

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Notwendigkeit der Elektromobilität	1
1.2	Grundlagen Lithium-Ionen Batterien	2
1.3	Hintergrund zur Elektrochemie von Batterien	4
1.3.1	Elektrochemische Reaktionen	4
1.3.2	Thermodynamik von Batterien	4
1.4	Eigenschaften der Phospho-Olivine und Lithiumcobaltphosphat	6
1.5	Herausforderungen bei LiCoPO ₄	8
2	Verwendete Methoden	9
2.1	Materialanalysen	9
2.1.1	Röntgendiffraktometrie	9
2.1.2	BET-Messung zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von LiCoPO ₄	9
2.1.3	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	10
2.1.4	Thermische Analysemethode (TGA-MS)	10
2.1.5	Kohlenstoffgehaltanalyse	10
2.1.6	Mößbauer-Spektroskopie	10
2.1.7	Bestimmung des Fluorid-Gehalts	11
2.1.8	Messung der elektrischen Leitfähigkeit	11
2.2	Herstellung der Elektroden	12
2.3	Elektrochemische Charakterisierung	13
2.3.1	Aufbau Swagelokzellen	13
2.3.2	Zyklovoltammetrie	15
2.3.3	Galvanostatische Zyklisierung	15
2.3.4	Potentiostatische Zyklisierung	15
2.3.5	Impedanzspektroskopie	16
2.3.6	Online-Electrochemical-Mass-Spectrometer-Messungen	17
3	Synthese und Charakterisierung von LiCoPO ₄	19
3.1	Synthesemethoden von LiCoPO ₄	19
3.1.1	Festkörper-Synthese	19

3.1.2	Sol-Gel Synthese.....	22
3.1.3	Solvothermalsynthese.....	23
3.1.4	Mikrowellensynthese.....	26
3.1.5	Vergleich der Synthesemethoden.....	28
3.2	Einfluss der Elektrodenherstellung	30
3.3	Herstellung von Elektroden mit hoher Beladung.....	33
4	Elektrolyt und Additive für LiCoPO ₄	37
4.1	LP30 bei hohen Spannungen	38
4.2	Trimethylboroxin als Additiv	42
4.3	Lithiumtetrafluoroborat (LiBF ₄) als Additiv	46
4.4	Siloxane als Additiv	51
4.4.1	Hexamethyldisiloxan	52
4.4.2	Untersuchung der Zersetzung von Trimethylsilanol bei hohen Spannungen ...	63
4.4.3	Dodecamethylpentasiloxan, 1,1,1,3,5,7,7,7-Octamethyl-3,5-bis(trimethylsilyloxy)tetrasiloxane und weitere Siloxane	64
4.5	Tris(trimethylsilyl)borat als Additiv	73
4.6	Zusammenfassung der Ergebnisse der Additiv-Versuche	80
5	Fluorid-Messungen im organischen Elektrolyten.....	83
6	Substitution von Lithium-Kobalt-Phosphat	89
6.1	Eisen-Substitution von Lithium-Kobalt-Phosphat	89
6.1.1	Synthese und Charakterisierung	89
6.1.2	Mößbauer-Effekt an Lithium-Kobalt-Eisen-Phosphat.....	91
6.1.3	Elektrochemische Messungen von Lithium-Kobalt-Eisenphosphat.....	93
6.2	Nickel-Substitution von Lithium-Kobalt-Phosphat.....	109
6.2.1	Synthese und Charakterisierung von Lithium-Kobalt-Nickel-Phosphat.....	109
6.2.2	Elektrochemische Charakterisierung von Lithium-Kobalt-Nickel-Phosphat....	110
6.3	Zusammenfassung der Ergebnisse der Substitution von Kobalt in Lithium-Kobalt-Phosphat durch Eisen und Nickel.....	113
7	Kohlenstoffbeschichtung von Lithium-Kobalt-Phosphat.....	115
7.1	Gasphasenbeschichtung von Lithium-Kobalt-Phosphat mit Kohlenstoff	115
7.2	Beschichtung von Lithium-Kobalt-Phosphat mit 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA).....	119

7.3	Korrosion von Kohlenstoffbeschichtungen bei hohen Spannungen	123
7.4	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Kohlenstoffbeschichtung von LithiumKobalt- Phosphat.....	125
8	Zusammenfassung und Ausblick	127
9	Literaturverzeichnis.....	I
10	Abkürzungsverzeichnis	XVII
11	Symbolverzeichnis	XIX
12	Tabellenverzeichnis	XXI
13	Abbildungsverzeichnis.....	XXIII
14	Liste der Publikationen.....	XXXV
15	Anhang.....	XXXVII
15.1	Zyklusstabilität bei Zyklisierung mit 5.2 V oder 5.3 V	XXXVII
15.2	Zyklisierung von LiCoPO_4 in Knopfzellen	XXXVIII
15.3	Zyklisierung von LiCoPO_4 mit FEC als Additiv	XXXIX
15.4	Zyklovoltammetrie Messungen von Reinstaluminium mit LiBF_4 -Additiv.....	XL
15.5	Zyklovoltammetrie Messungen von 5 % DMPS und 11135 in LP30.....	XLI
15.6	m/z-Signale für Siloxan-Additive und Fluoromethylsilane	XLIII
15.7	Signale für H_2O der OEMS-Messung von TMSOH	XLV
15.8	MS-Hintergrundsignale der getesteten Additive	XLVI
16	Danke.....	XLIX
17	Lebenslauf	LI