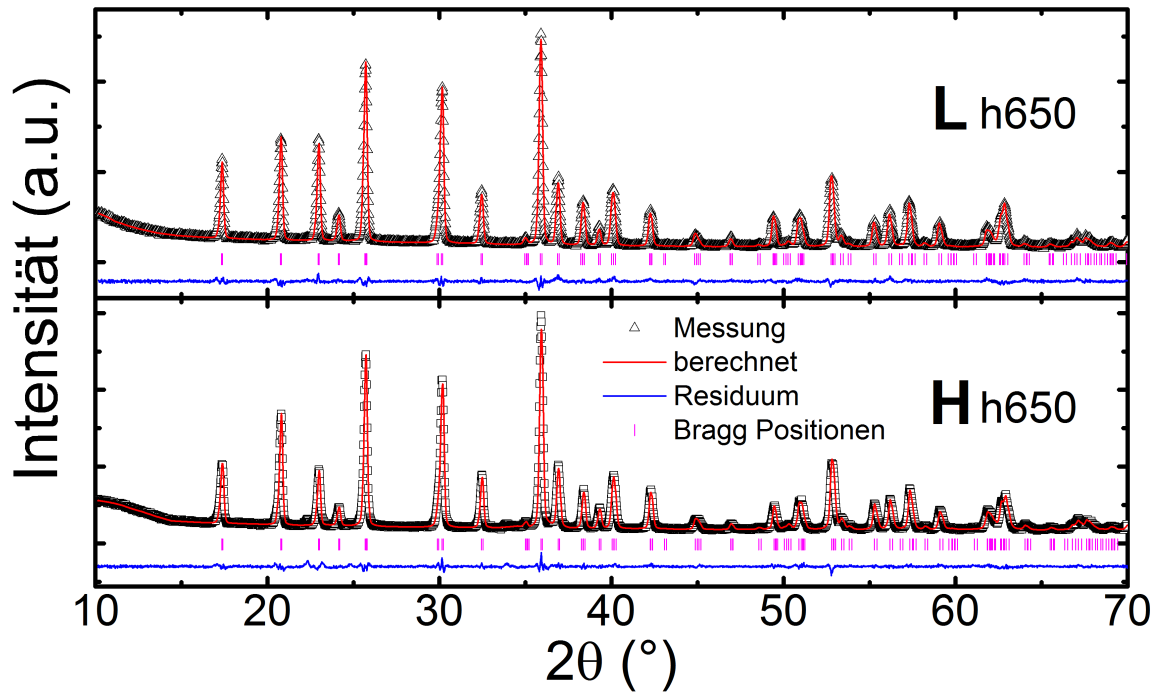


Abbildung A.3.: XRD-Beugungsmuster der ohne Zugabe von Additiven hergestellten LiCoPO_4 Materialien *L h650* und *H h650* nach Hochtemperaturumwandlung (offene Punkte), sowie die simulierten Reflexe nach Ref. [221] (rote Linie), Residuum zwischen Messung und Simulation (blaue Linie).

Die Daten entsprechen der in Ref. [221] angegebenen Struktur.

Tabelle A.3.: Details der kristallographischen Messungen und Analysen der LiCoPO_4 Materialien *L h650* und *H h650* nach erfolgter Hochtemperaturumwandlung.

Raumgruppe <i>Pnma</i>	<i>L h650</i>	<i>H h650</i>
Gitterkonstanten		
a(Å)	10.2212(4)	10.2104(3)
b(Å)	5.9298(5)	5.924(1)
c(Å)	4.7067(3)	4.7030(2)
# Datenpunkte		3000
# Reflexe		72
Gütefaktoren		
	<i>GoF</i> = 1.4	<i>GoF</i> = 1.5
	<i>R_P</i> = 2.86 (1/100)	<i>R_P</i> = 2.83 (1/100)
	<i>wR_P</i> = 3.64 (1/100)	<i>wR_P</i> = 3.77 (1/100)
	<i>R_{exp}</i> = 2.60 (1/100)	<i>R_{exp}</i> = 2.53 (1/100)

$$R_P = \frac{\sum |y_{i,obs} - (1/c)y_{i,calc}|}{\sum y_{i,obs}}$$

$$wR_P = \left[\frac{\sum w_i |y_{i,obs} - (1/c)y_{i,calc}|^2}{\sum w_i [y_{i,obs}]^2} \right]^{1/2}$$

A.3 RÖNTGENDIFFRAKTOGRAMME DER HYDRIERTEN $\text{Li}(\text{Co},\text{Zn})\text{PO}_4$ PHASEN

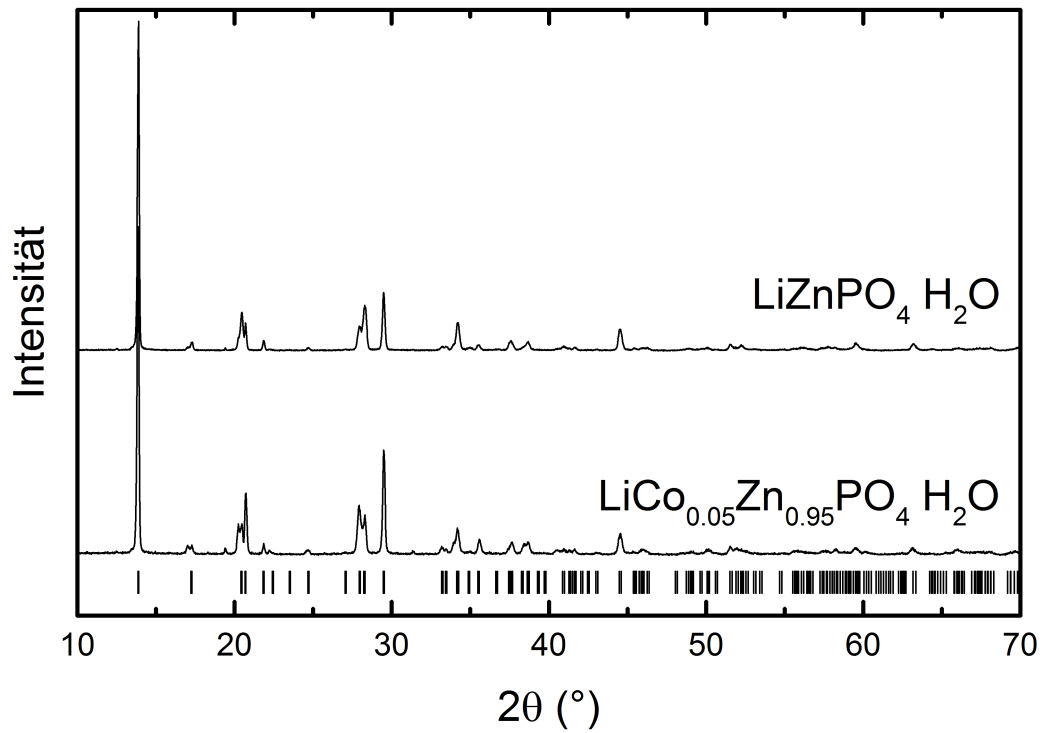


Abbildung A.4.: XRD Beugungsmuster der hydrierten Zn-reichen Phasen nach erfolgter Hydrothermalsynthese und Bragg-Positionen der $Pna2_1$ -Symmetrie.

A.4 GITTERPARAMETER DER $\text{Li}(\text{Co,Fe})\text{PO}_4^{\text{tetra}}$ MISCHKRISTALLE.

Im Folgenden sind die aus den Rietveld-Verfeinerungen der $\text{Li}(\text{Co,Fe})\text{PO}_4^{\text{tetra}}$ Mischphasen extrahierten Gitterkonstanten und Phasenzusammensetzungen aufgelistet. Die Messungen wurden am Bruker D8 Advance ECO Diffraktometer durchgeführt.

Im ersten Verfeinerungsschritt wurden lediglich die Gitterkonstanten, Nullpunktverschiebung der Materialien, sowie die Intensitätsskalierung der tetraedrischen Phase verfeinert. In einem weiteren Durchgang wurde die relative Intensität der Strukturen $\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$, Li_3PO_4 [294] und LiCoPO_4 [25] verfeinert und daraus der Massenanteil ermittelt.

Tabelle A.4.: Details der XRD-Analysen der unter Eisenzugabe hergestellten $\text{LiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4^{\text{tetra}}$ Materialien. 2θ -Bereich von 10° bis 70° , 83 Reflexe, 3081 Datenpunkte.

	$\text{LiCoPO}_4^{\text{tetra}}$	<i>Fe5</i>	<i>Fe10</i>	<i>Fe20</i>	<i>Fe30</i>	<i>Fe50</i>
a (Å)	10.024(1)	10.026(1)	10.026(2)	10.027(3)	10.028(2)	
b (Å)	6.7246(7)	6.724(1)	6.732(2)	6.738(3)	6.741(3)	
c (Å)	4.9639(4)	4.964(1)	4.967(9)	4.966(2)	4.968(1)	
$m_{\text{tetra}}/m_{\text{all}}$	1.00(1)	0.99(2)	0.98(2)	0.93(3)	0.93(3)	0.74(5)
$m_{\text{Li}_3\text{PO}_4}/m_{\text{all}}$	0.000(5)	0.01(1)	0.02(2)	0.07(2)	0.06(2)	0.15(4)
$m_{\text{oliv}}/m_{\text{all}}$	0	0	0	0.00(1)	1(1)	11(3)
R_P (1/100)	2.81	4.39	3.02	5.49	4.26	
wR_P (1/100)	3.64	6.27	4.0	7.39	5.71	
R_{exp} (1/100)	2.82	3.38	2.95	4.76	3.79	
<i>GoF</i>	1.3	1.8	1.3	1.5	1.5	

A.5 KRISTALLOGRAPHISCHE UND CHEMISCHE ANALYSEN DER $\text{Li}(\text{Mn,Fe})\text{PO}_4$ MISCHKRISTALLE

A.5.1 PULVER-XRD ANALYSE

Abb. A.5 zeigt die Beugungsmuster der Pulver-XRD-Messungen, sowie die nach der olivinartigen *Pnma*-Struktur simulierten Muster und das Residuum. Die Messungen wurden am Siemens D500 Diffraktometer durchgeführt.

Zur Verfeinerung wurden neben der Intensitätsskalierung lediglich die Gitterkonstanten und eine Nullpunktverschiebung angepasst. Die Atompositionen wurden auf die Werte der Einkristall-XRD-Ergebnisse fixiert.

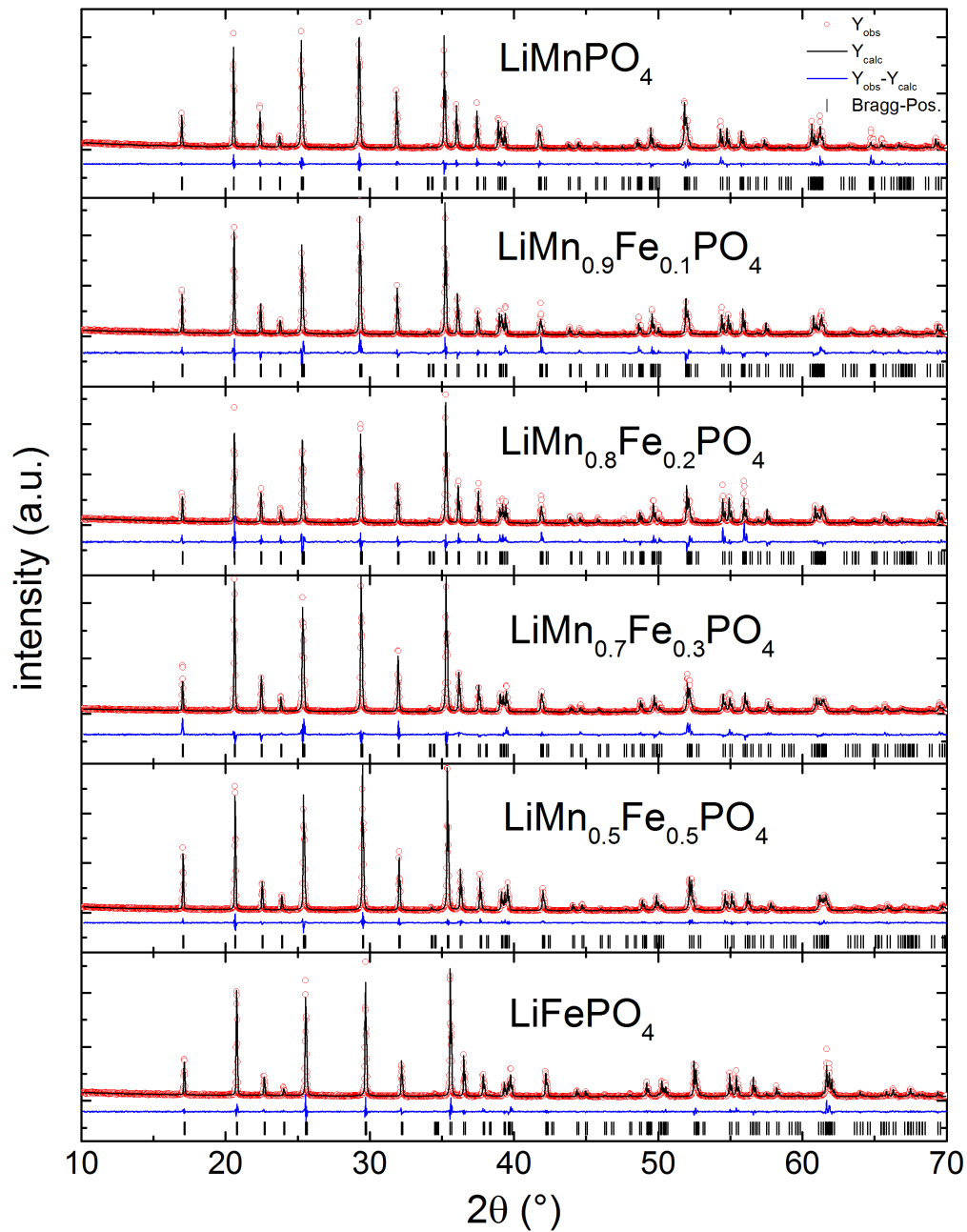


Abbildung A.5.: Pulver-XRD-Beugungsmuster der $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ Materialien (offene Punkte), simulierte Reflexe (rote Linie) der *Pnma*-Symmetrie und Residuum zwischen Messdaten und Simulation (blaue Linie).

Alle Muster zeigen eine gute Übereinstimmung mit der Simulation und keine Anzeichen für vorhandene Fremdphasen. Die Gitterkonstanten, sowie weiteren Details der Analyse sind in Tab. A.5 aufgelistet.

Tabelle A.5.: Gitterkonstanten der Rietveld-Verfeinerung, x wie in $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$. $\Delta(a,b,c) \approx 0.03\%$, $\Delta V \approx 1\%$, 73 Reflexe im 2θ -Bereich $10^\circ - 70^\circ$, 3080 Datenpunkte.

x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	$R_P/R_{wP}/R_{exp}$	GoF
0	10.448	6.102	4.744	302.4	8.94/11.0/6.51	1.7
0.1	10.435	6.092	4.736	301.1	8.9/12.1/6.36	1.8
0.2	10.424	6.082	4.731	299.9	8.5/11.8/6.29	1.8
0.3	10.417	6.073	4.729	299.2	9.5/12.4/6.98	1.8
0.5	10.394	6.053	4.719	296.9	7.78/9.93/6.36	1.5
1	10.333	6.007	4.693	291.2	8.03/10.8/5.83	1.8

A.5.2 EINKRISTALL-XRD ANALYSE

Die Details der Einkristallstrukturverfeinerung sind in Tab. A.6 aufgelistet.

Die Standardabweichungen der Gitterkonstanten der mit Smart gemessenen Kristalle wurden durch Monte-Carlo Simulationen um einige systematische Fehler korrigiert [295]. Die resultierenden Standardabweichungen sind als realistischer im Vergleich zu den Werten, die lediglich aus der nach kleinsten Quadraten durchgeführten Verfeinerungsmethode extrahiert wurden, zu betrachten [296]. Absorptionskorrekturen wurden für den Strahlweg durch Luft und den Detektor, sowie Lorentz- und Polarisierungseffekte [297, 298] durchgeführt. Die Absorption im Kristall wurde numerisch [297, 298, 299] nach einer semi-empirischen *multiscan*-Methode korrigiert, welche zugleich zur Skalierung der Daten verwendet wurde [298, 300, 301]. Auf Grund der Größe der untersuchten Kristalle wurden die mittels Supernova aufgenommenen Daten zusätzlich um den Einfluss der nur teilweisen Illumination der Kristalle korrigiert [297].

Die Strukturen wurden mittels der *charge-flip*-Methode gelöst und im *full-matrix*-Verfahren nach kleinsten Quadraten gegen F2 verfeinert [302]. Anisotrope thermische Verschiebungsfaktoren wurden für alle Atome zugelassen. Die Extinktionskorrektur wurde nach einem empirischen Modell durchgeführt [302, 303].

Für die Metall-Ionen wurden ionische Streufaktoren Li^+ , Mn^{2+} und Fe^{2+} entsprechend den International Tables for Crystallography [124] verwendet. Der Streufaktor für O^{2-} wurde den aus Hartree-Fock Berechnungen ermittelten Ergebnissen für Li_2O in Ref. [304] entnommen. Für P wurde der atomare Streufaktor verwendet [124].

Tabelle A.6.: Details der Einkristallstrukturanalysen

Kristallsystem	LiMnO ₄ P	Fe _{0.10} LiMn _{0.90} O ₄ P	Fe _{0.30} LiMn _{0.70} O ₄ P	Fe _{0.50} LiMn _{0.50} O ₄ P	FelO ₄ P
Raumgruppe			<i>Pnma</i>		
a (Å)	10.427(4)	10.41073(5)	10.39840(7)	10.37508(9)	10.307(5)
b (Å)	6.096(3)	6.08050(3)	6.06406(4)	6.04383(5)	5.995(3)
c (Å)	4.7315(17)	4.72442(2)	4.71697(3)	4.70930(4)	4.681(2)
V (Å ³)	300.7(2)	299.067(3)	297.436(3)	295.298(4)	289.2(2)
Z			4		
M _r	156.85	156.94	157.12	157.30	157.75
F ₀₀₀	313	313	314	315	317
d _c (Mg m ⁻³)	3.464	3.485	3.509	3.538	3.623
μ (mm ⁻¹)	4.586	4.690	4.873	5.066	5.577
max., min. Transm. Fakt.	0.2513, 0.0813	0.801, 0.505	0.609, 0.374	0.853, 0.619	0.4116, 0.1837
Extinktk. Koeff.	0.061(3)	0.0591(19)	0.0411(17)	0.0081(15)	0.027(3)
θ-Bereich (Å°)	3.9 to 32.3	3.9 to 45.5	3.9 to 45.5	3.9 to 45.5	4.0 to 32.1
h,k,l-Bereich	-15..15,-8..8,-6..7	-20..20,-12..12,-9..9	-20..20,-12..12,-9..9	-20..20,-12..12,-9..9	-15..15,-8..8,-6..6
Ref. gemess.	6827	58583	25155	49170	6555
Ref. einz. [R _{int}]	562 [0.0290]	1342 [0.0427]	1335 [0.0290]	1325 [0.0482]	542 [0.0255]
Ref. beob. [I ≥ 2σ(I)]	558	1300	1296	1269	541
Redundanz, d _{min} (Å ⁻¹)	11.1, 0.67	41.7, 0.50	17.9, 0.50	35.4, 0.5	11.3, 0.67
Daten/Beschränk./Param.	562 / 0 / 41	1342 / 0 / 41	1335 / 0 / 41	1325 / 0 / 41	542 / 0 / 41
GoF F ²	1.266	1.123	1.196	1.148	1.283
R-Werte [F > 4σ(F)]			-		
R(F), wR(F ²)	0.0139, 0.0344	0.0105, 0.0284	0.0127, 0.0338	0.0135, 0.0383	0.0170, 0.0474
R-Werte [alle Daten]			-		
R(F), wR(F ²)	0.0140, 0.0344	0.0111, 0.0286	0.0134, 0.0341	0.0146, 0.0386	0.0170, 0.0474
Größte Residuen (e Å ⁻³)	0.363, -0.343	0.566, -0.344	0.636, -0.400	0.617, -0.387	0.440, -0.404
Wellenlänge (Å)			Mo-K _α , 0.71073		
Mess. Temp. (K)			100(2)		
Instrument	Smart	Supernova	Supernova	Supernova	Smart

A.5.3 FOTOGRAFIEEN DER ORIENTIERTEN QUADERFÖRMIGEN $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ EINKRISTALLE.

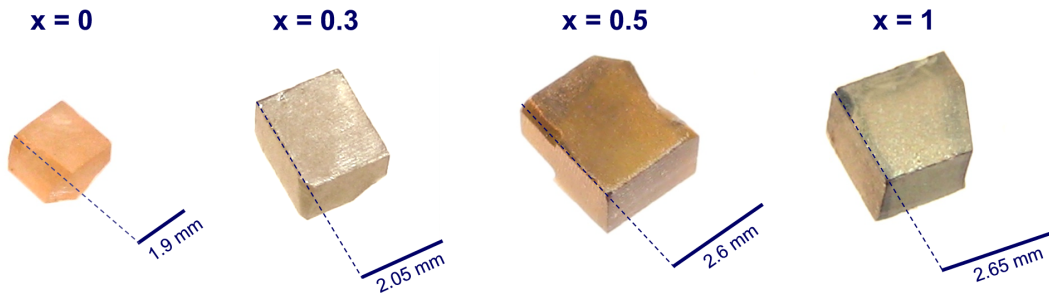


Abbildung A.6.: Bilder und Abmessungen der $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ Einkristalle.

A.6 DETAILS DER PULVER- UND EINKRISTALLSTRUKTUR-VERFEINERUNGEN DER $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ MATERIALIEN

Die in Abschnitt 6 gezeigten Pulverdiffraktionsdaten wurden am Bruker D8 Advance ECO Diffraktometer durchgeführt. Die Details der Verfeinerung der $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ -Strukturen sind in Tab. A.7 und A.8 angegeben. Die Orientierungseffekte der Pulver nach erfolgtem Züchtungsvorgang wurden im Rahmen des „March-Dollase“ Modells berücksichtigt [127, 305]. Dabei beschreibt die March-Dollase-Funktion den in der Pulverprobe in einem Winkel α relativ zu einer ausgezeichneten Achse $\hat{n} = (hkl)$ orientierten Volumenanteil.

$$P(r, \alpha) = (r^2 \cos^2[\alpha] + r^{-1} \sin^2[\alpha])^{-3/2}$$

Die Verfeinerung des Parameters $r \leq 1$ ergibt das Maß der Orientierung, wobei $r = 1$ einer homogenen Verteilung der Orientierung der Kristallite im Pulver entspricht. Die verfeinerten Werte $\text{MD-}\hat{n} = (020)$, $\text{MD-}r = 0.45$ der Probe A und $\text{MD-}\hat{n} = (101)$, $\text{MD-}r = 0.43$ der Probe B zeigen eine starke Pulverorientierung parallel zur kristallographischen $[010]$ - (b-Achse), bzw. $[101]$ -Achse. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Wahl der Zellachsen der beiden Raumgruppen folgt daraus eine identische Vorzugsorientierung.

Die Messung der Einkristallstruktur wurde am SuperNova Diffraktometer durchgeführt (Ergebnisse siehe Tab. A.9). Die experimentelle und analytische Vorgehensweise entspricht der Beschreibung in A.5.

Tabelle A.7.: Details der kristallographischen Messungen und Analysen der $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Pulvermaterialien nach keramischer Synthese.

Syntheseansatz	<i>A</i>	<i>B</i>	
Raumgruppe	$Pmn2_1$	$P12_1/n1$	
Gitterkonstanten	a(Å)	6.266(4)	8.231(5)
	b(Å)	5.332(6)	5.020(4)
	c(Å)	4.986(3)	8.229(7)
	β (°)	90	99.30(1)
# Datenpunkte	3081	3081	
# Reflexe	48	143	
Gütefaktoren	$GoF = 1.4$	$GoF = 1.1$	
	$R_P = 5.5$ (1/100)	$R_P = 4.9$ (1/100)	
	$wR_P = 7.3$ (1/100)	$wR_P = 6.2$ (1/100)	
	$R_{exp} = 5.0$ (1/100)	$R_{exp} = 5.7$ (1/100)	

Tabelle A.8.: Details der kristallographischen Messungen und Analysen der $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Pulvermaterialien nach Kristallzüchtung.

Syntheseansatz	<i>A</i>	<i>B</i>	
Raumgruppe	$Pmnb$	$P12_1/n1$	
Gitterkonstanten	a(Å)	6.280(5)	8.228(7)
	b(Å)	10.652(9)	5.019(5)
	c(Å)	5.037(3)	8.231(6)
	β (°)	90	99.32(1)
MD- \hat{n} (hkl), MD- <i>r</i>	(020), 0.45	(101), 0.43	
# Datenpunkte	3081	3081	
# Reflexe	81	143	
Gütefaktoren	$GoF = 1.4$	$GoF = 1.3$	
	$R_P = 4.0$ (1/100)	$R_P = 3.2$ (1/100)	
	$wR_P = 4.9$ (1/100)	$wR_P = 4.7$ (1/100)	
	$R_{exp} = 3.3$ (1/100)	$R_{exp} = 2.7$ (1/100)	

Tabelle A.9.: Details der Einkristallstrukturverfeinerung von $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ bei 100 K.

Angenommene Stöchiometrie	$\text{Li}_2\text{Fe}_1\text{Si}_1\text{O}_4$
Kristallsystem	orthorombisch
Raumgruppe	$Pmnb$ (#62)
Gitterkonstanten	a = 6.2784(6) Å b = 10.629(3) Å c = 5.0309(9) Å
Volumen	335.7(1) Å ³
Absorptionskoeffizient	4.687 mm ⁻¹
Extinktionskoeffizient	0.0080(14)
Transmissionsfaktoren: max, min	0.840 ,0.566
Gemessene Reflektionen	60207
Unabhängige Reflektionen	1501
Beobachtete Reflektionen $I > 2\sigma(I)$	1435
Indexbereich h,k,l	-12 ... 12, -21 ... 21, -10 ... 10
<i>Goodness-of-fit</i> (F^2)	1.128
$R(F)$, $wR(F^2)$ ($F_0 > 4\sigma(F_0)$)	0.0235, 0.0692
$R(F)$, $wR(F^2)$ (gesamte Daten)	0.0246, 0.0698

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Vereinte Nationen, *Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change*, 1998.
- [2] Deutscher Bundestag - 17. Wahlperiode, *Elftes und Zwölftes Gesetz zur Änderung des Atomgesetzes 17/3051, 17/3052*, 2010.
- [3] M. Wakihara, O. Yamamoto (Eds.), *Lithium Ion Batteries Fundamentals and Performance*, 1998, Wiley-VCH Weinheim.
- [4] Z. Gong, Y. Yang, *Recent advances in the research of polyanion-type cathode materials for Li-ion batteries*, Energy Environ. Sci. 4, 2011, 3223-3242.
- [5] C. Masquelier, L. Croguennec, *Polyanionic (Phosphates, Silicates, Sulfates) Frameworks as Electrode Materials for Rechargeable Li (or Na) Batteries*, Chem. Rev. 113, 2013, 6552-6591.
- [6] A. Manthiram, J. B. Goodenough, *Lithium insertion into $Fe_2(SO_4)_3$ frameworks*, J. Power Sources 26(3-4), 1989, 403-408.
- [7] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries*, J. Electrochem. Soc. 144(4), 1997, 1188-1194.
- [8] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada, J. B. Goodenough, *Effect of Structure on the Fe^{3+}/Fe^{2+} Redox Couple in Iron Phosphates*, J. Electrochem. Soc. 144(5), 1997, 1609-1613.
- [9] N.-S. Choi, Z. Chen, S. a. Freunberger, X. Ji, Y.-K. Sun, K. Amine, G. Yushin, L. F. Nazar, J. Cho, P. G. Bruce, *Challenges Facing Lithium Batteries and Electrical Double-Layer Capacitors*, Angew. Chem. Int. Ed. 51(40), 2012, 9994-10024.
- [10] B. Ellis, L. P. Kerry, D. H. Ryan, L. F. Nazar, *Small Polaron Hopping in Li_xFePO_4 Solid Solutions: Coupled Lithium-Ion and Electron Mobility*, J. Am. Chem. Soc. 128, 2006, 11416.
- [11] P. G. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, *Nanomaterials for rechargeable lithium batteries*, Angew. Chem. Int. Ed. 47(16), 2008, 2930-2946.
- [12] Y. Wang, H. Li, P. He, E. Hosono, H. Zhou, *Nano active materials for lithium-ion batteries*, Nanoscale 2010, 2(8), 1294-1305.
- [13] Z. Chen, Y. Qin, K. Amine, Y.-K. Sun, *Role of surface coating on cathode materials for lithium-ion batteries*, J. Mater. Chem. 20(36), 2010, 7606-7612.
- [14] J. Wolfenstine, J. Allen, *Ni^{3+}/Ni^{2+} redox potential in $LiNiPO_4$* , J. Power Sources 142(1), 2005, 389-390.
- [15] A. Yamada, Y. Takei, H. Koizumi, N. Sonoyama, R. Kanno, *Electrochemical, Magnetic, and Structural Investigation of the $Li_x(Mn_yFe_{1-y})PO_4$ Olivine Phases*, Chem. Mater. 18, 2006, 804-813.
- [16] D. Vaknin, J. L. Zarestky, J.-P. Rivera, H. Schmid, *Commensurate-Incommensurate Magnetic Phase Transition in Magnetolectric Single Crystal $LiNiPO_4$* , Phys. Rev. Lett. 92(20), 2004, 207201.
- [17] R. Toft-Petersen, N. H. Andersen, H. Li, J. Li, W. Tian, S. L. Bud'ko, T. B. S. Jensen, C. Niedermayer, M. Laver, O. Zaharko, J. W. Lynn, D. Vaknin, *Magnetic phase diagram of magnetolectric $LiMnPO_4$* , Phys. Rev. B 85, 2012, 224415.

- [18] B. B. Van Aken, J.-P. Rivera, H. Schmid, M. Fiebig, *Observation of ferrotoroidic domains*, Nature 449, 2007.
- [19] G. Kobayashi, S.-I. Nishimura, M.-S. Park, R. Kanno, M. Yashima, T. Ida, A. Yamada, *Isolation of Solid Solution Phases in Size-Controlled Li_xFePO_4 at Room Temperature*, Adv. Funct. Mater. 19(3), 2009, 395-403.
- [20] C. Wang, J. Hong, *Ionic/Electronic Conducting Characteristics of LiFePO_4 Cathode Materials*, Electrochem. Solid-State Lett. 10(3), 2007, A65-A69.
- [21] N. Meethong, H.-Y. S. Huang, W. C. Carter, Y.-M. Chiang, *Size-Dependent Lithium Miscibility Gap in Nanoscale $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$* , Electrochem. Solid-State Lett. 10(5), 2007, A134-A138.
- [22] P. Gibot, M. Casas-Cabanas, L. Laffont, S. Levasseur, P. Carlach, S. Hamelet, J.-M. Tarascon, C. Masquelier, *Room-temperature single-phase Li insertion/extraction in nanoscale Li_xFePO_4* , Nat. Mater. 9, 2008, 741-747.
- [23] C. R. Sides, F. Croce, V. Y. Young, C. R. Martin, B. Scrosati, *A High-Rate, Nanocomposite LiFePO_4 /Carbon Cathode*, Electrochem. Solid-State Lett. 8(9), 2005, A484-A487.
- [24] S. W. Oh, S.-T. Myung, S.-M. Oh, K. H. Oh, K. Amine, B. Scrosati, Y.-K. Sun, *Double Carbon Coating of LiFePO_4 as High Rate Electrode for Rechargeable Lithium Batteries*, Adv. Energy Mater. 22(43), 2010, 4842-4845.
- [25] O. Garcia-Moreno, M. Alvarez-Vega, F. García-Alvarado, J. García-Jaca, J. M. Gallardo-Amores, M. L. Sanjuán, U. Amador, *Influence of the Structure on the Electrochemical Performance of Lithium Transition Metal Phosphates as Cathodic Materials in Rechargeable Lithium Batteries: A New High-Pressure Form of LiMPO_4 ($M = \text{Fe}$ and Ni)*, Chem. Mater. 13(5), 2001, 1570-1576.
- [26] Z. Nie, C. Ouyang, J. Chen, Z. Zhong, Y. Du, D. Liu, S. Shi, M. Lei, *First principles study of Jahn-Teller effects in Li_xMnPO_4* , Solid State Commun. 150(1-2), 2010, 40-44.
- [27] S. K. Martha, J. Grinblat, O. Haik, E. Zinigrad, T. Drezen, J. H. Miners, I. Exnar, A. Kay, B. Markovsky, D. Aurbach, *$\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$: An Advanced Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries*, Angew. Chem. Int. Ed. 48, 2009, 8559-8563.
- [28] A. Yamada, Y. Kudo, K.-Y. Liu, *Reaction Mechanism of the Olivine-Type $\text{Li}_x(\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)*, J. Electrochem. Soc. 148(7), 2001, A747-A754.
- [29] A. Yamada, Y. Kudo, K.-Y. Liu, *Phase Diagram of $\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ ($0 \leq x, y \leq 1$)*, J. Electrochem. Soc. 148(10), 2001, A1153-A1158.
- [30] S.-M. Oh, H.-G. Jung, C. S. Yoon, S.-T. Myung, Z. Chen, K. Amine, Y.-K. Sun, *Enhanced electrochemical performance of carbon- $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ nanocomposite cathode for lithium-ion batteries*, J. Power Sources 196, 2011, 6924-6928.
- [31] K. Saravanan, V. Ramar, P. Balaya, J. J. Vittal, *$\text{Li}(\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x})\text{PO}_4/\text{C}$ ($x = 0.5, 0.75$ and 1) nanoplates for lithium storage application*, J. Mater. Chem. 21, 2011, 14925.
- [32] J. Chen, N. Zhao, G.-D. Li, T. Jia, D. Shi, Y. Zhao, X. Wang, F.-F. Guo, *High-rate and long-term cycling capabilities of $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4/\text{C}$ composite for lithium-ion batteries*, J. Solid State Electrochem. 19, 2015, 1535-1540.
- [33] E. Markevich, R. Sharabi, H. Gottlieb, V. Borgel, K. Fridman, G. Salitra, D. Aurbach, G. Semrau, M. A. Schmidt, N. Schall, C. Bruenig, *Reasons for capacity fading of LiCoPO_4 cathodes in LiPF_6 containing electrolyte solutions*, Electrochem. Commun. 15, 2012, 22-25.
- [34] D. Aurbach, E. Markevich, R. Sharabi, K. Fridman, H. Gottlieb, G. Salitra, *Cycling performance of LiCoPO_4 cathodes: reasons for capacity fading and effect of the electrolyte composition*, Abstract #997, 224th ECS Meeting 2013, The Electrochemical Society.
- [35] H. Li, Y. Wang, X. Yang, L. Liu, L. Chen, J. Wei, *Improved electrochemical performance of 5 V LiCoPO_4 cathode materials via Yttrium doping*, Solid State Ionics 255, 2014, 84-88.
- [36] M. Hu, J. Wie, L. Xing, Z. Zhou, *Effect of lithium difluoro(oxalate)borate (LiDFOB) additive on the performance of high-voltage lithium-ion batteries*, J. Appl. Electrochem. 42, 2012, 291-296.
- [37] L. Y. Xing, M. Hu, Q. Tang, J. P. Wei, X. Qin, Z. Zhou, *Improved cyclic performances of*

- LiCoPO₄/C cathode materials for high-cell-potential lithium-ion batteries with thiophene as an electrolyte additive*, *Electrochim. Acta* 59, 2012, 172-178.
- [38] R. Sharabi, E. Markevich, K. Fridman, G. Gershinsky, G. Salitra, D. Aurbach, G. Semrau, M. A. Schmidt, N. Schall, C. Bruening, *Electrolyte solution for the improved cycling performance of LiCoPO₄/C composite cathodes*, *Electrochem. Commun.* 28, 2013, 20-23.
- [39] E. Markevich, G. Salitra, K. Fridman, R. Sharabi, G. Gershinsky, A. Garsuch, G. Semrau, M. A. Schmidt, D. Aurbach, *Fluoroethylene Carbonate as an Important Component in Electrolyte Solutions for High-Voltage Lithium Batteries: Role of Surface Chemistry on the Cathode*, *Langmuir* 30(25), 2014, 7414-7424.
- [40] A. Eftekhari, *Surface Modification of Thin-Film Based LiCoPO₄ 5 V Cathode with Metal Oxide*, *J. Electrochem. Soc.* 151(9), 2004, A1456-A1460.
- [41] J. Ni, H. Wang, L. Gao, L. Lu, *A high-performance LiCoPO₄/C core/shell composite for Li-ion batteries*, *Electrochim. Acta* 70, 2012, 349-354.
- [42] J. F. Ni, Y. Han, J. Liu, H. Wang, L. Gao, *Improving Electrochemical Properties of LiCoPO₄ by Mn Substitution: A Case Research on LiCo_{0.5}Mn_{0.5}PO₄*, *Electrochem. Lett.* 2(1), 2013, A3-A5.
- [43] D. Di Lecce, J. Manzi, F. M. Vitucci, A. De Bonis, S. Panero, S. Brutti, *Effect of the iron doping in LiCoPO₄ cathode materials for lithium cells*, *Electrochim. Acta* 185, 2015, 17-27.
- [44] L. Fang, H. Zhang, Y. Zhang, L. Liu, Y. Wang, *Design and synthesis of two-dimensional porous Fe-doped LiCoPO₄ nano-plates as improved cathode for lithium ion batteries*, *J. Power Sources* 312, 2016, 101-108.
- [45] C. Jähne, C. Neef, H.-P. Meyer, R. Klingeler, *A new LiCoPO₄ polymorph via low temperature synthesis*, *J. Mater. Chem. A* 1, 2013, 2856-2862.
- [46] K. J. Kreder, G. Assat, A. Manthiram, *Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis of Three Polymorphs of LiCoPO₄ and Their Electrochemical Properties*, *Chem. Mater.* 2015, 27, 5543-5549.
- [47] C. Sirisopanaporn, C. Masquelier, P. G. Bruce, A. R. Armstrong, R. Dominko, *Dependence of Li₂FeSiO₄ Electrochemistry on Structure*, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 2011, 1263-1265.
- [48] A. Saracibar, A. Van der Ven, M. E. Arroyo Dompablo, *Crystal Structure, Energetics, And Electrochemistry of Li₂FeSiO₄ Polymorphs from First Principles Calculations*, *Chem. Mater.* 24, 2012, 495-503.
- [49] H.-N. Girish, G.-Q. Shao, *Advances in high-capacity Li₂MSiO₄ (M = Mn, Fe, Co, Ni) cathode materials for lithium-ion batteries*, *RSC Adv.* 5, 2015, 98666-98686.
- [50] Z. Hu, K. Zhang, H. Gao, W. Duan, F. Cheng, J. Liang, J. Chen, *Li₂MnSiO₄@C nanocomposite as a high-capacity cathode material for Li-ion batteries*, *J. Mater. Chem. A* 1, 2013, 12650-12656.
- [51] M. E. Arroyo-deDompablo, M. Armand, J. M. Tarascon, U. Amador, *On-demand design of polyoxianionic cathode materials based on electronegativity correlations: An exploration of the Li₂MSiO₄ system (M = Fe, Mn, Co, Ni)*, *Electrochem. Commun.* 8, 2006, 1292-1298.
- [52] J.-M. Tarascon, M. Armand, *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*, *Nature* 414, 2001, 359-367.
- [53] K. Byrappa, T. Adschiri, *Hydrothermal technology for nanotechnology*, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 53, 2007, 117-166.
- [54] M. Yoshimura, K. J. Byrappa, *Hydrothermal processing of materials: past, present and future*, *Mater. Sci.* 43(7), 2008, 2085-2103.
- [55] I. Bilecka, M. Niederberger, *Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis*, *Nanoscale* 2(8), 2010, 1358-1374.
- [56] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, T. Sasaki, *Superconductivity in two-dimensional CoO₂ layers*, *Nature* 422, 2003, 53-55.
- [57] J. C. Brice, *The Growth of crystals from liquids*, 1973, North Holland Publishing Company.
- [58] K.-T. Wilke, *Kristallzüchtung 2. Auflage*, 1988, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin.

- [59] C. F. Woensdregt, *Hartman-Perdok Theory: Influence of Crystal Structure and Crystalline Interface on Crystal Growth*, Faraday Discuss. 95, 1993, 97-107.
- [60] W. G. Pfann, *Zone Melting Second Edition*, 1966, John Wiley and Sons, Inc.
- [61] A. Mühlbauer, A. Muiznieks, J. Virbulis, *Analysis of the dopant segregation effects at the floating zone growth of large silicon crystals*, J. Cryst. Growth 180, 1997, 372-380.
- [62] A. Cröll, P. Dold, K.W. Benz, *Segregation in Si floating-zone crystals grown under microgravity and in a magnetic field*, J. Cryst. Growth 137, 1994, 95-101.
- [63] C. W. Lan, *Effect of axisymmetric magnetic fields on radial dopant segregation of floating-zone silicon growth in a mirror furnace*, J. Cryst. Growth 169, 1996, 269-278.
- [64] P. Hicher, R. Haumont, R. Saint-Martin, X. Mininger, P. Berthet, A. Revcolevschi, *Experimental evidence that a high electric field acts as an efficient external parameter during crystalline growth of bulk oxide*, J. Cryst. Growth 409, 2015, 23-26.
- [65] U. Ammerahl, G. Dhahenne, A. Revcolevschi, J. Berthon, H. Moudden, *Crystal growth and characterization of the spin-ladder compound $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$* , J. Crystal Growth 193, 1998, 55-60.
- [66] G. Deng, D. M. Radheep, R. Thiyagarajan, E. Pomjakushina, S. Wang, N. Nikseresht, S. Arumugam, K. Conder, *High oxygen pressure single crystal growth of highly Ca-doped spin ladder compound $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($x > 12$)*, J. Crystal Growth 327, 2011, 182-188.
- [67] G. Behr, W. Löser, M.-O. Apostu, W. Gruner, M. Hücker, L. Schramm, D. Souptel, A. Teresiak, J. Werner, *Floating zone growth of CuO under elevated oxygen pressure and its relevance for the crystal growth of cuprates*, Cryst. Res. Technol. 40(1/2), 2005, 21-25.
- [68] D. Prabhakaran, P. Isla, A.T. Boothroyd, *Growth of large $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ single crystals by the floating-zone technique*, J. Crystal Growth 237-239, 2002, 815-819.
- [69] C. Gugushev, D. J. Kok, Z. Galazka, D. Klimm, R. Uecker, R. Bertram, M. Naumann, U. Juda, A. Kwasniewski, M. Bickermann, *Influence of oxygen partial pressure on SrTiO_3 bulk crystal growth from non-stoichiometric melts*, CrystEngComm 17, 2015, 3224-3234.
- [70] Michael Schmid, IAP/TU Wien Surface Physics Group 2013-2015, http://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/vapor_pressure.
- [71] R. H. Lamoreaux, D. L. Hildenbrand, *High Temperature Evaporation Behavior of Oxides. I. Alkali Metal Binary Oxides*, J. Phys. Chem. Rev. Data 13(1), 1984, 151-173.
- [72] I. Shindo, S. Kimura, K. Noda, T. Kurasawa, S. Naus, *Growth of Li_2O single crystals by the floating zone method*, Nuclear Mat. 79, 1979, 418-419.
- [73] D. Prabhakaran, A. I. Coldea, A. T. Boothroyd, S. J. Blundell, *Growth of large $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ single crystals under argon pressure by the floating-zone technique*, Journal of Crystal Growth 237-239, 2002, 806-809.
- [74] N. Wizent, G. Behr, F. Lipps, I. Hellmann, R. Klingeler, V. Kataev, W. Löser, N. Sato, B. Büchner, *Single-crystal growth of LiMnPO_4 by the floating-zone method*, J. Cryst. Growth 311, 2009, 1273-1277.
- [75] W. Heywang, *Zur Stabilität senkrechter Schmelzzonen*, Zeitschrift für Naturforschung A 11(3), 1956, 238-241.
- [76] C. E. Chang, W. R. Wilcox, *Heat transfer in vertical zone melting of poor thermal conductors*, J. Crystal Growth 28, 1975, 288-294.
- [77] C. E. Chang, W. R. Wilcox, *Inhomogeneities due to thermocapillary flow in floating zone melting*, J. Crystal Growth 28, 1975, 8-12.
- [78] C. W. Lan, S. Kou, *Heat transfer, fluid flow and interface shapes in floating-zone crystal growth*, J. Crystal Growth 108, 1991, 351-366.
- [79] N. Kobayashi, *Power required to form a floating-zone and the zone shape*, J. Crystal Growth 43, 1978, 417-424.
- [80] C. W. Lan, *Three-dimensional simulation of floating-zone crystal growth of oxide crystals*, J. Crystal Growth 247, 2003, 597-612.

- [81] C. W. Lan, B. C. Yeh, *Effects of Rotation on Heat Flow, Segregation, and Zone Shape in a Small-scale Floating-zone Silicon Growth under Axial and Transversal Magnetic Fields*, *FDMP* 1(1), 2005, 33-43.
- [82] D. Souptel, W. Löser, G. Behr, *Vertical optical floating zone furnace: Principles of irradiation profile formation*, *J. Cryst. Growth* 300, 2007, 538-550.
- [83] C.-H. Lee, N. Kaneko, S. Hosoya, K. Kurahashi, S. Wakimoto, K. Yamada, Y. Endoh, *Growth of large single crystals using the improved lamp-image floating-zone furnace: application to $La_{2-x}Sr_xCuO_4$* , *Supercond. Sci. Technol.* 11, 1998, 891-897.
- [84] V. Anikeev, M. Fan, *Environmentally Benign Route for Nanomaterial Synthesis by Using SCW in: Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications*, 2014, Elsevier, Amsterdam.
- [85] D. A. Crerar, G. M. Anderson, *Solubility and Solvation Reactions of Quartz in dilute hydrothermal solutions*, *Chem. Geol.* 8, 1971, 107-122.
- [86] J. Bard, R. Parsons, J. J. von Allen, *Standard Potentials in Aqueous Solution*, 1985, CRC Press Reference.
- [87] K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology - A Technology for Crystal Growth and Materials Processing*, 2001, Noyes Publications / William Andrew Publishing.
- [88] L. Yan, Y. Li, Z.-X. Deng, J. Zhuang, X. Sun, *Surfactant-assisted hydrothermal synthesis of hydroxyapatite nanorods*, *Int. J. Inorg. Mater.* 3, 2001, 633-637.
- [89] S. Y. Moon, T. Kusunose, T. Sekino, *CTAB-Assisted Synthesis of Size- and Shape-Controlled Gold Nanoparticles in SDS Aqueous Solution*, *Mater. Lett.* 63, 2009, 2038-2040.
- [90] N. Ravet, M. Gauthier, K. Zaghbi, J. B. Goodenough, A. Mauger, F. Gendron, C. M. Julien, *Mechanism of the Fe^{3+} Reduction at Low Temperature for $LiFePO_4$ Synthesis from a Polymeric Additive*, *Chem. Mater.* 2007, 19, 2595-2602.
- [91] H. Yang, X.-L. Wu, M.-H. Cao, Y.-G. Guo, *Solvothermal Synthesis of $LiFePO_4$ Hierarchically Dumbbell-Like Microstructures by Nanoplate Self-Assembly and Their Application as a Cathode Material in Lithium-Ion Batteries*, *J. Phys. Chem. C* 113, 2009, 3345-3351.
- [92] Y. Sun, J. H. Seo, C. J. Takacs, J. Seifert, A. J. Heeger, *Inverted Polymer Solar Cells Integrated with a Low-Temperature-Annealed Sol-Gel-Derived ZnO Film as an Electron Transport Layer*, *Adv. Mater.* 23, 2011, 1679-1683.
- [93] J. Ni, M. Morishita, Y. Kawabe, M. Watada, N. Takeichia, T. Sakaia, *Hydrothermal preparation of $LiFePO_4$ nanocrystals mediated by organic acid*, *J. Power Sources* 195, 2010, 2877-2882.
- [94] M. H. Huang, B. S. Dunn, J. I. Zink, *In Situ Luminescence Probing of the Chemical and Structural Changes during Formation of Dip-Coated Lamellar Phase Sodium Dodecyl Sulfate Sol-Gel Thin Films*, *J. Am. Chem. Soc.* 122, 2000, 3739-3745.
- [95] Z. Lin, J. J. Cai, L. E. Scriven, H. T. Davis, *Spherical-to-Wormlike Micelle Transition in CTAB Solutions*, *J. Phys. Chem.* 98, 1994, 5984-5993.
- [96] Y. Sun, Y. Xia, *Triangular Nanoplates of Silver: Synthesis, Characterization, and Use as Sacrificial Templates For Generating Triangular Nanorings of Gold*, *Adv. Mater.* 15(9), 2003, 695-699.
- [97] D. Ramimoghadam, M. Z. Bin Hussein, Y. H. Taufiq-Yap, *The effect of sodium dodecyl sulfate (SDS) and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) on the properties of ZnO synthesized by hydrothermal method*, *Int. J. Mol. Sci.* 13(10), 2012, 13275-13293.
- [98] C. T. Kresge, M. E. Leonovicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism*, *Nature* 359, 1992, 710-712.
- [99] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures*, *J. Am. Chem. Soc.* 120(24), 1998, 6024-6036.
- [100] B. L. Newalkar, J. Olanrewaju, S. Komarneni, *Direct Synthesis of Titanium-Substituted Mesopo-*

- rous *SBA-15 Molecular Sieve under Microwave-Hydrothermal Conditions*, Chem. Mater. 13(2), 2001, 552-557.
- [101] D. A. C. Stuerga, P. Gaillard, *Microwave Athermal Effects in Chemistry: A Myths Autopsy - Pat I: Historical background and fundamentals of wave-matter interaction*, J. Microwave Power Electromagn. Energy 31, 1996, 87-100.
- [102] D. A. C. Stuerga, P. Gaillard, *Microwave Athermal Effects in Chemistry: A Myths Autopsy - Pat II: Orienting effects and thermodynamic consequences of electric field*, J. Microwave Power Electromagn. Energy 31, 1996, 101-113.
- [103] I. Pedro, J. Rojo, J. Pizarro, J. R. Fernandez, J. Marcos, M. Fernandez-Diaz, M. Arriortua, T. Rojo, *Magnetic structures of $(Co_{2-x}Ni_x)(OH)PO_4$ ($x = 0.1, 0.3$) spin glass-like state in antiferromagnetically ordered phases*, J. Phys.: Condens. Matter 18(15), 2006, 3767-3787.
- [104] S. Komarneni, *Nanophase materials by hydrothermal, microwave-hydrothermal and microwave-solvothermal methods*, Current Science 85(12), 2003, 1730-1734.
- [105] I. Bilecka, A. Hintennach, M. D. Rossell, D. Xie, P. Novak, M. Niederberger, *Microwave-assisted solution synthesis of doped $LiFePO_4$ with high specific charge and outstanding cycling performance*, J. Mater. Chem. 21, 2011, 5881-5890.
- [106] H. Püschner, *Wärme durch Mikrowellen*, 1964, Philips' Gloeilampenfabrieken.
- [107] C. O. Kappe, D. Dallinger, S. S. Murphree, *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists*, 2009, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KG.
- [108] A. Kumar, V. Agarwala, D. Singh, *Microwave absorbing behavior of metal dispersed TiO_2 nanocomposites*, Adv. Powder Technol. 25, 2014, 483-489.
- [109] P. Fazekas, *Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism*, 1999, World Scientific Publishing.
- [110] J. Stöhr, H. C. Siegmann, *Magnetism from Fundamentals to Nanoscale Dynamics*, 2006, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [111] L. Duo, M. Finazzi, F. Ciccacci (Eds.), *Magnetic Properties of Antiferromagnetic Oxide Materials: Surfaces, Interfaces, and Thin Films*, 2010, Wiley VCH.
- [112] J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, M. T. Casais, M. T. Fernandez-Diaz, *Evolution of the Jahn-Teller Distortion of MnO_6 Octahedra in $RMnO_3$ Perovskites ($R = Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y$): A Neutron Diffraction Study*, Inorg. Chem. 39, 2000, 917-923.
- [113] M. Oku, *X-ray Photoelectron Spectrum of Low-Spin $Co(III)$ in $LiCoO_2$* , J. Solid State Chem. 23, 1978, 177-185.
- [114] P. Kalyani, N. Kalaiselvi, *Various aspects of $LiNiO_2$ chemistry: A review*, Sci. Technol. Adv. Mater. 6, 2005, 689-703.
- [115] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, 2001, Oxford University Press Inc., New York.
- [116] R. M. White, *Quantum Theory of Magnetism*, 2007, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [117] J. B. Goodenough, *Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites [$La, M(II)$] MnO_3* , Phys. Rev. 100, 1955, 564-573.
- [118] H. Weihe, H. U. Güdel, *Quantitative Interpretation of the Goodenough-Kanamori Rules: A Critical Analysis*, Inorg. Chem. 36(17), 1997, 3632-3639.
- [119] A. P. Ramirez, *Strongly Geometrically Frustrated Magnets*, Ann. Rev. Mater. Sci. 24, 1994, 453-480.
- [120] A. P. Ramirez, *Chapter 4 Geometrical Frustration in Handbook of Magnetic Materials 13*, 2001, Elsevier Publishing.
- [121] J. Rodriguez-Carvajal, *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction*, Physica B 192, 1993, 55-69.
- [122] ICSD - Inorganic Crystal Structure Database, FIZ Karlsruhe - Leibniz-Institut für Informationsinfrastruktur GmbH.

- [123] (a) L. Palatinus, *SUPERFLIP*, EPF Lausanne, Switzerland, 2007-2014; (b) L. Palatinus, G. Chapuis, *SUPERFLIP - a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions*, J. Appl. Cryst. 40, 2007, 786-790.
- [124] P. J. Brown, A. G. Fox, H.-C. Hu, J. I. Langford, H. Lipson, E. N. Maslen, M. A. O'Keefe, T. M. Sabine, B. T. M. Willis, *International Tables for Crystallography, Vol. C, Ch. 6 3rd ed.*, 2004, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- [125] O. J. Schumann, *Structural Investigations on layered Manganites and Ruthenates*, 2010, Mensch und Buch Verlag.
- [126] C. Neef, Diplomarbeit am Kirchhoff Institut für Physik, Universität Heidelberg, *Synthese und Untersuchung mikro- und nanoskaliger LiMPO₄ (M = Mn, Co) Kathodenmaterialien*, 2012.
- [127] C. Neef, C. Jähne, H.-P. Meyer, R. Klingeler, *Morphology and Agglomeration Control of LiMnPO₄ Micro- and Nanocrystals*, Langmuir 29, 2013, 8054-8060.
- [128] C. Neef, H.-P. Meyer, R. Klingeler, *Morphology-controlled two-step synthesis and electrochemical studies on hierarchically structured LiCoPO₄*, Solid State Sci. 48, 2015, 270-277.
- [129] G. Behr et al., German Patent DE 10 2006 019 807.7 (21.04.2006) and PCT/EP 2007/05157 (07.03.2007).
- [130] M. Palme, S. Riehemann, *Abschlussbericht: Optische Simulation einer Hochdruckzonenschmelzanlage mit Strahlungsheizung*, Fraunhofer Institut Angewandte Optik und Feinmechanik.
- [131] D. Souptel, *Theorie und Praxis der Justierung der FZ Kristallzüchtungsanlagen mit optischer Heizung - Bedienungsanleitung für optische Justierung von HKZ und SFZ Anlagen*, Consulting Bureau Crystal Technology STM.
- [132] I. H. Malitson. *Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica*, J. Opt. Soc. Am. 55, 1965, 1205-1208.
- [133] I. H. Malitson, M. J. Dodge, *Refractive Index and Birefringence of Synthetic Sapphire*, J. Opt. Soc. Am. 62(11), 1972, 1336-1336.
- [134] S. Lanfredi, A. C. M. Rodrigues, *Impedance spectroscopy study of the electrical conductivity and dielectric constant of polycrystalline LiNbO₃*, J. Appl. Phys. 86(4), 1999, 2215-2219.
- [135] A. R. James, S. Priya, K. Uchino, K. Srinivas, *Dielectric spectroscopy of PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-PbTiO₃ single crystals*, J. Appl. Phys. 90(7), 2001, 3504-3508.
- [136] J. Hou, R. Vaish, Y. Qu, D. Krsmanovic, K. B. R. Varma, R. V. Kumar, *Dielectric relaxation and electrical conductivity in Bi₅NbO₁₀ oxygen ion conductors prepared by a modified sol-gel process*, J. Power Sources 195(9), 2010, 2613-2618.
- [137] E. Wiberg, N. Wiberg, A. F. Holleman, *Inorganic Chemistry*, 2001, De Gruyter Berlin.
- [138] S. H. Baek, R. Klingeler, C. Neef, C. Koo, B. Büchner, H. J. Grafe, *Unusual spin fluctuations and magnetic frustration in olivine and non-olivine LiCoPO₄ detected by P31 and Li7 nuclear magnetic resonance*, Phys. Rev. B 89, 2014, 134424.
- [139] R. E. Rogers, G. M. Clarke, O. N. Matthew, M. J. Ganter, R. A. DiLeo, J. W. Staub, M. W. Forney, B. J. Landi, *Impact of microwave synthesis conditions on the rechargeable capacity of LiCoPO₄ for lithium ion batteries*, J. Appl. Electrochem. 43, 2013, 271-278.
- [140] Messung durchgeführt von K. Wenelska am Institute of Chemical and Environment Engineering, West Pomeranian University of Technology, ul. Pulaskiego 10, 70-322 Szczecin, Poland.
- [141] O. Toprakci, H. A. K. Toprakci, L. Ji, X. Zhang, *Fabrication and Electrochemical Characteristics of LiFePO₄ Powders for Lithium-Ion Batteries*, KONA 28, 2010, 50-73.
- [142] Y. Liu, W. Zhang, J. Jiang, D. Ma, H. Wang, *Structure and Electrochemical Characteristics of LiFePO₄ Synthesized by Hydrothermal Method with Different Carbon Resources*, Mat. Sci. Eng. B 2(4), 2012, 255-260.
- [143] J. Qian, M. Zhou, Y. Cao, X. Ai, H. Yang. *Template-Free Hydrothermal Synthesis of Nanoembossed Mesoporous LiFePO₄ Microspheres for High-Performance Lithium-Ion Batteries*, J. Phys. Chem. C 114, 2010, 3477-3482.

- [144] B. Ellis, W. H. Kan, W. R. M. Makahnouk, L. F. Nazar, *Synthesis of nanocrystals and morphology control of hydrothermally prepared LiFePO_4* , J. Mater Chem. 17, 2007, 3248-3254.
- [145] M. K. Devaraju, I. Honma, *Hydrothermal and Solvothermal Process Towards Development of LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$) Nanomaterials for Lithium-Ion Batteries*, Adv. Energy Mater. 2, 2012, 284-297.
- [146] J. E. Gebhardt, D. W. Fuerstenau, *Adsorption of polyacrylic acid at oxide/water interfaces*, Colloid. Surface. 7, 1983, 221-231.
- [147] K. F. Tjipangandjara, P. Somasundaran, *Effects of the conformation of polyacrylic acid on the dispersion-flocculation of alumina and kaolinite fines*, Adv. Powder Technol. 3, 1992, 119-127.
- [148] N. N. Bramnik, K. G. Bramnik, C. Baehtz, H. Ehrenberg, *Study of the effect of different synthesis routes on Li extraction-insertion from LiCoPO_4* , J. Power Sources 145, 2005, 74-81.
- [149] N. N. Bramnik, K. Nikolowski, C. Baehtz, K. G. Bramnik, H. Ehrenberg, *Phase Transitions Occurring upon Lithium Insertion-Extraction of LiCoPO_4* , Chem. Mat. 19, 2007, 908-915.
- [150] J. Wu, Z. Li, L. Ju, D. Li, J. Zheng, Y. Xu, *Effect of the Impurities on Electrochemical Performance of High Voltage LiCoPO_4 Electrode*, Rare Metal Mat. Eng. 42(4), 2013, 684-687.
- [151] D. Morgan, A. Van der Ven, G. Ceder, *Li Conductivity in Li_xMPO_4 ($M=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) Olivine Materials*, Electrochem. Solid-State Lett. 7, 2004, A30.
- [152] M. Kotobuki, Y. Mizuno, H. Munakata, K. Kanamura, *Electrochemical properties of hydrothermally synthesized LiCoPO_4 as a high voltage cathode material for Lithium Secondary Battery*, Phosphorus Research Bulletin 24, 2010, 12-15.
- [153] L. Dimesso, C. Spanheimer, D. Becker, W. Jaegermann, *Properties of LiCoPO_4 -non-graphitic carbon foam composites*, J. Eur. Ceram. Soc. 34, 2014, 933-941.
- [154] J. Ni, L. Gao, L. Lu, *Carbon coated lithium cobalt phosphate for Li-ion batteries: Comparison of three coating techniques*, J. Power Sources 221, 2013, 35-41.
- [155] J. A. Seel, J. R. Dahna, *Electrochemical Intercalation of LiPF_6 into Graphite*, J. Electrochem. Soc. 147, 2000, 892-898.
- [156] F. La Mantia, R. A. Huggins, Y. Cui, *Oxidation processes on conducting carbon additives for lithium-ion batteries*, J. Appl. Electrochem. 43, 2013, 1-7.
- [157] A. Van der Ven, M. Wagemaker, *Effect of surface energies and nano-particle size distribution on open circuit voltage of Li-electrodes*, Electrochem. Commun. 11, 2009, 881-884.
- [158] G. G. Amatucci, A. du Pasquier, A. Blyr, T. Zheng, J. M. Tarascon, *The elevated temperature performance of the $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ system: failure and solutions*, Electrochem. Acta 45, 1999, 255-271.
- [159] N. P. W. Pieczonka, L. Yang, M. P. Balogh, B. R. Powell, K. Chemelewski, A. Manthiram, S. A. Krachkovskiy, G. R. Goward, M. Liu, J.-H. Kim, *Impact of Lithium Bis(oxalate)borate Electrolyte Additive on the Performance of High-Voltage Spinel/Graphite Li-Ion Batteries*, J. Phys. Chem. C 117(44), 2013, 22603-22612.
- [160] M. G. S. R. Thomas, P. G. Bruce, J. B. Goodenough, *AC Impedance Analysis of Polycrystalline Insertion Electrodes: Application to $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$* , J. Electrochem. Soc. 132, 1985, 1521-1528.
- [161] J. M. Atebamba, J. Moskon, S. Pejovnik, M. Gaberscek, *On the Interpretation of Measured Impedance Spectra of Insertion Cathodes for Lithium-Ion Batteries*, J. Electrochem. Soc. 157, 2010, A1218-A1228.
- [162] J. E. B. Randles, *Kinetics of rapid electrode reactions*, Discuss. Faraday Soc. 1, 1947, 11-19.
- [163] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, P. Bueno, E. Longo, L.O.S. Bulhoes, *Impedance of constant phase element (CPE)-blocked diffusion in film electrodes*, Electroanal. Chem. 452, 1998, 229-234.
- [164] J. P. Meyers, M. Doyle, R. M. Darling, J. Newman, *The Impedance Response of a Porous Electrode Composed of Intercalation Particles*, J. Electrochem. Soc. 147, 2000, 2930-2940.
- [165] R. D. Armstrong, M. F. Bell, A. A. Metcalfe *Electrochemistry*, 1978, The Chemical Society, London.

- [166] E. Barsoukov, J. Ross Macdonald, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, 2005, John Wiley Hoboken.
- [167] D. Vaknin, J. L. Zarestky, L. L. Miller, J.-P. Rivera, H. Schmid, *Weakly coupled antiferromagnetic planes in single-crystal LiCoPO₄*, Phys. Rev. B 65, 2002, 224414.
- [168] W. Tian, J. Li, J. W. Lynn, J. L. Zarestky, D. Vaknin, *Spin dynamics in the magnetoelectric effect compound LiCoPO₄*, Phys. Rev. B 78, 2008, 184429.
- [169] P. J. Baker, I. Franke, F. L. Pratt, T. Lancaster, D. Prabhakaran, W. Hayes, S. J. Blundell, *Probing magnetic order in LiMPO₄ (M = Ni, Co, Fe) and lithium diffusion in Li_xFePO₄*, Phys. Rev. B 84, 2011, 174403.
- [170] I. Kornev, M. Bichurin, J.-P. Rivera, S. Gentil, H. Schmid, A. G. M. Jansen, P. Wyder, *Magnetolectric properties of LiCoPO₄ and LiNiPO₄*, Phys. Rev. B 62, 2000, 12247.
- [171] M. E. Fisher, *Relation between the specific heat and susceptibility of an antiferromagnet*, Phil. Mag. 7(82), 1962, 1731-1743.
- [172] P. Nordblad, L. Lundgren, E. Figueroa, O. Beckman, *Specific Heat And Magnetic Susceptibility of MnF₂ and MnFeF₂ Near T_N*, J. Magn. Magn. Mater. 23, 1981, 333-341.
- [173] J. Krzystek, A. Ozarowski, J. Telsler, *Multi-frequency, high-field EPR as a powerful tool to accurately determine zero-field splitting in high-spin transition metal coordination complexes*, Coord. Chem. Rev. 250, 2006, 2308-2324.
- [174] N. F. Kharchenko, V. M. Khrustalev, V. N. Savitski, *Magnetic field induced spin reorientation in the strongly anisotropic antiferromagnetic crystal LiCoPO₄*, Low Temp. Phys. 36, 2010, 558.
- [175] T. Wu, J. F. Mitchell, *Magnetization steps in manganite films: Time delay of the metamagnetic transition*, Phys. Rev. B 69, 2004, 100405R.
- [176] S. L. Lee, R. Cywinski, S. H. Kilcoyne, *Muon Science: Muons in Physics, Chemistry and Materials*, 1999, CRC Press.
- [177] J. Sugiyama, H. Nozaki, M. Harada, K. Kamazawa, Y. Ikedo, Y. Miyake, O. Ofer, M. Mansson, E. J. Ansaldo, K. H. Chow, G. Kobayashi, R. Kanno, *Diffusive behavior in LiMPO₄ with M = Fe, Co, Ni probed by muon-spin relaxation*, Phys. Rev. B 85, 2012, 054111.
- [178] O. Ofer, J. Sugiyama, J. H. Brewer, M. Mansson, K. Prsa, E. J. Ansaldo, G. Kobayashi, R. Kanno, *The magnetic phase of Lithium transition metal phosphates LiMPO₄ (M=Mn, Co, Ni) detected by μ -SR*, Physics Procedia 30, 2012, 160-163.
- [179] T. Yamazaki, *Muon spin relaxation in magnetic materials*, Hyperfine Interact. 6(1), 1979, 115-125.
- [180] J. Sugiyama, K. Mukai, H. Nozaki, M. Harada, K. Kamazawa, Y. Ikedo, M. Mansson, O. Ofer, E. J. Ansaldo, J. H. Brewer, K. H. Chow, I. Watanabe, Y. Miyake, T. Ohzuku, *Lithium diffusion in lithium-transition-metal oxides detected by μ -SR*, Physics Procedia 30, 2012, 105-108.
- [181] X. Q. Yang, X. Sun, J. McBreen, *New phases and phase transitions observed in Li_{1-x}CoO₂ during charge: in situ synchrotron X-ray diffraction studies*, Electrochem. Comm. 2, 2000, 100-103.
- [182] M. Kopeck, A. Yamada, G. Kobayashi, S. Nishimura, R. Kanno, A. Mauger, F. Gendron, C. M. Julien, *Structural and magnetic properties of Li_x(Mn_yFe_{1-y})PO₄ electrode materials for Li-ion batteries*, J. Power Sources 189, 2009, 1154-1163.
- [183] A. S. Andersson, B. Kalska, L. Häggström, J. O. Thomas, *Lithium extraction / insertion in LiFePO₄: an X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study*, Solid State Ionics 130, 2000, 41-52.
- [184] W. Bensch, J. Opey, H. Hain, H. Gesswein, D. Chen, R. Moönig, P. A. Gruber, S. Indris, *Chemical and electrochemical insertion of Li into the spinel structure of CuCr₂Se₄: ex situ and in situ observations by X-ray diffraction and scanning electron microscopy*, Phys. Chem. Chem. Phys. 14, 2012, 7509-7516.
- [185] Y. Zhu, C. Wang, *Novel CV for Phase Transformation Electrodes*, J. Phys. Chem. C 115, 2011, 823-832.

- [186] S.-H. Kang, Y. K. Sun, K. Amine, *Electrochemical and Ex Situ X-Ray Study of $\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6})\text{O}_2$ Cathode Material for Li Secondary Batteries*, *Electrochem. Solid-State Lett.* 6(9), 2003, A183-A186.
- [187] H. Ehrenberg, N. N. Bramnik, A. Senyshyn, H. Fuess, *Crystal and magnetic structures of electrochemically delithiated $\text{Li}_{1-x}\text{CoPO}_4$ phases*, *Solid State Sci.* 11, 2009, 18-23.
- [188] M. Balasubramanian, X. Sun, X. Q. Yang, J. McBreen, *In situ X-ray diffraction and X-ray absorption studies of high-rate lithium-ion batteries*, *J. Power Sourc.* 92, 2001, 1-8.
- [189] N. Sharma, X. Guo, G. Du, Z. Guo, J. Wang, Z. Wang, V. K. Peterson, *Direct Evidence of Concurrent Solid-Solution and Two-Phase Reactions and the Nonequilibrium Structural Evolution of LiFePO_4* , *J. Am. Chem. Soc.* 134(18), 2012, 7867-7873.
- [190] M. Hess, T. Sasaki, C. Villevieille, P. Novak, *Combined operando X-ray diffraction-electrochemical impedance spectroscopy detecting solid solution reactions of LiFePO_4 in batteries*, *Nat. Commun.* 6, 2015, 8169.
- [191] U. S. Kasavajjula, C. Wang, P. E. Arce, *Discharge Model for LiFePO_4 Accounting for the Solid Solution Range*, *J. Electrochem. Soc.* 155(11), 2008, A866-A874.
- [192] K. Zaghib, N. Ravet, M. Gauthier, F. Gendron, A. Mauger, J. B. Goodenough, C. M. Julien, *Optimized electrochemical performance of LiFePO_4 at 60°C with purity controlled by SQUID magnetometry*, *J. Power Sources* 163, 2006, 560-566.
- [193] N. A. Chernova, G. M. Nolis, F. O. Omenya, H. Zhou, Z. Li, M. S. Whittingham, *What can we learn about battery materials from their magnetic properties?*, *J. Mater. Chem.* 21, 2011, 9865.
- [194] H. Lange, *Röntgenspektroskopische Untersuchung einiger Metallegierungen mittels der Methode von Seemann-Bohlin*, *Ann. Phys.* 381(5), 1925, 476-492.
- [195] E. K. Byrne, D. S. Richeson, K. H. Theopold, *Tetrakis(*I*-norbornyl)cobalt, a Low Spin Tetrahedral Complex of a First Row Transition Metal*, *J. Chem Soc., Chem. Commun.* 1986, 1491-1492.
- [196] Y. Garcia, P. Gülich, *Thermal Spin Crossover in Mn(II), Mn(III), Cr(II) and Co(III) Coordination Compounds*, *Top. Curr. Chem.* 234, 2004, 49-62.
- [197] M. Pouchard, A. Villesuzanne, J.-P. Doumerc, *Spin State Behavior in Some Cobaltites (III) and (IV) with Perovskite or Related Structure*, *J. Solid State Chem.* 162, 2001, 282-292.
- [198] J. I. Langford, A. J. C. Wilson, *Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size*, *J. Appl. Cryst.* 11, 1978, 102-113.
- [199] G. X. Wang, S. L. Bewlay, K. Konstantinov, H. K. Liu, S. X. Dou, J.-H. Ahn, *Physical and electrochemical properties of doped lithium iron phosphate electrodes*, *Electrochim. Acta* 50, 2004, 443-447.
- [200] D. Liu, Z. Wang, L. Chen, *Comparison of structure and electrochemistry of Al- and Fe-doped $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$* , *Electrochim. Acta* 51, 2006, 4199-4203.
- [201] R. Amin, C. Lin, J. Maier, *Aluminium-doped LiFePO_4 single crystals* *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10, 2008, 3524-3529.
- [202] S.-T. Myung, N. Kumagai, S. Komaba, H.-T. Chung, *Effects of Al doping on the microstructure of LiCoO_2 cathode materials*, *Solid State Ionics* 139, 2001, 47-56.
- [203] S. Gopukumar, Y. Jeong, K. B. Kim, *Synthesis and electrochemical performance of tetravalent doped LiCoO_2 in lithium rechargeable cells*, *Solid State Ionics* 159, 2003, 223-232.
- [204] Y. Chen, Y. Zhao, X. An, J. Liu, Y. Dong, L. Chen, *Preparation and electrochemical performance studies on Cr-doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as cathode materials for lithium-ion batteries*, *Electrochim. Acta* 54, 2009, 5844-5850.
- [205] H. Liu, Q. Cao, L. J. Fu, C. Li, Y. P. Wu, H. Q. Wu, *Doping effects of zinc on LiFePO_4 cathode material for lithium ion batteries*, *Electrochem. Commun.* 8, 2006, 1553-1557.
- [206] G. T. K. Fey, J. G. Chen, V. Subramanian, T. Osaka, *Preparation and electrochemical properties of Zn-doped $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$* , *J. Power Sources* 112, 2002, 384-394.
- [207] H. Fanga, H. Yi, C. Hu, B. Yang, Y. Yao, W. Ma, Y. Dai, *Effect of Zn doping on the performance of LiMnPO_4 cathode for lithium ion batteries*, *Electrochim. Acta* 71, 2012, 266-269.

- [208] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono, *Iron-Based Layered Superconductor La[O_{1-x}F_x]/FeAs (x = 0.05, 0.12) with T_c = 26 K*, J. Am. Chem. Soc. 130(11), 2008, 3296-3297.
- [209] H. Akai, *Ferromagnetism and Its Stability in the Diluted Magnetic Semiconductor (In, Mn)As*, Phys. Rev. Lett. 81, 1998, 3002.
- [210] A. Zorko, D. Arcon, A. Lappas, Z. Jaglicic, *Magnetic versus nonmagnetic doping effects on the magnetic ordering in the Haldane chain compound PbNi₂V₂O₈*, New J. Phys. 8, 2006, 60.
- [211] P. Shahi, S. Kumar, N. Sharma, R. Singh, P. U. Sastry, A. Das, A. Kumar, K. K. Shukla, A. K. Ghosh, A. K. Nigam, S. Chatterjee, *Transport, magnetic and structural properties of Mott insulator MnV₂O₄ at the boundary between localized and itinerant electron limit*, J. Mater. Sci. 49, 2014, 7317-7324.
- [212] V. Neder, Bachelorarbeit am Kirchhoff Institut für Physik, Universität Heidelberg: *Synthese und Charakterisierung von LiCo_{1-x}M_xPO₄^{tetra} mit M=(Fe, Cu, Mn, Al, Ca, Mg)*, 2013.
- [213] J. Cai, unveröffentlichte Daten, Projektpraktikum am Kirchhoff Institut für Physik, Universität Heidelberg, 2013.
- [214] B. Herdeanu, Bachelorarbeit am Kirchhoff Institut für Physik, Universität Heidelberg: *Additivunterstützte Synthese und Charakterisierung von nanoskaligem LiCo_xZn_{1-x}PO₄^{tetra}*, 2014.
- [215] L. Schlestein, Bachelorarbeit am Kirchhoff Institut für Physik, Universität Heidelberg: *Gefüllte Kohlenstoffnanoröhren und Li(Co,Zn)PO₄^{tetra} als Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen Batterien*, 2015.
- [216] S. Liao, Z.-P. Chen, X.-Z. Tian, *Synthesis and regulation of LiZnPO₄·H₂O via a solid-state reaction at low-heating temperatures*, Mater. Res. Bull. 44(6), 2009, 1428-1431.
- [217] R. D. Shannon, *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*, Acta Crystallogr. A32, 1976, 751-767.
- [218] W. T. A. Harrison, T. E. Gier, J. M. Nicol, G. D. Stucky, *Tetrahedral Framework Lithium Zinc Phosphate Phases*, J. Solid State Chem. 114, 1995, 249-257.
- [219] T. R. Jensen, P. Norby, P. C. Stein, A. M. T. Bell, *Preparation, Structure Determination and Thermal Transformation of a New Lithium Zinc Phosphate*, J. Solid State Chem. 117, 1995, 39-47.
- [220] X. Bu, T. E. Gier, G. D. Stucky, *A New Polymorph of Lithium Zinc Phosphate with the Cristobalite-Type Framework Topology*, J. Solid State Chem. 138, 1998, 126-130.
- [221] J. M. Osorio-Guillen, B. Holma, R. Ahujaa, B. Johansson, *A theoretical study of olivine LiMPO₄ cathodes*, Solid State Ionics, 167(3-4), 2004, 221-227.
- [222] H. Szymczak, R. Szymczak, M. Baran, J. Fink-Finowicki, B. Krzymanska, P. Aleshkevych, A. Jezierski, *Effect of Chemical Disorder on Geometrically Frustrated Kagome Lattice*, Acta Phys. Pol. A 114, 2008.
- [223] D.-W. Han, Y.-M. Kang, R.-Z. Yin, M.-S. Song, H.-S. Kwon, *Effects of Fe doping on the electrochemical performance of LiCoPO₄/C composites for high power-density cathode materials*, Electrochem. Commun. 11, 2009, 137-140.
- [224] J. L. Allen, T. R. Jow, J. Wolfenstine, *Improved cycle life of Fe-substituted LiCoPO₄*, J. Power Sources 196, 2011, 8656-8661.
- [225] G. Hautier, A. Jain, S. P. Ong, B. Kang, C. Moore, R. Doe, G. Ceder, *Phosphates as Lithium-Ion Battery Cathodes: An Evaluation Based on High-Throughput ab Initio Calculations*, Chem. Mat. 23, 2011, 3495-3508.
- [226] J. Molenda, A. Kulka, A. Milewska, W. Zajac, K. Swierczek, *Structural, Transport and Electrochemical Properties of LiFePO₄ Substituted in Lithium and Iron Sublattices (Al, Zr, W, Mn, Co and Ni)*, Materials 6(5), 2013, 1656-1687.
- [227] M. Köntje, M. Memm, P. Axmann, M. Wohlfahrt-Mehrens, *Substituted transition metal phospho olivines LiMM'PO₄ (M = Mn, M' = Fe, Co, Mg): Optimisation routes for LiMnPO₄*, Prog. Solid State Chem. 42(4), 2014, 106-117.

- [228] K. M. O. Jensen, M. Christensen, H. P. Gunlaugsson, N. Lock, E. D. Bojesen, T. Proffen, B. B. Iversen, *Defects in Hydrothermally Synthesized LiFePO_4 and $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ Cathode Materials*, Chem. Mater. 25, 2013, 2282-2290.
- [229] F. Zhou, K. Kang, T. Maxisch, G. Ceder, D. Morgan, *The electronic structure and band gap of LiFePO_4 and LiMnPO_4* , Solid State Commun. 132(3-4), 2004, 181-186.
- [230] S. P. Ong, V. L. Chevrier, G. Ceder, *Comparison of small polaron migration and phase separation in olivine LiMnPO_4 and LiFePO_4 using hybrid density functional theory*, Phys. Rev. B 83, 2011, 075112.
- [231] M. D. Johannes, K. Hoang, J. L. Allen, K. Gaskell, *Hole polaron formation and migration in olivine phosphate materials*, Phys. Rev. B 85, 2012, 115106.
- [232] J. Li, V. O. Garlea, J. L. Zarestky, D. Vaknin, *Spin-waves in antiferromagnetic single-crystal LiFePO_4* , Phys. Rev. B 73, 2006, 024410.
- [233] Y. Janssen, D. Santhanagopalan, D. Qian, M. Chi, X. Wang, C. Hoffmann, Y. S. Meng, P. G. Khalifah, *Reciprocal Salt Flux Growth of LiFePO_4 Single Crystals with Controlled Defect Concentrations*, Chem. Mater. 25, 2013, 4574-4584.
- [234] D. P. Chen, A. Maljuk, C. T. Lin, *Floating zone growth of lithium iron (II) phosphate single crystals*, J. Cryst. Growth 284, 2005, 86-90.
- [235] N. Wizent, G. Behr, W. Löser, B. Büchner, R. Klingeler, *Challenges in the crystal growth of Li_2CuO_2 and LiMnPO_4* J. Cryst. Growth 318, 2011, 995-999.
- [236] K. Wang, A. Maljuk, C. G. F. Blum, T. Kolb, C. Jähne, C. Neef, H.-J. Grafe, L. Giebeler, H. Wadepohl, H.-P. Meyer, S. Wurmehl, R. Klingeler, *Growth, characterization, and magnetic properties of a $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})\text{PO}_4$ single crystal*, J. Cryst. Growth 386, 2014, 16-21.
- [237] D. Chen, X. Wang, Y. S. Hu, C. T. Lin, S. X. Dou, R. Nigam, *Magnetic anisotropy in doped and undoped LiFePO_4 single crystals*, J. Appl. Phys. 101, 2007, 09N512.
- [238] G. Liang, K. Park, J. Li, R. E. Benson, D. Vaknin, J. T. Markert, M. C. Croft, *Anisotropy in magnetic properties and electronic structure of single-crystal LiFePO_4* , Phys. Rev. B 77, 2008, 064414.
- [239] R. Amin, P. Balaya, J. Maier, *Anisotropy of Electronic and Ionic Transport in LiFePO_4 Single Crystals*, Electrochem. Solid-State Lett. 10(1), 2007, A13-A16.
- [240] R. Amin, J. Maier, P. Balaya, D. P. Chen, C. T. Lin, *Ionic and electronic transport in single crystalline LiFePO_4 grown by optical floating zone technique*, Solid State Ionics 179, 2008, 1683-1687.
- [241] J. Li, W. Yao, S. Martin, D. Vaknin, *Lithium ion conductivity in single crystal LiFePO_4* Solid State Ionics 179, 2008, 2016-2019.
- [242] Z. Yang, H. Wang, X. Min, W. Wang, Z. Fu, S. W. Lee, K. Niihara, *Translucent $\text{Li}-\alpha$ -Sialon Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering*, J. Am. Ceram. Soc. 93(11), 2010, 3549-3551.
- [243] O. V. Yakubovich, M. A. Simonov, N. V. Belov, *The crystal structure of a synthetic triphylite $\text{LiFe}[\text{PO}_4]$* , Sov. Phys. Dokl. 22, 1977, 347.
- [244] F. C. Hawthorne, L. Ungaretti, R. Oberti, *Site populations in minerals; terminology and presentation of results of crystal-structure refinement*, Can. Mineral. 33(4), 1995, 907-911.
- [245] G. R. Gardiner, M. S. Islam, *Anti-Site Defects and Ion Migration in the $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ Mixed-Metal Cathode Material*, Chem. Mater. 22(3), 2010, 1242-1248.
- [246] J. Li, W. Tian, Y. Chen, J. L. Zarestky, J. W. Lynn, D. Vaknin, *Antiferromagnetism in the magnetoelectric effect single crystal LiMnPO_4* Phys. Rev. B 79, 2009, 144410.
- [247] W. Tian, J. Li, H. Li, J. W. Lynn, J. L. Zarestky, D. Vaknin, *Neutron Scattering Studies of LiCoPO_4 & LiMnPO_4* , J. Phys. Conf. Ser. 251(1), 012005.
- [248] A. K. Pollithy, Bachelorarbeit am Kirchhoff Institut für Physik, Universität Heidelberg: *Thermische Ausdehnung und Magnetostriktion von LiFePO_4 und $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$* , 2015.

- [249] R. Toft-Petersen, M. Reehuis, T. B. S. Jensen, N. H. Andersen, J. Li, M. Duc Le, M. Laver, C. Niedermayer, B. Klemke, K. Lefmann, D. Vaknin, *Anomalous magnetic structure and spin dynamics in magnetoelectric LiFePO_4* Phys. Rev. B 92, 2015, 024404.
- [250] S. Loos, D. Gruner, M. Abdel-Hafez, J. Seidel, R. Hüttel, A. U. B. Wolter, K. Bohmhammel, F. Mertens, *Heat capacity (C_P) and entropy of olivine-type LiFePO_4 in the temperature range 2 to 773 K*, J. Chem. Thermodynamics 85, 2015, 77-85.
- [251] S. L. Shang, Y. Wang, Z. G. Mei, X. D. Hui, Z. K. Liu, *Lattice dynamics, thermodynamics, and bonding strength of lithium-ion battery materials LiMPO_4 ($M=\text{Mn, Fe, Co}$ and Ni): a comparative first-principles study*, J. Mater. Chem. 22, 2012, 1142-1149.
- [252] T. Moriya, *Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism*, Phys. Rev. 120(1), 1960, 91-98.
- [253] C. Wang and Jian Hong, *Ionic/Electronic Conducting Characteristics of LiFePO_4 Cathode Materials The Determining Factors for High Rate Performance*, Electrochem. Solid-State Lett. 10(3), 2007, A65-A69.
- [254] J. Wang, X. Sun, *Understanding and recent development of carbon coating on LiFePO_4 cathode materials for lithium-ion batteries*, Energy Environ. Sci. 5, 2012, 5163-5185.
- [255] R. A. Huggins, E. A. S. Nowick, J. J. Burton, *Diffusion in Solids, Recent Developments*, 1975, Academic Press, London.
- [256] D. P. Almond, A. R. West, *Mobile Ion concentrations in solid electrolytes from an analysis of a.c. conductivity*, Solid State Ionics 9-10, 1983, 277-282.
- [257] N. M. Tallan (Ed.), *Electrical Conductivity in Ceramics and Glass*, 1974, Marcel Dekker Inc., New York.
- [258] S. Hunklinger, *Festkörperphysik*, 2007, Oldenbourg Wissenschafts Verlag GmbH München.
- [259] D. P. Almond, A. R. West, *Impedance and Modulus Spectroscopy or "real" dispersive Conductors*, Solid State Ionics 11, 1983, 57-64.
- [260] R. Gerhardt, *Impedance and dielectric spectroscopy revisited: Distinguishing localized relaxation from long-range conductivity*, J. Phys. Chem. Solids 55(12), 1994, 1491-1506.
- [261] N. K. Karan, D. K. Pradhan, R. Thomas, B. Natesan, R. S. Katiyar, *Solid polymer electrolytes based on polyethylene oxide and lithium trifluoro-methane sulfonate ($\text{PEO-LiCF}_3\text{SO}_3$): Ionic conductivity and dielectric relaxation*, Solid State Ionics 179, 2008, 689-696.
- [262] I. M. Hodge, M. D. Ingram, A. R. West, *Impedance and Modulus spectroscopy of polycrystalline solid electrolytes*, J. Electroanal. Chem. 74, 1976, 125-143.
- [263] M. Prabu, S. Selvasekarapandian, A. R. Kulkarni, S. Karthikeyan, G. Hirankumar, C. Sanjeeviraja, *Ionic transport properties of LiCoPO_4 cathode material*, Solid State Sci. 13(9), 2011, 1714-1718.
- [264] S. Adams, *Lithium ion pathways in LiFePO_4 and related olivines*, J. Solid State Electrochem. 14, 2010, 1787-1792.
- [265] J. Yang, J. S. Tse, *Li-Ion Diffusion Mechanisms in LiFePO_4 : An ab initio Molecular Dynamic Study*, J. Phys. Chem. A 115, 2011, 13045-13049.
- [266] S.-Y. Chung, S.-Y. Choi, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, *Atomic-Scale Visualization of Antisite Defects in LiFePO_4* , Phys. Rev. Lett. 100, 2008, 125502.
- [267] R. Amin, C. Lin, J. Maier *Aluminium-doped LiFePO_4 single crystals*, Phys. Chem. Chem. Phys. 10, 2008, 3524-3529.
- [268] D. Lv, J. Bai, P. Zhang, S. Wu, Y. Li, W. Wen, Z. Jiang, J. Mi, Z. Zhu, Y. Yang, *Understanding the High Capacity of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$: In Situ XRD/XANES Study Combined with First-Principles Calculations*, Chem. Mater. 25, 2013, 2014-2020.
- [269] X. Lu, H. Wei, H.-C. Chiu, R. Gauvin, P. Hovington, A. Guerfi, K. Zaghib, G. P. Demopoulos, *Rate-dependent phase transitions in $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cathode nanocrystals*, Nature Sci. Rep. 5, 2015, 8599.

- [270] Z. L. Gong, Y. X. Li, G. N. He, J. Li, Y. Yang, *Nanostructured $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Electrode Material Synthesized through Hydrothermal-Assisted Sol-Gel Process*, *Electrochem. Solid-State Lett.* 11(5), 2008, A60-A63.
- [271] A. R. Armstrong, N. Kuganathan, M. S. Islam, P. G. Bruce, *Structure and Lithium Transport Pathways in $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Cathodes for Lithium Batteries*, *J. Am. Chem. Soc.* 133(33), 2011, 13031-13035.
- [272] S. Nishimura, S. Hayase, R. Kanno, M. Yashima, N. Nakayama, A. Yamada, *Structure of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$* , *J. Am. Chem. Soc.* 130, 2008, 13212-13213.
- [273] A. Boulineau, C. Sirisopanaporn, R. Dominko, A. R. Armstrong, P. G. Bruce, C. Masquelier, *Polymorphism and structural defects in $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$* *Dalton Trans.* 39, 2010, 6310-6316.
- [274] M. E. Arroyo-deDompablo, R. Dominko, J. M. Gallardo-Amores, L. Dupont, G. Mali, H. Ehrenberg, J. Jamnik, E. Mora, *On the Energetic Stability and Electrochemistry of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ Polymorphs*, *Chem. Mater.* 20, 2008, 5574-5584.
- [275] S. Ferrari, D. Capsoni, S. Casino, M. Destro, C. Gerbaldi, M. Bini, *Electrochemistry of orthosilicate-based lithium battery cathodes: a perspective*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 2014, 10353-10366.
- [276] M. Setoguchi, S. Kobayashi, H. Yamaguchi, K. Akatsuka, *Study of synthesis of single crystals of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$* , *Memoirs of the Osaka Kyoiku University* 28, 1979, 27-36.
- [277] C. Sirisopanaporn, A. Boulineau, D. Hanzel, R. Dominko, B. Budic, A. R. Armstrong, P. G. Bruce, C. Masquelier, *Crystal Structure of a New Polymorph of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$* , *Inorg. Chem.* 49, 2010, 7446-7451.
- [278] A. Nyten, A. Abouimrane, M. Armand, T. Gustafsson, J. O. Thomas, *Electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as a new Li-battery cathode material*, *Electrochem. Commun.* 7, 2005, 156-160.
- [279] R. Dominko, M. Bele, M. Gabersk, A. Meden, M. Remskar, J. Jamnik, *Structure and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as potential Li-battery cathode materials*, *Electrochem. Commun.* 8, 2006, 217-222.
- [280] K. Batvinyeu, Masterarbeit am Kirchhoff Institut für Physik, Universität Heidelberg, *Synthese und magnetische Charakterisierung von Li_2MSiO_4 ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$)*, 2015.
- [281] M. Hermanek, R. Zboril, M. Mashlan, L. Machala, O. Schneeweiss, *Thermal behaviour of iron(II) oxalate dihydrate in the atmosphere of its conversion gases*, *J. Mater. Chem.* 16, 2006, 1273-1280.
- [282] V. S. Stubican, R. C. Bradt, *Eutectic solidification in ceramic systems*, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 11, 1981, 267-297.
- [283] D. D. Rowcliffe W. D. Warren, A. G. Elliot, W.S. Rothwell, *The Growth of Oriented Ceramic Eutectics*, *J. Mater. Sci.* 4, 1969, 902-907.
- [284] T. Ohashi, R. Ichikawa, *A New Metastable Phase in Rapidly Solidified Al-Zr Alloys*, *Metall. Trans.* 3(8), 1972, 2300-2302.
- [285] W. K. Jozwiak, E. Kaczmarek, T. P. Maniecki, W. Ignaczak, W. Maniukiewicz, *Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres*, *Appl. Catal. A* 326(1), 2007, 17-27.
- [286] P. Richet, B. O. Mysen, D. Andrault, *Melting and premelting of silicates: Raman spectroscopy and X-ray diffraction of Li_2SiO_3 and Na_2SiO_3* , *Phys. Chem. Miner.* 23(3), 1996, 157-172.
- [287] C. A. Bates, *The collective coordinates for a trigonally distorted tetrahedron*, *J. Phys. C* 1, 1968, 872-876.
- [288] P. Zhang, C. H. Hu, S. Q. Wu, Z. Z. Zhu, Y. Yang, *Structural properties and energetics of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ polymorphs and their delithiated products from first-principles*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 2012, 7346-7351.
- [289] V. V. Politaev, A. A. Petrenko, V. B. Nalbandyan, B. S. Medvedev, E. S. Shvetsova, *Crystal structure, phase relations and electrochemical properties of monoclinic $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$* , *J. Solid State Chem.* 180, 2007, 1045-1050.

- [290] W. C. Hamilton, *Significance Tests on the Crystallographic R-factor*, Acta Cryst. 18, 1965, 502-510.
- [291] B. H. Toby, *R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?*, Powder Diffr. 21(1), 2006, 67-70.
- [292] K. Zaghbi, A. A. Salah, N. Ravet, A. Mauger, F. Gendron, C. M. Julien, *Structural, magnetic and electrochemical properties of lithium iron orthosilicate*, J. Power Sources 160, 2006, 1381-1386.
- [293] M. Bini, S. Ferrari, C. Ferrara, M. C. Mozzati, D. Capsoni, A. J. Pell, G. Pintacuda, P. Canton, P. Mustarelli, *Polymorphism and magnetic properties of Li_2MSiO_4 ($M = Fe, Mn$) cathode materials*, Nature Sci. Rep. 3, 2013, 3452-3459.
- [294] O.V. Yakubovich, V. S. Urusov, *Electron density distribution in lithiophosphatite Li_3PO_4 ; crystallochemical features of orthophosphates with hexagonal close packing*, Crystallogr. Rep. 42(2), 1997, 261-268.
- [295] SAINT, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany 1997-2013.
- [296] I. A. Guzei, G. A. Bikzhanova, L. C. Spencer, T. V. Timofeeva, T. L. Kinnibrugh, C. F. Campana, *Polymorphism and History of 2-Dimethylsufuranylidene-1,3-indanedione (YLID)*, Cryst. Growth Des. 8, 2008, 2411-2418.
- [297] CrysAlisPro, Agilent Technologies UK Ltd., Oxford, UK 2011-2014 and Rigaku Oxford Diffraction, Rigaku Polska Sp.z o.o., Wroclaw, Poland 2015.
- [298] (a) G. M. Sheldrick, SADABS, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany 2004-2014; (b) L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination*, J. Appl. Cryst. 48, 2015, 3-10.
- [299] W. R. Busing, H. A. Levy, *High-speed computation of the absorption correction for single-crystal diffraction measurements*, Acta Cryst. 10, 1957, 180-182.
- [300] SCALE3 ABSPACK, CrysAlisPro, Agilent Technologies UK Ltd., Oxford, UK 2011-2014 and Rigaku Oxford Diffraction, Rigaku Polska Sp.z o.o., Wroclaw, Poland 2015.
- [301] R. H. Blessing, *An empirical correction for absorption anisotropy*, Acta Cryst. A51, 1995, 33-38.
- [302] (a) G. M. Sheldrick, *SHELXL-20xx*, University of Göttingen and Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany 2012-2014; (b) G. M. Sheldrick, *A short history of SHELX*, Acta Cryst. A64, 2008, 112-122; (c) G. M. Sheldrick, *SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination*, Acta Cryst. C71, 2015, 3-8.
- [303] A. C. Larson in: F. R. Ahmed, S. R. Hall, C. P. Huber, *Crystallographic Computing*, 1970, Munksgaard, Copenhagen.
- [304] P. Azavant, A. Lichanot, *X-ray scattering factors of oxygen and sulfur ions: an ab initio Hartree-Fock calculation*, Acta Cryst. A49, 1993, 91-97.
- [305] W. A. Dollase, *Correction of Intensities for Preferred Orientation in Powder Diffractometry: Application of the March Model*, J. Appl. Crystallogr. 19, 1986, 267-272.

