

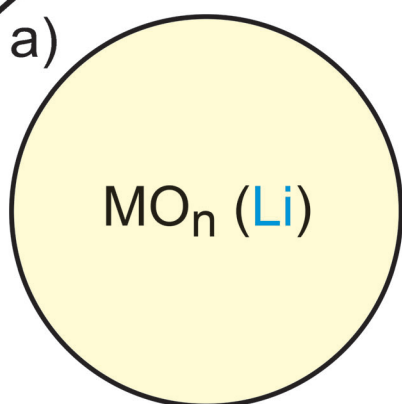
Thermodynamik der elektrochemischen Lithium-speicherung

Joachim Maier*

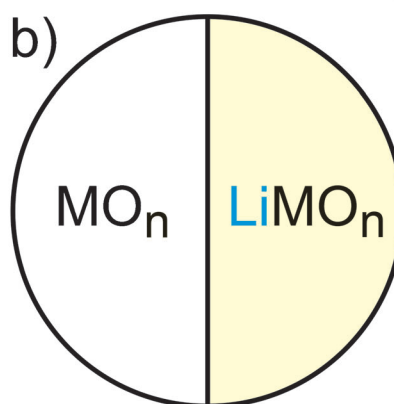
Stichwörter:

Defektchemie · Lithiumbatterien ·
Nanotechnologie · Speicherung ·
Thermodynamik

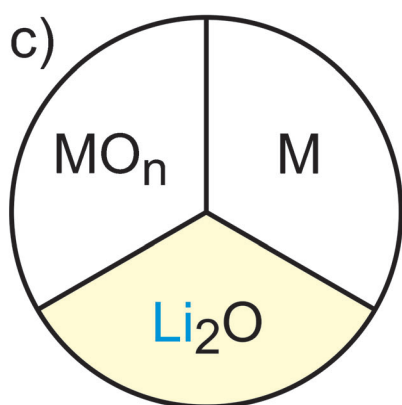
Professor John B. Goodenough
zum 90. Geburtstag gewidmet



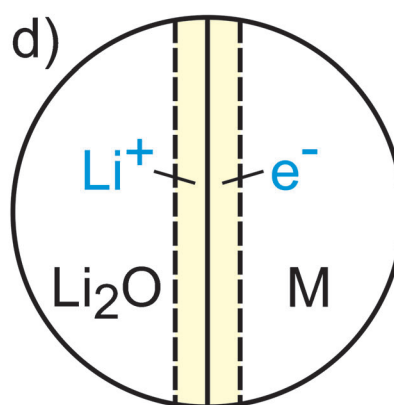
Ein-Phasen-Speicherung



Phasentransformation



Zersetzung



Grenzflächen-
speicherung

Die Thermodynamik der elektrochemischen Lithiumspeicherung wird explizit unter dem Aspekt betrachtet, dass es die Punktdefekte sind, die Speicherung ermöglichen. Während Li-Defekte beweglich sind, müssen die meisten der anderen Punktdefekte angesichts der im Vergleich zum Schmelzpunkt der Elektrodenmaterialien niedrigen Prozesstemperatur als eingefroren betrachtet werden. Die Betrachtungsebene der Defektchemie ist für das Verständnis der Lade-/Entladekurven im Gleichgewicht essentiell. Auf dieser Grundlage können Einphasen- und Mehrphasenspeichermechanismen bezüglich theoretischer Speicherkapazität und Spannung diskutiert werden. Von außerordentlichem Interesse auf dem Gebiet der Lithiumbatterien sind metastabile Materialien, vor allem nanokristalliner und amorpher Natur. Die Thermodynamik in Bezug auf Speicherung und Spannung, auch an Grenzflächen, verdient dementsprechend eine spezielle Behandlung. Außerdem wird der Zusammenhang zwischen reversibler Zellspannung und Lithiumgehalt für den neuartigen „Job-Sharing“-Mechanismus abgeleitet. Für die klassischen Arten der Speicherung werden thermodynamische Unterschiede zwischen Kathoden und Anoden herausgearbeitet. Dies geschieht mit speziellem Fokus auf der Suche nach neuen Materialien. Da sich dieser Aufsatz auf den Gleichgewichtszustand konzentriert, werden Phänomene unter Stromleitung nur am Rande diskutiert.

1. Einleitung

Es sind im Wesentlichen drei Gründe, weswegen Lithiumbasierte Batterien im Brennpunkt der aktuellen wissenschaftlichen Diskussion stehen:

- 1) Der Bedarf an hoch reversiblen Hochleistungsbatterien für eine moderne Gesellschaft. Es genügt dabei, zwei Anwendungen anzusprechen: a) Batterien für Elektromobilität und b) Batterien für die Speicherung von Strom, der aus nachhaltigen Energiequellen stammt, hauptsächlich aus Sonnen- oder Windenergie.^[1–4]
- 2) Die Vorteile, die sich aus der Stellung des Lithiums im Periodensystem der Elemente ergeben. Dies sind dessen geringe Größe und hohe Elektropositivität mit dem sich daraus ergebenden Potential einer hohen Spannung, eines geringen Gewichts, guter Speicherbarkeit, eines schnellen Transports und somit einer hohen Energie- und Leistungsdichte.
- 3) Der Fortschritt in den Materialwissenschaften vor allem in der Nanotechnologie. Diese hat geeignete Elektrodenmaterialien hervorgebracht, die durch höchst effiziente Morphologien und Architekturen charakterisiert sind.^[3,5]

Dieser Aufsatz behandelt die Thermodynamik der Lithiumspeicherung und konzentriert sich auf die Gleichgewichtssituation (streng genommen „Thermostatik“). Somit steht die Beschreibung der theoretischen Speicherkapazität und der reversiblen Zellspannung im Vordergrund. Da Fragestellungen hinsichtlich praktischer Kapazität und Spannung von der spezifischen Kinetik stark beeinflusst, wenn nicht

sogar dominiert werden, werden diese nur am Rande in einem der Abschnitte aufgegriffen.

Warum also ein solcher Beitrag über Lithiumspeicherung, da doch allgemeine thermodynamische Aspekte unabhängig von chemischen Details sein sollten? Zunächst einmal sind die zahlreichen Aspekte anzuführen, die im Kontext von Lithium-basierten Batterien von spezifischer Wichtigkeit sind, wenn nicht sogar in diesem Zusammenhang eigens entwickelt wurden, wie z. B. die Speicherung in metastabilen Zuständen und insbesondere in nanostrukturierten Materialien.^[6] Diese verdienen eine spezielle Beachtung. (So wird hier die thermodynamische Behandlung der Speicherung an Grenzflächen zum ersten Mal beschrieben, siehe Abschnitt 6.) Darüber hinaus wurde bisher sogar im Falle der Behandlung konventioneller Speichermechanismen die Formulierung im Lichte der relevanten Ladungsträger in Festkörpern, d. h. der Punktdefekte, nur in sehr seltenen Fällen im Zusammenhang mit Batterien ausgeführt. Dabei ist dieses Vorgehen jedoch Stand der Technik in der Hochtemperaturchemie.^[7–10] Dies ist recht überraschend, da ein vollständiges atomistisches Ver-

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	5101
2. Elektrische Nutzung des chemischen Potentials in einer Batterie	5102
3. Speicherung in Form fester Lösung und Defektchemie	5104
4. Li-Speicherung in Zweiphasensystemen	5110
5. Exkurs: Thermodynamische Aspekte nanokristalliner und amorpher Materialien	5112
6. Speicherung an Grenzflächen und Job-Sharing	5115
7. Anmerkungen in Bezug auf Nicht-Gleichgewichte: die Bedeutung von Punktdefektchemie und Morphologie	5118
8. Defektchemie und die Suche nach neuen Materialien	5120

[*] Prof. J. Maier
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)
E-Mail: s.weiglein@fkf.mpg.de

ständnis sowie eine angemessene physikalisch-chemische Behandlung nur auf dieser Beschreibungsebene möglich ist. Zusätzlich zur Situation bei hohen Temperaturen müssen typische Begleiterscheinungen niedriger Temperaturen wie extensive Assoziation von Ladungsträgern und Relevanz von eingefrorenen Zuständen in Betracht gezogen werden.

Abgesehen davon ist ein solcher Aufsatz gerade wegen der Heterogenität der Forschungsgemeinschaft im Batteriebereich notwendig und aktuell. Spezialisten eines bestimmten Gebiets, die den einen oder anderen Abschnitt möglicherweise langweilig finden mögen, dürften andere wiederum aufschlussreich finden.

Es müssen drei Arten der Speicherung unterschieden werden (siehe Abbildung 1):

- a) Speicherung im Volumen, die auf *Auflösung* des Lithiums basiert (Abbildung 1a). Wenn dies eher durch Besetzung von Zwischengitter- oder Leerstellen (Addition) als durch Substitution auftritt, wird dies üblicherweise als Insertion (oder wenn sich diese Zwischengitterplätze zwischen definierten Schichten befinden, als Interkalation) bezeichnet. In dieser Art der Speicherung bleibt die Phase konstant (Einphasen-Speicherung), sodass sich nur eine Va-

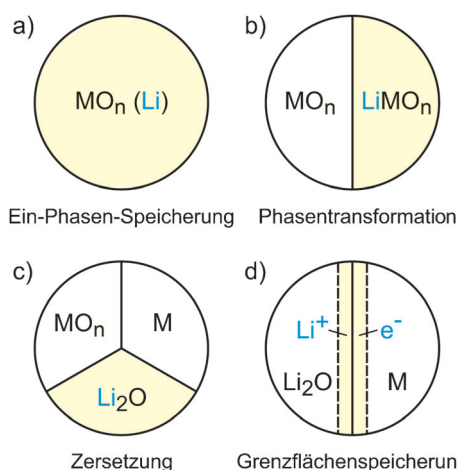


Abbildung 1. Die Speichermechanismen, wie im Text diskutiert.



Joachim Maier studierte Chemie an der Universität des Saarlandes, promovierte dort 1982 und schloss seine Habilitation an der Universität Tübingen 1988 ab. Er lehrte oder lehrt noch in Tübingen, am MIT als externes Fakultätsmitglied, an der Universität Graz als Gastprofessor und an der Universität Stuttgart als Honorarprofessor. Als Direktor der Abteilung für Physikalische Festkörperchemie (seit 1991) des Max-Planck-Instituts für Festkörperforschung und Mitglied verschiedener Akademien liegen seine Hauptinteressen im konzeptionellen Verständnis chemischer und elektrochemischer Phänomene in und an Festkörpern wie auch in ihrer gezielten Nutzung in materialwissenschaftlichen Anwendungen.

- riation in der Chemie der Punktdefekte vollzieht (Speicherung in TiS_2 oder LiCoO_2 sind hierfür Beispiele).^[11,12]
- b) Speicherung, die mit *Phasenänderungen* einhergeht. Hier werden die chemischen Eigenschaften der perfekten Struktur verändert, während die Defektchemie invariant ist. Wenn auch die koexistierenden Phasen extreme nichtstöchiometrische Zusammensetzungen aufweisen und aufrechterhalten, ist die Defektchemie nichtsdestoweniger relevant. Was die Kinetik anbetrifft, ist es sinnvoll, in Abhängigkeit von der Komplexität der Zusammensetzungstrajektorie im Phasendiagramm (Abbildung 1b,c) zwischen Phasentransformations- (z.B. $\text{FePO}_4/\text{LiFePO}_4$)^[13] und Zersetzungsreaktionen (z.B. LiCoO_2 , das sich bei übermäßiger Lithiierung in Co und Li_2O umwandelt)^[14–19] zu unterscheiden. Letztere wird auch als (echte) Konversionsreaktion bezeichnet.
- c) Lithium kann auch an höherdimensionalen Defekten gespeichert werden, insbesondere an *Grenzflächen*. Dies kann an der speziellen Struktur des Grenzflächenkerns liegen. Eine Speicherung kann aber sogar im Fall eines ideal abrupten Zweiphasenkontakts auftreten („job-sharing“-Mechanismus),^[20–22] wie in Abbildung 1d gezeigt. Beispiele hierfür sind Nanokomposite von Metallen (z.B. Ru) und Lithiumoxid. Dieser letztgenannte Mechanismus ist – wie der Mechanismus der Konversionsreaktion – auf Nanostrukturierung angewiesen. (Aber auch in den klassischen Fällen der Ein-Phasen- oder Zwei-Phasen-Speicherung sind Nanopartikel vorteilhaft wenn immer der Volumentransport innerhalb des Festkörpers langsam ist.) An dieser Stelle ist auch die Lithiumspeicherung durch eingefrorene eindimensionale oder sogar nulldimensionale Defekte zu nennen. Beispiele sind die Lithiumspeicherung in Versetzungskernen plastischer Materialien oder in C-Leerstellen von Kohlenstoff.^[23]

2. Elektrische Nutzung des chemischen Potentials in einer Batterie

Der Vergleich einer Batterie mit einem Pumpspeicherkraftwerk ist lehrreich. In letzterem wird Wasser von einem niedrigeren auf ein höheres Niveau gepumpt, wann immer Energie gespeichert werden muss. Die Energie kann freigesetzt werden, indem man das Wasser vom höheren zum niedrigeren Niveau fließen und dabei Arbeit verrichten lässt (Abbildung 2 a).

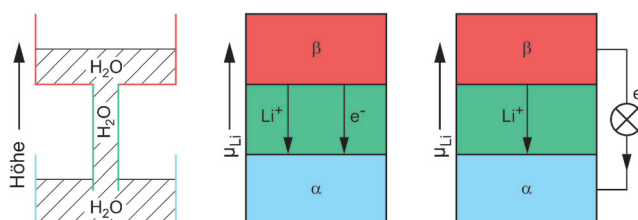


Abbildung 2. Das Prinzip eines Pumpspeicherkraftwerks (links) verglichen mit dem Prinzip einer Li-Batterie (rechts). Mitte: Wäre die grüne Phase ein Gemischtleiter anstelle eines Elektrolyten, würde eine irreversible Reaktion ablaufen und nur Wärme erzeugt werden.

In einer (Lithium-)Batterie haben wir es nicht mit dem Gravitationspotential,^[24] sondern mit dem chemischen Potential (von Lithium μ_{Li}) zu tun. Hierbei nutzt man die chemisch gespeicherte Energie, die bei gleicher Masse viel größer ist als im vorigen Beispiel.^[25] Während des Ladevorgangs „pumpen“ wir die neutrale Komponente – Lithium – von einer Phase α (der Positivelektrode)^[26] zu einer Phase β , in der Li weniger beliebt ist (der Negativelektrode).^[26] In anderen Worten: Wir pumpen Li von einem Niveau niedrigeren chemischen Potentials zu einem Niveau höheren chemischen Potentials. Es ist zu beachten, dass das chemische Potential gemäß seiner Definition ($\mu_{\text{Li}} = \partial G / \partial n_{\text{Li}}$, wobei Druck, Temperatur und Stoffmenge der anderen Komponenten konstant bleiben, G : Gibbs-Energie) ein Maß dafür ist, wie unbeliebt eine Komponente in einer gegebenen Phase ist.

Die Nutzung der chemischen Potentialdifferenzen anstelle der Differenzen im Gravitationspotenzial, wodurch man es mit erheblich größeren Energiedichten zu tun hat, ist nicht der einzige konzeptuelle Unterschied. Ein neutraler Lithiumtransport von der Seite hohen Potentials zu der Seite niedrigen Potentials würde nur Wärme erzeugen (entsprechend der normalerweise deutlich negativen Reaktionsenthalpie $\Delta_{\text{R}}H$), deren Umwandlung in elektrische Energie durch den Carnotschen Wirkungsgrad limitiert wäre.

In einer Batterie wird der Trick angewandt, den Lithiumfluss in einen internen Li^+ - und einen externen e^- -Fluss aufzuspalten, was durch Einbringen eines Li^+ -leitenden Elektrolyten zwischen beide Reservoirs (Elektroden) ermöglicht wird, wie in Abbildung 2 gezeigt. Die Elektronen im äußeren Stromkreis können direkt elektrische Arbeit verrichten. Dies erlaubt eine sehr elegante und reversible Umwandlung chemischer in elektrische Energie und umgekehrt. Da jetzt die gesamte Triebkraft in Form von Freier Reaktionsenthalpie, $\Delta_{\text{R}}G$, in elektrische Energie umgewandelt wird, ist darüber hinaus der theoretische Wirkungsgrad gegeben durch $\Delta_{\text{R}}G / \Delta_{\text{R}}H = 1 + T \Delta_{\text{R}}S / |\Delta_{\text{R}}H|$ und kann prinzipiell 100 % überschreiten (wenn $\Delta_{\text{R}}S > 0$; die Umgebung kühlt sich dann entsprechend ab); normalerweise liegt er bei etwa 100 %, da die Reaktionsentropie $\Delta_{\text{R}}S$ klein ist. Wenn man den äußeren Stromkreis unterbricht, baut sich eine reversible Zellspannung auf, die $-\Delta_{\text{R}}G / z_{\text{R}}F$ (F : Faraday-Konstante) beträgt. (Hierbei wird, wie üblich, stillschweigend vorausgesetzt, dass sich Reaktionsgrößen, im Gegensatz zu G weiter oben, auf molare Einheiten beziehen.) Die Annahme dabei ist das Fehlen jeglicher interner dissipativer Prozesse wie lokale Korrosion oder elektrochemischer Kurzschluss, der durch nicht-vernachlässigbaren Elektronentransport im Elektrolyten ermöglicht wird. Die Zahl der transferierten Elektronen in der Reaktion, d.h. z_{R} , beträgt 1, wenn wir die Reaktion in der allgemeinen Form



aufschreiben. Diese Gesamtreaktion ist nicht im globalen chemischen Gleichgewicht, befindet sich jedoch unter reversiblen Bedingungen einer offenen elektrochemischen Zelle in einem erzwungenen Gleichgewichtszustand („elektrochemisches Gleichgewicht“). Grundlegende Betrachtungen der Elektrostatik besagen, dass die Spannung (multipliziert mit

der Faraday-Konstante) gleich der Differenz in den Fermi-Potentialen (elektrochemische Potentiale der Elektronen, $\tilde{\mu}_{\text{e}^-}$) der endständigen Kupferleitungen ist.^[27]

An den Elektroden erfordert das lokale chemische Gleichgewicht zwischen Li und Li^+, e^-



die Bedingung

$$\tilde{\mu}_{\text{Li}^+} + \tilde{\mu}_{\text{e}^-} = \mu_{\text{Li}}. \quad (3)$$

Im Fall der Elektronen kennzeichnet $\tilde{\mu}$ das elektrochemische Potential, also das chemische Potential ergänzt durch den elektrischen Potentialterm $zF\Delta\phi$ (für eine neutrale Komponente wie Li ist $z = 0$ und damit $\tilde{\mu} = \mu$). Da der Elektrolyt Li^+ und nicht e^- leitet, existieren keine Gradienten in $\tilde{\mu}_{\text{Li}^+}$.^[28] Wenn wir die Situation an den zwei Elektroden miteinander vergleichen, dann gilt $\Delta\tilde{\mu}_{\text{e}^-} = \Delta\mu_{\text{Li}}$ und damit

$$-EF = \tilde{\mu}_{\text{e}^-}(\alpha) - \tilde{\mu}_{\text{e}^-}(\beta) = \mu_{\text{Li}}(\alpha) - \mu_{\text{Li}}(\beta) \quad (4)$$

was erneut zum Ausdruck bringt, dass es die Differenz im chemischen Potential von Li ist, die genutzt wird. Wenn man Konfusion bei der Unterscheidung zwischen elektrochemischem und chemischem Gleichgewicht vermeiden möchte, schreibt man besser die Zellreaktion Gleichung (1) als



auf die jetzt die Gleichgewichtsbedingungen (Balance der elektrochemischen Potentiale) sicher angewandt werden können.^[10,29] Gleichung (5) drückt die Tatsache aus, dass eine elektrochemische Zelle im Gleichgewicht durch ein lokales Elektrodengleichgewicht charakterisiert ist, es auf globaler Ebene jedoch nur die Ionen und nicht die Elektronen sind, die unter Bedingungen des offenen Stromkreises miteinander im Gleichgewicht stehen.

Im Folgenden ist es nützlich, sich auf reversible Spannungen E gegenüber metallischem Lithium als Negativelektrode zu beziehen, d.h., wir setzen die Phase β mit Li(s) gleich. Somit ist

$$\begin{aligned} EF &= -(\mu_{\text{Li}}(\alpha) - \mu_{\text{Li}}^{\circ}(\text{Li})) \\ &= -\mu_{\text{Li}}^{\circ}(\alpha) - RT \ln a_{\text{Li}}(\alpha) + \mu_{\text{Li}}^{\circ}(\text{Li}) \\ &= -RT \ln a_{\text{Li}}(\alpha) - (\mu_{\text{Li}}^{\circ}(\alpha) - \mu_{\text{Li}}^{\circ}). \end{aligned} \quad (6)$$

Wie üblich haben wir μ in ein Standardpotential μ° und einen konzentrationsabhängigen (c) Term aufgespalten, in dem $a(c)$ die Aktivität bezeichnet; das Standardpotential in unserer Referenzelektrode Li(s) wird durch $\mu_{\text{Li}}^{\circ} \equiv \mu_{\text{Li}}^{\circ}(\text{Li}) (= \mu_{\text{Li}}(\text{Li}))$ abgekürzt. Gemäß Gleichung (6) ist E durch $\ln a$ bestimmt, enthält jedoch auch die Freie Energie des virtuellen Transfers eines Mols Li vom Metall zur Phase α bei $a = 1$.

All die verschiedenen Arten der Speicherung, die oben angesprochen wurden, können in einem Material wie RuO_2 beobachtet werden.^[16,30,31] Zunächst wird angenommen, dass sich die RuO_2 -Einheit (X) unter experimentellen Bedingun-

gen wie eine invariante Komponente verhält, d.h., wir ignorieren Variationen des Ru/O-Verhältnisses. Diese Idealisierung – die eine typische Näherung bei Raumtemperatur darstellt – erlaubt es, Li_xRuO_2 als pseudo-binär (Li_xX) aufzufassen. Die experimentelle Entlade-/Ladekurve in Abbildung 3 stellt nicht genau, sondern nur annähernd den

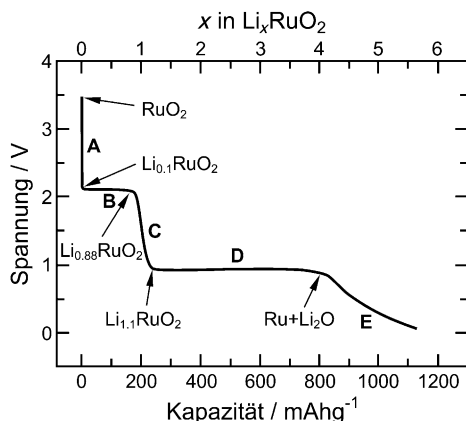


Abbildung 3. Das Entladeprofil von RuO_2 , das alle relevanten Speicherarten aufweist: A,C) Einphasenspeicherung, B) Zweiphasenspeicherung, D) Zersetzung und E) Grenzflächenspeicherung. Wiedergabe aus Lit. [17] mit Genehmigung von Wiley.

stromlosen Zustand dar. Diese Kurve wird erhalten, wenn Li dem System zugefügt wird, während die Menge an X konstant gehalten wird. Ohne Rücksicht auf die Komplexität der möglichen Prozesse gilt, dass die EMK (Li-Potential) bei Li-Addition in Richtung null (in Richtung μ_{Li}°) verringert (erhöht) wird. Dies ergibt sich aus dem thermodynamischen Stabilitätskriterium $\partial\mu_{\text{Li}}/\partial n_{\text{Li}} > 0$.^[32]

Ausgehend von RuO_2 löst die Phase Li bis circa $\xi = 0.1$. Während dieses Prozesses erhöht sich das chemische Potential von Li kontinuierlich, bis die LiRuO_2 -Phase gebildet ist. Während des Einphasenprozesses (vgl. $\text{Li}_{1+\delta}\text{RuO}_2$) ist es δ , die Abweichung ξ von der Ordnungskonzentration oder „Dalton-Zusammensetzung“ (vgl. Li_1RuO_2), genauso wie μ_{Li} , das Lithiumpotential (und damit auch a_{Li} , die Li-Aktivität), die jeweils entscheidend für Kapazität und Spannung sind. Es wird weiter unten hervorgehoben, wie diese Größen für eine gegebene Phase untereinander mittels Punktdefektchemie verbunden sind.

Wenn die Li-Löslichkeit überschritten wird, koexistieren die Phasen RuO_2 und LiRuO_2 mit ihren Gleichgewichtszusammensetzungen $\text{Li}_{0.1}\text{RuO}_2$ und $\text{Li}_{0.9}\text{RuO}_2$. Während dieses Prozesses werden nicht die Zusammensetzungen in den Phasen, sondern lediglich die Anteile dieser Phasen variieren, bis das gesamte RuO_2 in LiRuO_2 umgewandelt ist. In dieser Periode bleibt μ_{Li} und damit die Spannung invariant. Im Gegensatz zu den konstanten Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen verändert sich die Gesamtzusammensetzung „ Li_xRuO_2 “. Natürlich definiert der Gesamtwert von ξ die Kapazität.

Im Anschluss daran wird weiteres Li von der LiRuO_2 -Phase aufgenommen (bis zu $\text{Li}_{1.1}\text{RuO}_2$), bis sich ein neues

Phasengleichgewicht ausgebildet hat. Im Gegensatz zur Umwandlung von RuO_2 zu LiRuO_2 , die einer geraden Linie im Li-Ru-O-Phasendiagramm folgt, gabelt sich die Trajektorie, und LiRuO_2 zersetzt sich in Ru und Li_2O . Hierbei müssen wir uns im Klaren sein, dass wir eine ternäre Mischung behandeln. (Die geringen Beweglichkeiten von Ru und O drücken sich in der Nano- und Subnanostruktur des Ru/ Li_2O -Gemisches, das sich bei der Zersetzung bildet, aus.) Im invarianten Bereich koexistieren $\text{Li}_{1.1}\text{RuO}_2$, Ru und Li_2O . (Der umgekehrte Prozess ist kinetisch deutlich anspruchsvoller, aber ebenso möglich, wenn die Partikel sehr klein und die Transportkoeffizienten nicht zu klein sind.^[16] Solch eine Reversibilität der Zersetzungsreaktion wurde tatsächlich für RuO_2 bestätigt.)^[17] Der einzige Volumenprozess, der vor der Abscheidung von metallischem Li stattfindet, ist eine Legierungsbildung (ein weiterer einphasiger Prozess), der im Fall von Ru vernachlässigbar ist.

Dank des großen Anteils an Grenzfläche, die in der oben genannten Phasemischung realisiert ist, wird eine sehr interessante Art der Speicherung offensichtlich, bei der Li heterogen an den Ru/ Li_2O -Kontakten gespeichert wird, nämlich durch Unterbringung des Li^+ auf der Li_2O -Seite und e^- auf der Ru-Seite des Kontakts.^[17,20–22] Aufgrund der Heterogenität ist das thermodynamische Verhalten recht verschieden von den üblichen Speichermodi. Wiederum bestimmt das Li-Potential die reversible Zellspannung E und die gesamte Zusammensetzung die Kapazität; im Gegensatz zu μ_{Li} ist der Li-Gehalt in diesem heterogenen Problem jedoch eine kompositäre Funktion.^[22] Wenn alle Möglichkeiten, Li (verglichen mit dem reinen Li-Metall) zu stabilisieren, ausgeschöpft sind, vollzieht sich die Abscheidung metallischen Lithiums. Es ist zu beachten, dass für sehr dünne Schichten μ_{Li} kleiner als das Lithium-Potential (μ_{Li}°) des reinen Lithium sein kann, das als Gegenelektrode dient. Diese Unterpotentialabscheidung kann natürlich als Spezialfall der Grenzflächenspeicherung angesehen werden. Im Folgenden besprechen wir Schritt für Schritt die relevanten Speicherarten in unserer Zelle, bei offenem Stromkreis mit elementarem Li als Negativelektrode.

3. Speicherung in Form fester Lösung und Defektchemie

Im Gegensatz zu Gleichung (1) (aber wie bei Gleichung (2)) betrachten wir nun die lokale Gleichgewichtssituation in der Arbeitselektrode. Der Einbau von Li in das Volumen der Phase α kann geschrieben werden als



was im chemischen Gleichgewicht

$$\mu_{\text{Li}} = \mu_{\text{Li}}(\alpha) \quad (8)$$

erfordert oder bezüglich der Aktivitäten (Ebene des Massenwirkungsgesetzes; $\mu_{\text{Li}} \equiv \text{const} + RT \ln a_{\text{Li}}$)

$$a_{\text{Li}} \propto a_{\text{Li}}(\alpha). \quad (9)$$

In den Gleichung (8) und (9) steht μ_{Li} für das chemische Potential (und a_{Li} für die Aktivität) der Arbeitselektroden-seite und kann mit dem Li-Potential der mit ihr im Gleichgewicht stehenden virtuellen lokalen Gasatmosphäre identifiziert werden (unterscheidet sich um EF vom Li-Potential an der Gegenelektrode).^[33]

Mit der Kenntnis, dass in einem ionischen Material Li zumindest teilweise in Li^+ und e^- dissoziiert ist



schreiben wir

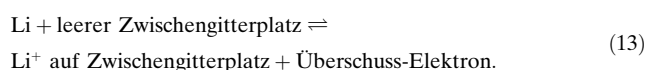
$$\mu_{\text{Li}} = \mu_{\text{Li}}(\alpha) = \mu_{\text{Li}^+}(\alpha) + \mu_{\text{e}^-}(\alpha) \quad (11)$$

oder

$$a_{\text{Li}} \propto a_{\text{Li}}(\alpha) = a_{\text{Li}^+}(\alpha) \cdot a_{\text{e}^-}(\alpha) \quad (12)$$

wobei $\mu_{\text{Li}} - \mu_{\text{Li}}^\circ$ die EMK bestimmt.

Sehr viel detailliertere Informationen können auf der Ebene der Punktdefekte gewonnen werden. Zwei mechanistische Arten des Einbaus von Li in den Festkörper sind zu unterscheiden.^[33–36] Die erste ist das Einbringen von Li^+ auf einen Zwischengitterplatz gemäß



In der Notation nach Kröger-Vink, die relative Ladungen (Punkt, Kreuz und Strich stehen für die relativen Ladung +1, 0 und –1) verwendet, schreibt sich dies als (V: Leerstelle, i: Zwischengitterstelle)



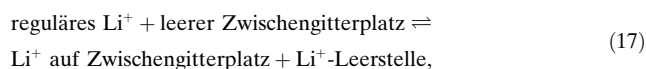
Alternativ kann Li^+ eine Leerstelle besetzen gemäß



oder, nach Kröger-Vink-Notation



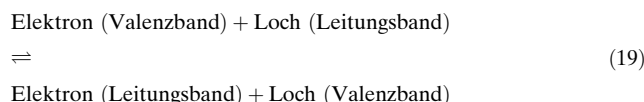
Eine der beiden Gleichungen wird überflüssig, wenn wir das ionische Fehlordnungsgleichgewicht (Frenkel) in Erwägung ziehen:



d. h.



In ähnlicher Weise müssen wir nicht alle Gleichungen neu mit Elektronenlöchern anstelle von Überschusselektronen (Leitungselektronen) formulieren. Es genügt, zu unserer Liste das elektronische Fehlordnungsgleichgewicht



oder in Kröger-Vink-Notation



hinzuzufügen.

Der große thermodynamische Vorteil, den Zustand in der Modellverbindung „LiX“ (die präziser $\text{Li}_{1+\delta}\text{X} \equiv \text{Li}_{1+\delta}\text{X}$ mit $\delta \ll 1$ gelesen wird) in Form von Punktdefekten zu formulieren, ist, dass nun ideale Massenwirkungsgesetze gute Näherungen sind, da Defekte (im Gegensatz zu Komponenten) in ziemlich verdünnter Form auftreten (deshalb ist $a \simeq c$).

Nicht-Idealitäten (die wir hier zumeist ignorieren) können durch die Einführung von Aktivitätskoeffizienten korrigiert werden.^[37–39] Weiterhin erlaubt die Unterscheidung zwischen überschüssigen und fehlenden Partikeln eine detaillierte Berechnung von $\delta(E)$, d. h. der theoretischen Lade-/Entladekurve. Unter Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten ist der folgende Satz an Massenwirkungsgesetzen bis hierhin ausreichend.^[40]

$$K_{\text{Li}} = [\text{Li}_i^\bullet][\text{e}']a_{\text{Li}}^{-1} \quad (21)$$

$$K_{\text{F}} = [\text{Li}_i^\bullet][\text{V}'_{\text{Li}}] \quad (22)$$

$$K_{\text{B}} = [\text{e}'][\text{h}']. \quad (23)$$

Diese Massenwirkungsgleichungen folgen aus den Gleichungen (14), (18) und (20) durch Anwendung des Gleichgewichts der Bilanz der chemischen Potentiale

$$\mu_{\text{Li}} = \mu_i + \mu_n = -\mu_{\text{V}} + \mu_n = -\mu_{\text{V}} - \mu_{\text{p}}. \quad (24)$$

Wenn dies mit der Elektroneutralitätsbedingung verknüpft wird, können die Defektkonzentrationen und auch δ als Funktion der Li-Aktivität und damit der Zellspannung [Gl. (6)] berechnet werden.

Die Elektroneutralitätsbedingung ist gegeben durch

$$C + [\text{Li}_i^\bullet] + [\text{h}'] = [\text{V}'_{\text{Li}}] + [\text{e}'], \quad (25)$$

wobei C für die effektive Konzentration geladener Verunreinigungen (Dotieratome) steht. C ist positiv, wenn wir uns auf höhervalente Kationen wie z. B. Mg^{2+} auf Li^+ -Positionen, d. h. $\text{Mg}_{\text{Li}}^\bullet$, beziehen. C ist hingegen negativ, wenn wir uns auf höhervalente Anionen wie etwa Z^{2-} auf einer X'-Stelle, d. h. Z'_{X} , beziehen; ein Beispiel hierfür ist O^{2-} , das F^- ersetzt. Zusätzlich beinhaltet C auch die Konzentration eingefrorener geladener natürlicher Punktdefekte. Als Beispiel für letztere sind Leerstellen von Eisen in LiFePO_4 , Anti-Site-Defekte wie $\text{Fe}_{\text{Li}}^\bullet$ innerhalb dieser Struktur oder Sauerstoffleerstellen in TiO_2 , die als immobil bei Raumtemperatur betrachtet werden, zu nennen. Das Auftreten von eingefrorenen nativen Defekten ist ein charakteristisches Merkmal der Defektchemie bei Raumtemperatur. Der Leser, welcher an der Verbindung zwischen den eingefrorenen Konzentrationen bei

Betriebstemperatur und den variablen Konzentrationen im Temperaturbereich der Herstellung interessiert ist, wird auf die Literatur verwiesen.^[41, 42] Ein zweites charakteristisches Merkmal der Defektchemie bei Raumtemperatur ist die verstärkte Tendenz der Assoziation entgegengesetzt geladener Defekte,^[33] wie etwa durch native Wechselwirkungen



oder der Assoziatbildung mit Verunreinigungen, z. B.



(Elastische Wechselwirkung kann sogar zur Assoziation zwischen gleichförmig geladenen Defekten führen. Cooper-Paare sind die prominentesten Beispiele einer „anti-Coulomb“-Assoziation).

Assoziationsreaktionen zu berücksichtigen bedeutet, unserer Liste weitere Massenwirkungsgesetze hinzuzufügen [Gl. (21)]. Neutrale Assoziatspezies erscheinen nicht in der Elektroneutralitätsbedingung. In einem solchen Fall ist C in Gleichung (25) nicht länger konstant, weswegen Massenbilanzen explizit berücksichtigt werden müssen. Solche Lösungen sind Stand der Technik in der Defektchemie, und der interessierte Leser findet in Lit. [7,8,10,43,44] eine große Zahl von Beispielen.

Die Abbildungen 4, 5, 7 und 8 zeigen, wie Defektkonzentrationen von der Lithiumaktivität abhängen, wenn der Einfachheit halber Assoziationsreaktionen vernachlässigt wurden. Diese Lösungen gründen auf den sogenannten Brouwer-Bedingungen,^[45] was bedeutet, dass in den verschiedenen Bereichen nur zwei Hauptträger entgegenge-

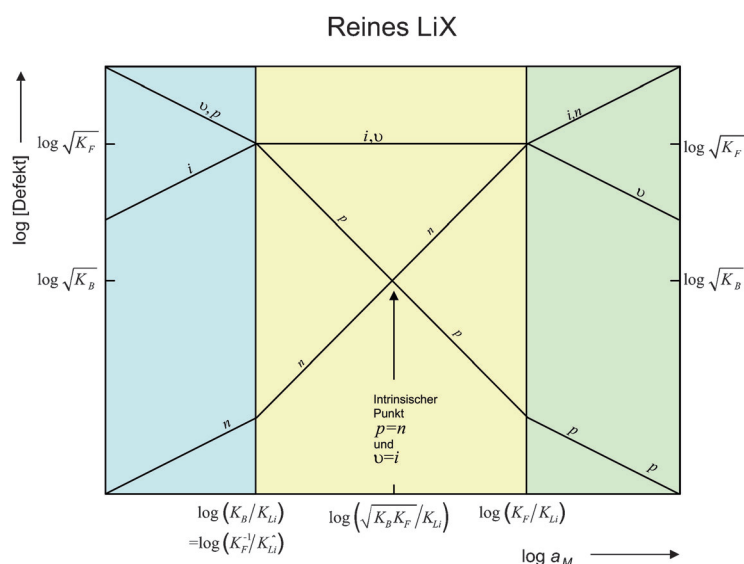


Abbildung 4. Defektchemie und defektchemische Parameter für eine intrinsisch hauptsächlich ionisch fehlgeordnete, (pseudo-)binäre Li-Verbindung. I-Regime (gelb), P-Regime (blau), N-Regime (grün).

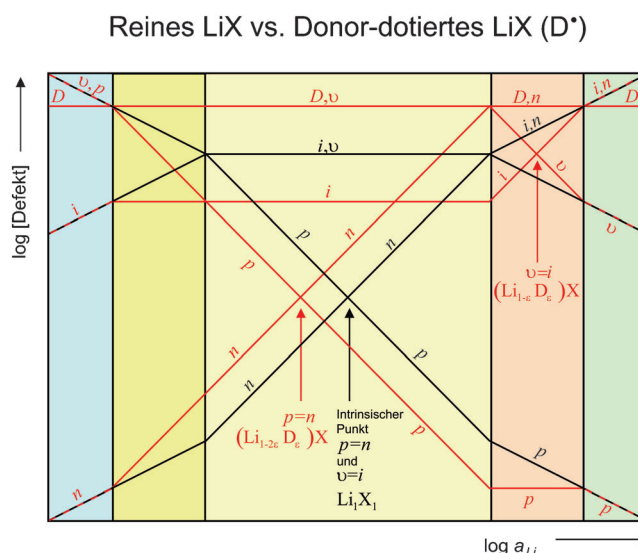


Abbildung 5. Defektchemie einer reinen (schwarze Kurven) und Donor-dotierten (rote Kurven) (pseudo)-binären Li-Verbindung mit intrinsisch dominierender ionischer Fehlordnung. I-Regime (hellgelb), P-Regime (blau), N-Regime (grün), C_i-Regime (gelb), C_F-Regime (rot).

setzter Ladung in Gleichung (25) von Bedeutung sind. Dies führt auf Potenzfunktionen für die Konzentrationen und somit zu linearen Graphen in den doppeltlogarithmischen Plots. Man beachte, dass deutliche Veränderungen in den doppeltlogarithmischen Plots auf Variationen um mehrere Größenordnungen zurückzuführen sind.

Fünf Fälle werden betrachtet: 1) ein reiner Stoff (mit LiX bezeichnet) mit intrinsisch vorwiegend ionischer Fehlordnung, 2) ein reiner Stoff (mit LiY bezeichnet) mit intrinsisch vorwiegend elektronischer Fehlordnung; 3, 4) Donor-dotiertes LiX und LiY und schließlich 5) der Fall der Akzeptor-Dotierung anhand des Beispiels mit vorwiegend ionischer Fehlordnung (LiX).

Ohne die Tatsache außer Acht zu lassen, dass individuelle Defektkonzentrationen hochrelevant für die kinetischen Aspekte des ionischen und elektronischen Transports sind, sind wir hier an der Thermodynamik der Li-Speicherung und somit am Lithiumgehalt im Gleichgewicht $(1 + \delta)$ als Funktion der Spannung und damit der Lithiumaktivität a (hier wird der Einfachheit halber der Index Li weggelassen) interessiert. Wenn wir Punktdefekte in der Substruktur X ignorieren können, ist die „Nicht-Stöchiometrie“ δ gegeben durch die Konzentration der Lithiumspezies auf den Zwischengitterplätzen minus der Konzentration der Lithium-leerstellen.

Betrachten wir zunächst den Reinstoff; hier erfordert die Elektroneutralität $\delta = i - v = n - p$. (Ab jetzt verwenden wir die Abkürzungen i, v, n, p für $[\text{Li}^*]$, $[\text{V}'_i]$, $[e']$, $[h']$.) Für die Brouwer-Bedingungen ergeben sich Potenzgesetze bezüglich der Lithiumaktivität als typische Lösungen der Massenwirkungsgesetze; d. h. für jede Defektspezies j ist $[j] \propto a^{N_j}$ (wobei N_j eine simple rationale Zahl ist).^[45] Wenn ionische Fehlordnung vorherrscht, ist die logarithmische Abhängigkeit, also die relative Veränderlichkeit der Konzentration der fehlgeordneten Majoritätsladungsträger bezüglich a klein, womit

$N_i = N_v = 0$ [folgt aus den Gln. (22), (25), vgl. Abbildung 4], aber $N_n = 1 = -N_p$ [folgt aus den Gln. (22), (23), vgl. Abbildung 4] gilt. Der Ausdruck $\delta = i - v$ liefert hier schlicht $\delta \simeq 0$ im Rahmen der Näherung. Man erhält eine bessere Näherung, wenn man $i - v$ durch $n - p$ ersetzt und Minoritätsdefekte analysiert. Die Tatsache, dass δ als Differenz zweier Terme mit entgegengesetzten Abhängigkeiten von a geschrieben werden kann, d. h. $\delta = aa^N - \beta a^{-N}$, führt auf eine sinh-Funktion für die EMK [vgl. Gl. (6)].^[46] In solchen Fällen kann δ vorteilhaft in den Ausdruck $c^*((a/a^*)^N - (a/a^*)^{-N})$ mit $c^* = \sqrt{\alpha\beta}$ und $a^* = (\beta/\alpha)^{1/2N}$ umgeformt werden. Im vorliegenden Fall entpuppt sich c^* als die n - oder p -Konzentration am stöchiometrischen Punkt (siehe Abbildung 4, Mitte)

$$c^* \equiv n^* \equiv n(\delta = 0) = p^* \equiv p(\delta = 0). \quad (28)$$

An diesem Punkt wird die Zusammensetzung $\text{Li}_{1+\delta}\text{X}$ mit δ exakt gleich 0 realisiert. Die zugehörige Aktivität wird mit a^* bezeichnet.

Um diese Graphen in die für die Batterieanwendung relevante Auftragung EMK vs. Li-Gehalt zu übersetzen, die die Lade-/Entladekurve im Gleichgewicht darstellt, ist es nützlich, die Notation dadurch zu vereinfachen, dass EF/RT durch \mathcal{E} abgekürzt wird und man sich auf den stöchiometrischen Punkt bezieht, d. h. $\mathcal{E} - \mathcal{E}^* = -\ln(a/a^*)$ mit $\mu_{\text{Li}} \equiv \text{const} + RT \ln a_{\text{Li}}$ und $\mathcal{E}(a^*) \equiv \mathcal{E}^*$.

Für den speziellen Fall vorherrschender ionischer Fehlordnung (I-Regime) führt die defektchemische Situation auf

$$\delta = c^* \left(\left(\frac{a}{a^*} \right) - \left(\frac{a}{a^*} \right)^{-1} \right) \quad (29)$$

$$\text{mit } c^* = \sqrt{K_{\text{B}}} \text{ und } a^* = K_{\text{B}}^{1/2} K_{\text{F}}^{1/2} / K_{\text{Li}}.$$

Der reine vorwiegend elektronische Fall, in LiY anzutreffen (schwarze Kurven in Abbildung 8, E-Regime), führt strukturell auf das gleiche Ergebnis wie im vorwiegend ionischen Fall, realisiert in LiX, es gilt jedoch $c^* = \sqrt{K_{\text{F}}}$. Unter Verwendung von \mathcal{E} können wir in beiden Fällen

$$\delta = 2c^* \sinh(\mathcal{E} - \mathcal{E}^*) \quad (30)$$

formulieren, was die bekannte S-förmige Titrationskurve darstellt, die z. B. für LiRuO_2 auftritt, wie in Abbildung 3 gezeigt ist (vgl. mit der mit C beschrifteten Zone).

Bis jetzt haben wir uns auf den Bereich nahe des stöchiometrischen Punktes (I-Regime; in Abbildung 4 gelb dargestellt) konzentriert. Für sehr geringe oder hohe Li-Aktivitäten ist das Material in deutlichem Ausmaß oxidiert (P-Regime, in Abbildung 4 blau gezeichnet) oder reduziert (N-Regime, in Abbildung 4 grün gezeichnet) verglichen mit der intrinsischen Zusammensetzung. Dann dominieren die Ladungsträger, die durch Li-Überschuss oder Mangel erzeugt wurden.

Somit sind es im N-Regime ($a \gg a^*$) die Spezies Li_i^* und e' sowie im P-Regime ($a \ll a^*$) die Spezies V'_{Li} und h^+ , die die Majoritätsladungsträger bilden. In jedem Regime können wir v oder i in der Differenz $i - v$ vernachlässigen, mit dem Ergebnis

$$\begin{aligned} \delta &\simeq K_{\text{Li}}^{1/2} a^{1/2} = K_{\text{F}}^{1/4} K_{\text{B}}^{1/4} (a/a^*)^{1/2} \propto \exp \left[-\frac{\mathcal{E} - \mathcal{E}^*}{2} \right] \quad (\text{für } a \gg a^*) \\ \delta &\simeq -K_{\text{B}}^{1/2} K_{\text{F}}^{1/2} K_{\text{Li}}^{-1/2} a^{-1/2} \\ &= -K_{\text{F}}^{1/4} K_{\text{B}}^{1/4} (a/a^*)^{-1/2} \propto -\exp \left[-\frac{\mathcal{E} - \mathcal{E}^*}{2} \right] \quad (\text{für } a \ll a^*). \end{aligned} \quad (31)$$

Diese Gleichungen gelten sowohl für LiX als auch für LiY.

An diesem Punkt ist es sinnvoll zu erwähnen, dass die Kenntnis der Defektchemie es einem auch erlaubt, die freie Energie als Funktion der Stöchiometrie auszudrücken. Dies wird in Anhang Ib gezeigt.

Nun jedoch zurück zu den Defektkonzentrationen. Wenn wir auf eine allgemeinere Behandlung des Problems abzielen, müssen wir die Brouwer-Approximation aufgeben und die vollständige Elektroneutralitätsgleichung Gleichung (25) anwenden (da wir uns noch immer auf das reine Material beziehen, ist $C = 0$).

Die Ergebnisse für die individuellen Trägerkonzentrationen sind

$$i = \sqrt{\frac{(aK_{\text{Li}} + K_{\text{F}})aK_{\text{Li}}}{(aK_{\text{Li}} + K_{\text{B}})}} = K_{\text{F}}/v = aK_{\text{Li}}/n = (aK_{\text{Li}}/K_{\text{B}})p, \quad (32)$$

und damit für die Gesamtzusammensetzung

$$\delta = \sqrt{\frac{(aK_{\text{Li}} + K_{\text{F}})aK_{\text{Li}}}{aK_{\text{Li}} + K_{\text{B}}}} - K_{\text{F}} \sqrt{\frac{aK_{\text{Li}} + K_{\text{B}}}{(aK_{\text{Li}} + K_{\text{F}})aK_{\text{Li}}}} \quad (33)$$

Gleichung (33) wird in Abschnitt 8 von großem Nutzen sein.

Für $aK_{\text{Li}} \gg K_{\text{F}}$, K_{B} ($aK_{\text{Li}} \ll K_{\text{F}}$, K_{B}) werden die oben genannten Resultate [Gl. (31)] für das N-Regime (P-Regime) zurückgewonnen. Obige sinh-Lösung für das I-Regime resultiert, wenn $K_{\text{F}} \gg aK_{\text{Li}} \gg K_{\text{B}}$ (ionische Fehlordnung) oder $K_{\text{F}} \ll aK_{\text{Li}} \ll K_{\text{B}}$ (elektronische Fehlordnung). Gleiches gilt für die Übergangswerte von a und δ . Im Fall eines Materials mit dominierender ionischer Fehlordnung folgen $a_{\text{I/N}} = K_{\text{F}}/K_{\text{Li}}$ und $\delta_{\text{I/N}} = \sqrt{K_{\text{F}}/2}$ für den Übergang von I nach N, während für den Übergang von I nach P $a_{\text{P/I}} = K_{\text{B}}/K_{\text{Li}}$ und $\delta_{\text{P/I}} = -\sqrt{K_{\text{F}}/2}$ resultieren.

In Abbildung 6 ist die entsprechende \mathcal{E} vs. δ -Kurve für das intrinsisch ionisch fehlgeordnete LiX für den gesamten Aktivitätsbereich (P-, I- und N-Regime) gezeigt, inklusive der Grenzen δ_{max} , δ_{min} , die durch Konkurrenz der Phasen gegeben sind (vgl. Abschnitt 8). Die gestrichelten Linien beziehen sich auf Sättigungseffekte der Defektverteilung, die am Ende des Abschnitts behandelt werden.

Ein charakteristisches Merkmal des Reinstoffs (vgl. Abbildung 4) ist, dass an dem Punkt, an dem die ionischen Defektkonzentrationen genau übereinstimmen, auch die elektronischen Konzentrationen gleich sind.

Gemäß Gleichung (25) unterscheiden sich diese Punkte, wenn das Material dotiert ist. Auf der Konzentrationsskala ist dieser Unterschied C . Wenden wir uns nun also dem dotierten Zustand zu und untersuchen Mg-dotiertes LiX oder LiY als Beispiele.

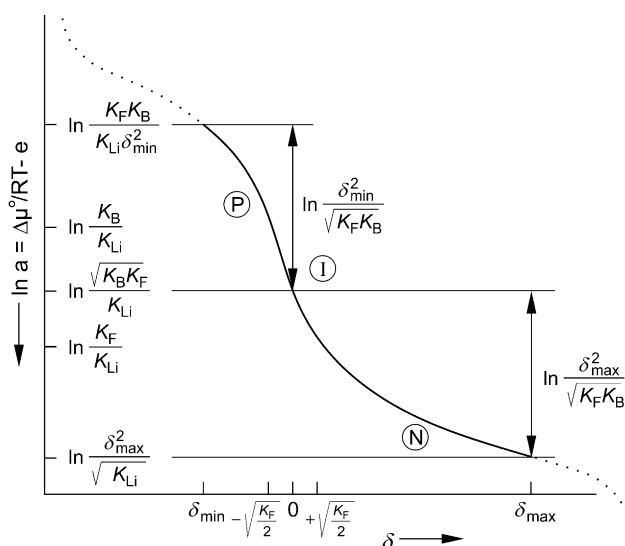


Abbildung 6. Lithiumaktivität (Zellspannung) vs. Li-Gehalt δ für einen Auflösungsmechanismus (Einphasenmechanismus) im Fall eines hauptsächlich ionisch fehlgeordneten Kristalls. Die defektchemischen Partner werden aus Gleichung (33) ermittelt. Bevor Gitterplatzverarmung weiteren Aus- oder Einbau von Li (siehe gestrichelter Teil) stark einschränken würde, transformiert die Phase in koexistierende Phasen (δ_{\min} , δ_{\max}). Es ist zu beachten, dass der gestrichelte Bereich üblicherweise ausgedehnter ist als hier gezeigt. $\Delta\mu^\circ$ = Änderung der partiellen molaren Freien Enthalpie während des Transfers eines Li von der Elektrodenphasen zum metallischen Lithium unter Standardbedingungen.

Abbildung 5 zeigt, für das LiX-Beispiel, wie sich die Aktivität (a_{con}^*), bei der $p = n$ erfüllt ist, von der Aktivität (a_{ion}^*), bei der $v = i$ gilt, unterscheidet. Sei $\text{Li}_{1-\varepsilon}\text{Mg}_\varepsilon\text{X}$ die Zusammensetzung mit der Variablen ξ , dann ist die Zusammensetzung bei $a = a_{\text{con}}^*$, bei der die Dotierkonzentration vollständig durch ionische Defekte kompensiert ist, $\text{Li}_{1-2\varepsilon}\text{Mg}_\varepsilon\text{X}$ ($[\text{Mg}_{\text{Li}}^\bullet] \approx [\text{V}'_{\text{Li}}]$). Bei $a = a_{\text{ion}}^*$ ist die Zusammensetzung $\text{Li}_{1-\varepsilon}\text{Mg}_\varepsilon\text{X}$, und die Dotierung wird rein elektronisch kompensiert ($[\text{Mg}_{\text{Li}}^\bullet] \approx [\text{e}']$), formal durch eine niedrigere Li-Valenz und/oder durch eine negativere X-Valenz.

Die Ungleichung $a_{\text{con}}^* < a_{\text{ion}}^*$ gilt im Allgemeinen für Donordotierung, ganz gleich, ob der Donoreffekt durch Substitution mit höhervalenten Kationen, niedrigervalenten Anionen, durch Kationen auf Zwischengitterplätzen oder durch positiv geladene eingefrorene native Defekte hervorgerufen wird. Sie gilt ebenso, wenn die Fehlordnung primär elektronischer Natur ist (Abbildung 8).

Genau das Gegenteil tritt für Akzeptordotierung auf (Abbildung 7). Für das Beispiel, dass X^- teilweise durch Z^{2-} ersetzt wird ($\text{Li}_\varepsilon\text{X}_{1-\varepsilon}\text{Z}_\varepsilon$), lautet die Zusammensetzung bei a_{con}^* $\text{Li}_{1+\varepsilon}\text{X}_{1-\varepsilon}\text{Z}_\varepsilon$ (ionische Kompensation) und $\text{Li}_1\text{X}_{1-\varepsilon}\text{Z}_\varepsilon$ bei a_{ion}^* (elektronische Kompensation). (Die Ungleichung $a_{\text{con}}^* > a_{\text{ion}}^*$ gilt natürlich auch für niedrigervalente substitutionelle Kationen, für Anionen auf Zwischengitterplätzen oder effektiv negativ geladene eingefrorene Defekte natürlichen Ursprungs.) Die Asymmetrie, die durch die Dotierung eingeführt wird, wird nicht nur durch den von null verschiedenen Abstand zwischen a_{con}^* und a_{ion}^* widerspiegelt, sondern auch durch die ausgeprägte Asymmetrie der Defektkonzentrationen als Funktionen von a (vgl. Abbildung 5, 7 und 8).

Reines LiX vs. Akzeptor-dotiertes LiX (A')

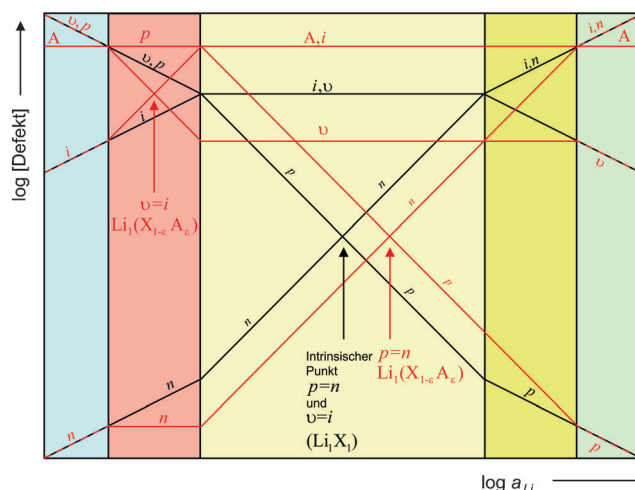


Abbildung 7. Defektchemie der reinen (schwarze Kurven) und der Akzeptor-dotierten (rote Kurven) (pseudo-)binären Li-Verbindung mit intrinsisch dominierender ionischer Fehlordnung. I-Regime (hellgelb), N-Regime (blau), P-Regime (grün), C_I-Regime (gelb), C_E-Regime (rot).

Reines LiY vs. Donor-dotiertes LiY (D')

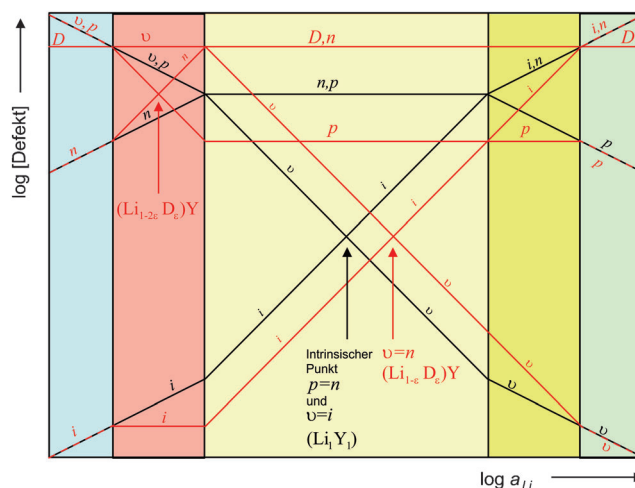


Abbildung 8. Defektchemie der reinen (schwarze Kurven) und Donor-dotierten (rote Kurven) der (pseudo-)binären Li-Verbindung mit intrinsisch dominierender elektronischen Fehlordnung. E-Regime (hellgelb), N-Regime (blau), P-Regime (grün), C_E-Regime (gelb), C_I-Regime (rot).

Wenn wir nun, im Gegensatz zu Gleichung (32), den effektiven Dotierungsgehalt C in der Elektroneutralitätsgleichung berücksichtigen, erhalten wir

$$i = -\frac{C}{2\left(1 + \frac{K_B}{K_{Li}} \frac{1}{a}\right)} + \sqrt{\frac{C^2}{4\left(1 + \frac{K_B}{K_{Li}} \frac{1}{a}\right)^2} + \frac{K_{Li}a + K_F}{\left(1 + \frac{K_B}{K_{Li}} \frac{1}{a}\right)}} \quad (34)$$

$$= K_F/v = K_{Li}a/n = p(aK_{Li}/K_B)$$

als Lösungen der individuellen Defektkonzentrationen. Aus diesen individuellen Konzentrationen ergibt sich direkt die Nicht-Stöchiometrie.

Numerische Lösungen der Gleichung (34) werden sich in Abschnitt 8 als hilfreich erweisen.

Was den Parameter a_{con}^* (hier $n=p$, somit $C+i=v$) betrifft, folgt

$$a_{\text{con}}^* = \frac{\sqrt{K_B}}{K_{\text{Li}}} \left(-\frac{C}{2} + \sqrt{\frac{C^2}{4} + K_F} \right) \quad (35)$$

während für a_{ion}^* (hier $i=v$, somit $C+p=n$)

$$a_{\text{ion}}^* = \frac{\sqrt{K_F}}{K_{\text{Li}}} \left(\frac{C}{2} + \sqrt{\frac{C^2}{4} + K_B} \right) \quad (36)$$

und folglich für die Differenz

$$a_{\text{ion}}^* - a_{\text{con}}^* = \frac{C}{K_{\text{Li}}} \left[\sqrt{K_F} \left(\frac{1}{2} + \text{sgn} C \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{K_B}{C^2}} \right) - \sqrt{K_B} \left(-\frac{1}{2} + \text{sgn} C \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{K_F}{C^2}} \right) \right] \quad (37)$$

gilt. Offensichtlich strebt die Differenz wie erwartet gegen null für $C \rightarrow 0$. Der Klammerterm ist positiv ($\sqrt{K_F}$ für $C \rightarrow \infty$, $\sqrt{K_B}$ für $C \rightarrow -\infty$), somit gilt:

$$\frac{a_{\text{ion}}^* - a_{\text{con}}^*}{C} > 0 \quad (38)$$

was beweist, dass $a_{\text{ion}}^* > a_{\text{con}}^*$ für Donordotierung ($C > 0$) und $a_{\text{ion}}^* < a_{\text{con}}^*$ für Akzeptordotierung ($C < 0$). In der Definition von δ haben wir die Freiheit, entweder die Abweichung von der Zusammensetzung bei a_{ion}^* oder von der Zusammensetzung bei a_{con}^* zu betrachten, d. h. uns auf $\delta_{\text{ion}} \equiv i-v$ oder $\delta_{\text{con}} \equiv n-p$ zu beziehen. (Diese Frage des Referenzzustandes ist natürlich nicht für die Menge an speicherbarem Lithium relevant.) In beiden Fällen folgt die Abhängigkeit von der Aktivität aus Gleichung (34).

Wie bereits erwähnt ist δ_{con} nun von δ_{ion} im Gegensatz zum undotierten Zustand um

$$\delta_{\text{con}} - \delta_{\text{ion}} = C > 0 \quad (39)$$

verschieden. Betrachten wir nun die speziellen Brouwer-Regime und damit spezielle Fälle von Gleichung (34). Die N- und P-Regime führen trivialerweise auf die gleichen Ergebnisse wie für das reine Material, da dort C in Bezug auf die natürlichen Konzentrationen vernachlässigbar ist. Jedoch unterscheidet sich die Situation für den dazwischenliegenden Bereich, der im reinen Fall als I-Regime für LiX und als E-Regime für LiY bezeichnet wurde und in dem jetzt die Dotierung Hauptladungsträger ist. Im dotierten Fall können beide Arten von Bereichen im gleichen Material auftreten (siehe Abbildung 5, 7, 8), d. h. ein Regime, in dem alle elektronischen Ladungsträger Minoritätsladungsträger sind (C_I -Regime) genauso wie ein Regime, in dem alle ionischen Ladungsträger Minoritätsladungsträger sind (C_E -Regime). Es ist nützlich, den ionisch kompensierten Bereich (C_I) und den elektronisch kompensierten Bereich (C_E) getrennt zu behandeln.

Im ersten Fall gilt $C \simeq v$, was in einer simplen Beziehung für δ_{con}

$$\delta_{\text{con}} = \sqrt{K_B} \left(\frac{a}{a_{\text{con}}^*} - \frac{a_{\text{con}}^*}{a} \right) = 2\sqrt{K_B} \sinh -(\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\text{con}}^*) \quad (40)$$

resultiert, die analog zu Gleichung (30) aufgebaut ist, wobei \mathcal{E}^* durch $\mathcal{E}_{\text{con}}^*$ ersetzt wurde.

In ähnlicher Weise folgt für den elektronisch kompensierten Bereich, in dem $C \simeq n$ gilt, die analoge Beziehung

$$\delta_{\text{ion}} = \sqrt{K_F} \left(\frac{a}{a_{\text{ion}}^*} - \frac{a_{\text{ion}}^*}{a} \right) = 2\sqrt{K_F} \sinh -(\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\text{ion}}^*). \quad (41)$$

Als Schlussfolgerung ergibt sich, dass sich die Behandlung der theoretischen (Ent-)Ladepkurven vereinfacht, wenn man δ_{con} für eine vorwiegend ionische Kompensation, hingegen δ_{ion} für eine vorwiegend elektronische Kompensation anwendet.

Die defektchemischen Überlegungen könnten natürlich noch deutlich weiter getrieben werden, insbesondere für den Fall, dass die Dotierung ihren Valenzzustand ändern kann. Dies kann die Speicherkapazität deutlich verändern, wobei hier einige wenige Anmerkungen dazu genügen müssen. Es ist aus der Chemie bei hohen Temperaturen bekannt, dass starke Dotierung von SrTiO_3 mit Eisen^[47] oder starke Prodotierung von CeO_2 ^[48] zu signifikanten Veränderungen sowohl in der integralen als auch in der differentiellen Speicherkapazität führt. Es ist jedoch ebenso offensichtlich, dass eine starke Dotierung eines Binärgemischs schlussendlich der Bildung eines ternären Gemischs gleichkommt.

Als spezielle Merkmale der Defektchemie bei Raumtemperatur wurde bereits erwähnt, dass 1) native Defekte dauerhaft eingefroren sein können und damit als Dotierungen wirken und 2) entgegengesetzt geladene Punktdefekte zur Assoziation neigen. Während Ersteres dem C-Term zugeschlagen werden kann, vermag das zweite Phänomen zu deutlichen Veränderungen in der defektchemischen Behandlung zu führen. Anstatt die obige allgemeine Behandlung in Bezug auf solche Effekte auszudehnen, werden nur zwei spezifische Beispiele genannt. Das erste ist LiFePO_4 , bei dem anscheinend ein großer Anteil an Lithiumdefekten (V_{Li}') mit den Löchern in Form von elektronischen Ladungsträgern assoziiert ist



Auf atomarer Ebene bedeutet das, dass sich das benachbarte Eisen-Ion im +3- statt im +2-Zustand befindet.

Je höher die Temperatur, desto dominierender ist die endotherme Dissoziation. Abbildung 9 zeigt die Defektchemie als Funktion der Lithium-Aktivität.^[49]

Das zweite Beispiel ist TiO_2 , bei dem zusätzlich eingefrorene Sauerstoffleerstellen eine entscheidende Rolle für die Speicherkinetik spielen.^[50] Obwohl sie eingefroren sind, können sie in verschiedenen Ladungszuständen (Trap-Zentren) vorkommen



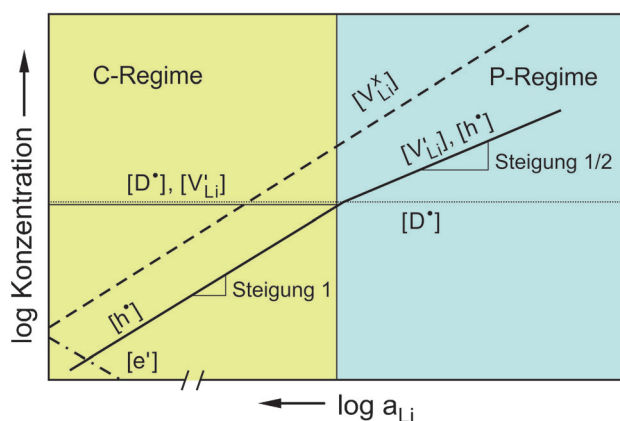


Abbildung 9. Defektchemie von LiFePO_4 bei Raumtemperatur als Funktion der Li-Aktivität für eine signifikante Li-Armut.^[49] Im Gegensatz zu den vorherigen Abbildungen wird hier die Assoziation der Li-Leerstellen mit Löchern berücksichtigt. Zu beachten ist die Ähnlichkeit zu Abbildung 5 (links, rot). Wiedergabe aus Lit. [49] mit Genehmigung der Electrochemical Society.

Die Defektchemie als Funktion der Li-Aktivität ist in Abbildung 10 gezeigt. Der primäre Effekt dieser defektchemischen Feinheiten ist ihr Einfluss auf Transporteigenschaften und damit auf die praktische Leistungsfähigkeit statt auf die theoretische Kapazität. Nichtsdestoweniger sind Assoziationen zwischen V_{Li}^* und h^* , wie sie durch Gleichung (42) beschrieben sind, oder Assoziationen von h^* mit e' , wie sie in TiO_2 oder FePO_4 auftreten, bedeutsam für die Thermodynamik der Speicherung, da dies die Energie und damit die EMK betrifft (siehe Abschnitt 8). Die Tatsache, dass bei Raumtemperatur solche Einfangeffekte keineswegs ungewöhnlich sind, zeigt sich in der Beobachtung, dass die Einbringung von

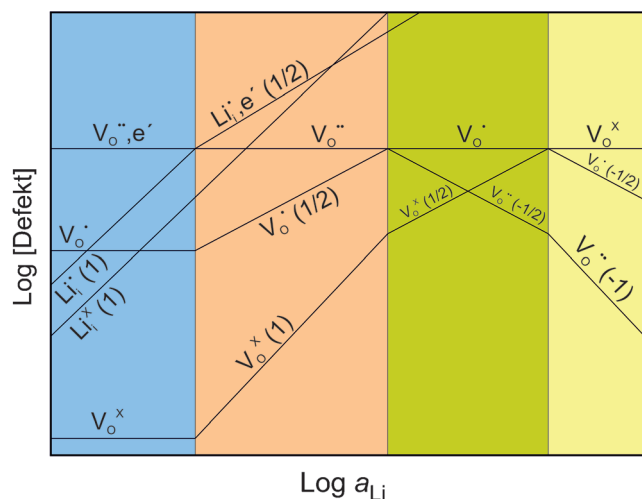


Abbildung 10. Vereinfachte Defektchemie von TiO_2 bei Raumtemperatur als Funktion der Li-Aktivität.^[88] Im Gegensatz zu den vorherigen Beispielen wird der Effekt der eingefrorenen Sauerstoffleerstellen in verschiedenen Valenzzuständen berücksichtigt (vgl. die Ähnlichkeit zur Situation bei geringem a_{Li} mit der Situation bei hohem a_{Li} in den Abbildungen 5, 7). Der Einfachheit halber vernachlässigen wir die Differenz zwischen $\log[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ und $\log[e']$ für die Fälle, in denen $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ die Hauptträger sind. Wiedergabe aus Lit. [50] mit Genehmigung von Elsevier.

Li oft nur zu recht moderaten elektronischen Leitfähigkeitsänderungen führt.

In der obigen Abhandlung wurde keine Konkurrenz-situation mit anderen Phasen berücksichtigt, weswegen es keine Grenze auf der a -Achse gab. In der Realität tolerieren nur ein paar wenige Phasen sehr große Nicht-Stöchiometrien. Für genügend große Defektkonzentrationen wird die Gibbs-Energie so weit anwachsen, dass die Bildung anderer Phasen bevorzugt wird. Dies führt auf die Randwerte δ_{min} und δ_{max} (siehe Abbildung 6). Sogar wenn keine konkurrierenden Phasen von Bedeutung wären (und keine Grenzen durch den Elektrolyten gesetzt würden), würde die endliche Zahl an Gitterplätzen, die durch Li gefüllt werden können – und/oder auch die endliche Zahl an Quantenzuständen, die von Elektronen besetzt werden können –, die Speicherung begrenzen. In solch einem allgemeinen Fall muss die oben benutzte Boltzmann-Verteilung durch die präzisere Fermi-Dirac-Verteilung ersetzt werden, z. B. für den Defekt auf einem Zwischengitterplatz

$$\mu_i = \text{const} + RT \ln \frac{i}{i_{\text{max}} - i}. \quad (44)$$

Das chemische Potential und damit die Spannung würde für $i \rightarrow i_{\text{max}}$ divergieren. Formal führen solche Beschränkungen für Plätze auf entropiebezogene Aktivitätskoeffizienten (Aktivitätskoeffizient $\equiv a/c$). Das gleiche gilt, wenn für eine hohe Überschusselektronen- oder Löcherkonzentration die endliche Zustandsdichte bedeutsam wird. Wenn Strukturelemente in den Massenwirkungsgesetzen verwendet werden, folgt diese Beschränkung der Plätze „automatisch“. [38,51] Falls man z. B. für den gerade betrachteten Fall die besetzten und freien Zwischengitterplätze getrennt betrachtet, so verwendet man anstatt i den Ausdruck $[Li_i^*]/[V_i]$, mit $[V_i] = [Li_i^*]_{\text{max}} - [Li_i^*]$. In anderen Worten: Es muss die Boltzmann-Verteilung in der letztgenannten Formulierung verwendet werden (d. h., dass entropische Aktivitätskoeffizienten für die Strukturelemente den Wert 1 annehmen). Die Effekte infolge dieser Sättigungsphänomene sind in Abbildung 6 durch die gestrichelten Linien gekennzeichnet.

Energiebezogene Aktivitätskoeffizienten drücken die energetischen Wechselwirkungen zwischen Defekten aus. Beispiele hierfür sind langreichweitige inter-ionische Debye-Hückel-Korrekturen^[52] oder Korrekturen basierend auf Defektgitter-Approximationen.^[39] Wir kommen auf einige dieser Fragestellungen zurück, wenn wir diskutieren, wie Materialien mit hoher Speicherfähigkeit gefunden werden können.

4. Li-Speicherung in Zweiphasensystemen

Was Zweiphasensysteme betrifft, beziehen wir uns auf die Koexistenz einer Li-armen (Li_0X) mit einer Li-reichen Phase ($\text{Li}_{1-\Delta}\text{X}$). Bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck legen diese koexistierenden Phasen das chemische Potential von Lithium im binären System. Falls das System drei oder mehr Atomsorten enthält (z. B. LiFePO_4 , LiRuO_2), kann der Nicht-Lithium-Anteil oft als invariant unter Batteriebedingungen angesehen werden (z. B. $\text{X} \equiv \text{FePO}_4$ oder RuO_2),

sodass eine pseudo-binäre Behandlung Anwendung finden kann. In unserem RuO₂-Beispiel beziehen wir uns auf Zone B in Abbildung 3.

In solch einer invarianten Mischungslücke variieren weder μ_{Li} noch die individuellen Zusammensetzungen der Phasen. Wenn wir die molare Gibbs'sche Mischungsenergie als Funktion des molaren Lithiumanteils auftragen, sind die Zusammensetzungen im Fall der Koexistenz durch die Berührungspunkte der Doppeltangente festgelegt, wie in Abbildung 11 gezeigt (vgl. auch Anhang I). Die Speicherung wird durch die Variation des Werts von ξ („Li_ξX“) im gesamten System verdeutlicht, der aus den Phasenanteilen resultiert.

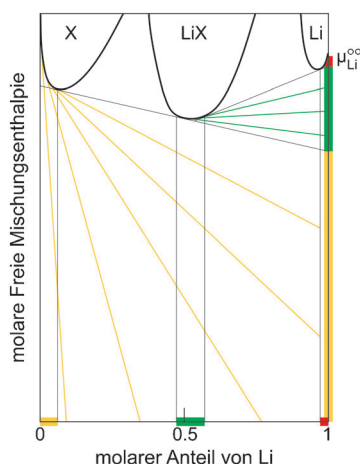


Abbildung 11. Die Konzentrationen im Koexistenzbereich der Zweiphasen-Felder X:LiX und LiX:Li sind durch die Punkte der Doppeltangente bestimmt. Da die molare Gibbs'sche Mischungsenergie aufgetragen ist (g), schneiden diese Doppeltangenten wie auch die Tangenten im Einphasen-Feld (gelb, rot, grün) die y-Achse auf der rechten Seite an den entsprechenden Stellen von μ_{Li} .

In solch einer pseudo-binären Situation wird eine Grenzfläche gebildet, und die Phasentransformation durch den Lithiumgehalt in Analogie zu Temperatur- oder Druckverursachten Umwandlungen hervorgerufen.

Für die Variation des Stoffmengenanteils x in der Phase gilt

$$-\Delta x_{\alpha} = +\Delta x_{\beta} = \frac{Q}{F} \frac{1}{n_X} \frac{1}{1 - \Theta - \Delta} \quad (45)$$

wobei n_X für die Stoffmenge von X im Phasengemisch steht. Q ist die transferierte Ladung, F ist die Faraday-Konstante, womit Q/F die Stoffmenge des transferierten Li angibt. Die Variation kann nicht größer als $|\Delta x| = 1$ werden, und die maximal transportierte Ladung („Speicherkapazität“) ist damit in einfacher Weise mit der Änderung des Li-Gehalts in den zwei Phasen gemäß

$$Q_{\text{max}} = F n_X (1 - \Theta - \Delta) \quad (46)$$

verknüpft. Im Prinzip kann die Zellspannung vs. Li durch die Verwendung von Gleichung (4) auf die gleiche Art wie oben

berechnet werden. Normalerweise wird in nicht-varianten Fällen ein unkomplizierterer Ausdruck verwendet [Gl. (50)], der mit Gleichung (4) in folgender Weise verbunden ist:

Wir bezeichnen die Li-arme Phase Li_ΘX mit α und die Li-reiche Phase Li_{1-Δ}X mit β . Im Gegensatz zum vorherigen Fall ist es hier vorteilhaft und üblich, die Zellspannung auf die chemischen Potentiale der Phasen zu beziehen

$$\mu_{\text{Li}_\Theta\text{X}}(\text{Li}_\Theta\text{X}) \equiv \mu_{\alpha} = G_{\alpha}/n_{\alpha} \text{ und } \mu_{\text{Li}_{1-\Delta}\text{X}}(\text{Li}_{1-\Delta}\text{X}) \equiv \mu_{\beta} = G_{\beta}/n_{\beta} \quad (47)$$

Aufgrund der Addierbarkeit der chemischen Potentiale der einzelnen Komponenten gilt

$$\begin{aligned} \mu_{\alpha} &= \Theta \mu_{\text{Li}}(\alpha) + \mu_X(\alpha) \\ \mu_{\beta} &= (1 - \Delta) \mu_{\text{Li}}(\beta) + \mu_X(\beta) \end{aligned} \quad (48)$$

Da weiterhin $\mu_{\text{Li}}(\alpha) = \mu_{\text{Li}}(\beta)$ (Austauschgleichgewicht) und $\mu_X(\alpha) = \mu_X(\beta)$ (Gibbs-Duhem-Gleichung) gilt, folgt

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Li}} &= \frac{\mu_{\beta} - \mu_{\alpha}}{1 - \Delta - \Theta} \text{ und} \\ \mu_{\text{Li}} - \mu_{\text{Li}}^{\circ} &= \frac{\mu_{\beta} - \mu_{\alpha} - (1 - \Delta - \Theta) \mu_{\text{Li}}^{\circ}}{1 - \Delta - \Theta}. \end{aligned} \quad (49)$$

Wegen $EF = \mu_{\text{Li}} - \mu_{\text{Li}}^{\circ}$, erkennen wir, dass wir die Zellspannung in Form der Zellreaktion als

$$z_R EF = -\Delta_R G \{ (1 - \Theta - \Delta) \text{Li}(s) + \text{Li}_\Theta\text{X} \rightarrow \text{Li}_{1-\Delta}\text{X} \} \quad (50)$$

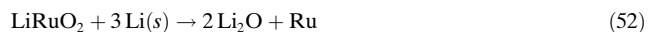
ausdrücken können, mit $z_R = (1 - \Theta - \Delta)$.

Diese Beziehung ergibt sich auch direkt aus der globalen Thermodynamik (chemische Arbeit = elektrische Arbeit). Wenn $\Theta, \Delta \ll 1$, dann gilt $z_R \approx 1$ und die Abweichung von $\mu_{\alpha, \beta}$ von $\mu_{\alpha, \beta}^{\circ} = G_{\text{ma}, \beta}^{\circ}$ ist klein (strukturelle Beiträge zum Phasenpotential sind zweiter Ordnung) und

$$EF \approx -\Delta_R G^{\circ}. \quad (51)$$

Diese bekannte Gleichung ist die Grundlage für die Gewinnung unveränderlicher Zellspannungen aus tabellierten Werten der Standard-Gibbs-Energie für die beteiligten Phasen. (Wie von den Gln. (49), (50) für deutlichere Nicht-Stöchiometrien vorgeschlagen wird, stellt es offensichtlich eine bessere Näherung dar, Phasenpotentiale als konstant anzunehmen, während man nicht-ganzzahlige Stöchiometriezahlen berücksichtigt. Dies resultiert in nicht-ganzzahligen z_R -Werten.)

In makroskopisch thermodynamischer Sichtweise ist die Situation in einem nicht-varianten Multiphasensystem nicht anders.^[53] So z.B. im Niederspannungsbereich, in dem LiRuO₂ gemäß



zu zerfallen beginnt und mit Ru und Li₂O gemeinsam existiert. Das chemische Potential von Li ist durch das lokale Dreiphasengleichgewicht Li₂O:Ru:LiRuO₂ bestimmt, und die EMK ist durch $\Delta_R G^{\circ}$ der entsprechenden chemischen Reaktion [Gl. (52)] gegeben. (Es ist aber zu beachten, dass für die Definiertheit der Thermodynamik neben Li auch O (oder

Ru) austauschbar sein und einen ausreichend hohen Diffusionskoeffizienten aufweisen muss.)

Ein hervorragendes Maß für die Gleichgewichtsspannung solcher Systeme ist der durch sie definierte Sauerstoffpartialdruck im Gleichgewicht. Für ternäre Systeme der Form $\text{Li}_v\text{MO}_w\text{:Li}_x\text{MO}_y\text{:Li}_2\text{O}$ wie etwa $\text{LiRuO}_2(v=1, w=2)\text{:Ru}(x=y=0)\text{:Li}_2\text{O}$ ist die Verbindung zwischen Zellspannung und Oxygenierungsgrad (μ_{O}) schnell demonstriert: Sowohl μ_{Li} als auch μ_{O} (und ebenso μ_{M}) hängen empfindlich von der Feinzusammensetzung ab (z. B. von Li_2O). Jedoch sind im Multiphasensystem der oben genannten ternären Verbindungen all diese Feinzusammensetzungen und damit die chemischen Potentiale wohldefiniert (Gibbs'sche Phasenregel). Da für das gewöhnliche Li_2O μ_{Li} und μ_{O} gemäß $2\mu_{\text{Li}} + \mu_{\text{O}} \simeq \mu_{\text{Li}_2\text{O}}^\circ$ gekoppelt sind, erhält man eine lineare Beziehung zwischen Zellspannung $\log(\text{Sauerstoffpartialdruck im Gleichgewicht}) = \text{const.} + 2\mu_{\text{O}}$, wie in Lit. [54] für solche Composite gezeigt.

Im Gegensatz zur zweiphasigen Situation führen solche Umwandlungsreaktionen zu einer größeren morphologischen Komplexität. Es zeigt sich für das soeben gegebene Modellbeispiel, dass die Phasenverteilung selbst auf der Nanoskala heterogen ist. Dies ist Ausdruck der geringen Diffusionskoeffizienten von O und Ru bei Raumtemperatur und ist gleichzeitig Grundvoraussetzung, um eine gewisse Reversibilität zu erreichen. Somit kann eine solche nanostrukturierte Morphologie als Manifestation von „Reaktions-Diffusions-Domänen“ aufgefasst werden.

5. Exkurs: Thermodynamische Aspekte nanokristalliner und amorpher Materialien

Obgleich Variationen in E und δ nicht die primären Gründe für die Verwendung von Nanokristallen sind, werden diese physikalischen Größen messbar durch die Kristallabmessungen beeinflusst. Dies sollte nicht nur deshalb angesprochen werden, weil Nanostrukturen automatisch durch Umwandlungsreaktionen erzeugt werden können, sondern vor allem auch, weil Nanokristalle ganz bewusst auch im Einphasen- oder Zweiphasenmodus eingesetzt werden. Nanokristallinität stellt nicht die einzige bedeutsame Metastabilität einer Phase^[55] im Kontext der Batterie dar, auch amorphe Phasen treten häufig auf. Um solche metastabilen Zustände als erzwungene Gleichgewichtszustände behandeln zu können, ist sicherzustellen, dass die Austauschprozesse, die für die zu untersuchende Eigenschaft (z. B. Li-Austausch für EMK) notwendig sind, Reversibilität aufweisen (während unbewegliche Gegenelemente, d. h. X in LiX , die eingefrorene Struktur aufrechterhalten).

Absolute Werte und Vorzeichen der Spannungsänderungen hängen davon ab, ob Ein- oder Multiphasenmechanismen relevant sind.

Für eine detaillierte Behandlung der Thermodynamik von Partikeln im Nanogrößenbereich wird der Leser auf die Literatur verwiesen.^[6,56–60] Es genügt zu erwähnen, dass die Situation besonders kompliziert ist, wenn Eigenspannungseffekte an der Oberfläche^[57,61] ins Spiel kommen, oder wenn Abweichungen von der Gleichgewichtsform bei gegebener

Größe oder Größenabhängigkeiten der Oberflächen- und Volumenenergien einbezogen werden müssen.

Hier konzentrieren wir uns auf Kristallite der Wulff-Form, vernachlässigen Eigenspannungseffekte an der Oberfläche^[62] und nehmen für die Freien Exzessenergien der einzelnen Oberflächenebenen (Orientierung s) gegenüber dem Wert für das Volumen an, dass diese durch größenabhängige Oberflächenspannungen (γ_s) gegeben sind. Die Wulff'sche Form, die die Gleichgewichtsform^[63] für die angesprochenen Idealisierungen darstellt, ist durch γ_s/h_s -Werte charakterisiert, die von s unabhängig sind. Hier wird der Abstand der Ebene der Orientierung s vom Ursprung mit h_s gekennzeichnet. Mit anderen Worten:

$$\gamma_s/h_s = w = \langle \gamma \rangle / \langle h \rangle \quad (53)$$

wobei w eine Konstante in Bezug auf s ist. Das Verhältnis w kann auch in günstiger Weise durch die flächengemittelten Werte ($\langle \gamma \rangle = \Sigma_s a_s \gamma_s / \Sigma a_s$, $\langle h \rangle = \Sigma_s a_s h_s / \Sigma a_s$) ausgedrückt werden; die a_s -Werte sind dabei die Flächeninhalte der Kristallflächen des Wulff-Kristalls; sein Volumen ist durch $\Sigma_s h_s a_s / 3 = \langle h \rangle \Sigma_s a_s / 3$ gegeben.^[59]

Die Oberflächeneffekte führen zu einem erhöhten Druck, gegeben durch $2w$ (genauer gesagt ist der Druck in Normal- und nicht in Tangentialrichtung entscheidend für den Term der Volumenarbeit, während der Unterschied zwischen dem Druck in Normal- und Tangentialrichtung für den Term der Oberflächenarbeit wichtig ist, da er in die Berechnung von γ eingeht).^[56,57] Als Folge dieser Kapillarkraft werden die chemischen Potentiale verändert. Dies ist auf der Phasen- (1), der Komponenten- (2) und der Defektebene (3) von Bedeutung.

1) Das chemische Potential des Kristallits wird um $2vw$ (v : molares Volumen der Phase), 2) das chemische Potential einer Komponente k um $2v_k w$ (v_k : partielles molares Volumen der Komponente, z. B. Li in LiX) und nicht zuletzt 3) das chemische Potential eines Punktdefekts d um $2v_d w$ (v_d : partielles molares Volumen des Defekts) erhöht.^[64] Im Gegensatz zu v können die partiellen molaren Volumina v_k und v_d negativ werden.^[56,57] (Anhang II zeigt die Verbindungen zwischen den chemischen Potentialen auf verschiedenen Ebenen auf.)

Das bekannteste Phänomen in den Nanowissenschaften in Bezug auf Punkt (1) ist sicherlich der deutlich geringere Schmelzpunkt^[65] der Nanokristalle verglichen mit den makroskopischen Einkristallen (Anhang IV). Beispiele für die Variation auf Komponentenebene (Punkt (2)) sind veränderte Li-Aktivitäten für verschiedene Größen und damit veränderte Zellpotentiale. Dieser Effekt ist in eindrucksvoller Weise in quasi-symmetrischen Zellen zu beobachten, wo sich die rechte und die linke Seite der Zelle nur in der Partikelgröße unterscheiden, was jedoch zu einer EMK ungleich null führt.^[66–68] Der Kapillareffekt auf die Defekte (Punkt (3)) hat eine veränderte Defektchemie zur Folge. Die Massenwirkungskonstanten, die ja exponentiell vom Standardpotential abhängen, ändern sich offensichtlich mit dem Radius (r) gemäß

$$\frac{K(r)}{K(r=\infty)} = \exp\left(-2\frac{\Delta_R(vw)}{RT}\right), \quad (54)$$

wobei sich der Term auf der rechten Seite auf Variationen im partiellen molaren Volumen, in der Größe und der Oberflächenspannung während der Reaktion bezieht.^[64]

Bezüglich der Li-Speicherung konzentrieren wir uns phänomenologisch auf die Komponentenebene, mechanistisch jedoch auf die Defektebene, da beide in natürlicher Weise miteinander verknüpft sind (Anhang II). Unter Annahme üblicher γ -Werte ist der Kapillarterm typischerweise klein, wenn eine Größe von 10 nm überschritten wird; für Abstände der Grenzflächen unter 10 nm mag der Einfluss hingegen signifikant sein. Es muss jedoch die Tatsache berücksichtigt werden, dass die Herstellung verschieden großer Partikel normalerweise sowohl eine Variation der Oberflächenchemie (γ) als auch Volumeneffekte (v) bedingt. Neueste Ergebnisse für LiFePO_4 zeigen dies deutlich.^[69]

Mit γ -Werten zwischen 0.1 bis 1 J m^{-2} , $|v|$ -Werten zwischen 0 und $3 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ und Größen zwischen 5 und 50 nm ist es klar, dass Exzesswerte für die EMK erwartungsgemäß $\pm 100 \text{ mV}$ nicht überschreiten werden.

Für die folgenden Überlegungen ist es nützlich, zwischen der Gibbs'schen Mischungsenergie bezogen auf die Gesamtstoffmenge ($n_X + n_{\text{Li}}$) und der Gibbs'schen Mischungsenergie bezogen auf die Stoffmenge der invarianten Komponente (n_X für Li_ξX) zu unterscheiden. Erstere bezeichnen wir als g , die zweite als Γ (vgl. Anhang I).

Abbildung 12 bezieht sich auf die molare Gibbs-Energie $g(x)$ des Mischprozesses (Li und X) für ein metastabiles LiX (Größe im Nanometerbereich, amorph) für eine Einphasenspeicherung. Die Tatsache, dass die g -Kurve gegenüber dem stabilen LiX -Zustand erhöht ist, führt nicht zwangsläufig auf größere chemische Potentiale von Lithium, was durch den Achsenabschnitt auf der $x=1$ -Achse der Tangente bei x (siehe auch Anhang I) widerspiegelt wird. Dies ist jedoch definitiv der Fall, wenn die Form für die $g(x)$ -Kurven erhalten bleibt (d. h. sie werden um Δ mit $d\Delta/dx_{\text{Li}} = 0$ verschoben). Das Kriterium für eine solche Annahme wird weiter unten dargestellt (siehe Abbildung 12, linke Seite). Wegen der thermodynamischen Beziehung

$$\mu_{\text{Li}} = g + (1 - x_{\text{Li}}) \frac{dg}{dx_{\text{Li}}}, \quad (55)$$

in der x_{Li} den molaren Lithiumanteil in Li_ξX ($x = \frac{\xi}{1+\xi}$) darstellt (vgl. Anhang II), bedeutet dies für die Exzessgrößen (Unterschied zwischen den Werten für kleine und große r ($r \rightarrow \infty$)), dass $\mu_{\text{Li}}^{\text{ex}} = g^{\text{ex}}$, d. h. $dg^{\text{ex}}/dx_{\text{Li}} = 0$. Dann sind die Tangenten bei x_{Li} für $g(r)$ und $g(\infty)$ parallel, während die Achsenabschnitte der Tangente auf der Achse $x_{\text{Li}} = 1$ in gleicher Weise verschoben werden. In solch einer Situation verringert der Kapillareffekt den Abstand zum Referenzwert des elementaren Li, der den höchsten μ_{Li} -Wert besitzt, wodurch sich die Zellspannung verringert. Obwohl die Annahme eines konstanten Δ einen intuitiven Einblick gewährt, ist dies für die Kapillareffekte in LiX in quantitativer Form nur korrekt, wenn $v_{\text{Li}} = \frac{v_{\text{LiX}}}{2}$ (Anhang I). Dann „fühlt“ Li den vollen Kapillareffekt. Für den gegensätzlichen Fall, dass v_{Li} verglichen mit v_{LiX} vernachlässigbar ist, ist nicht Δ , sondern Δ' konstant. Dies ist der Abstand zwischen den Kurven in der $\Gamma(\xi)$ -Darstellung (vgl. Anhänge I, III). Da hier die chemischen Potentiale die

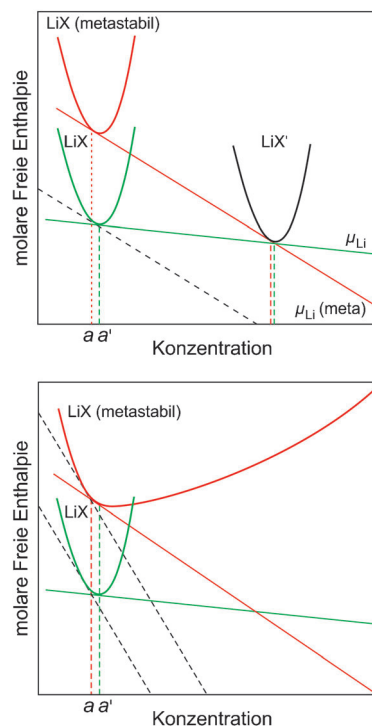


Abbildung 12. Oben: Falls nur die Li-arme Phase eine metastabile Variante aufweist und der Einfachheit halber der Exzesswert für Li von der Konzentration unabhängig ist, ist das Li-Potential für die metastabile Phase kleiner als für die stabile Phase im Zweiphasenregime ($a < x_{\text{Li}} < b$; siehe rote und grüne Tangenten), aber größer im Einphasenregime, wenn $x_{\text{Li}} < a'$ (siehe schwarze Tangenten). Der Übergang vollzieht sich zwischen a' und a im Gegensatz zur Einphasensituation (gepunktete Linie) oder in dem Fall (nicht gezeigt), dass die Li-reiche Phase die metastabile ist. Wenn sich die γ -Achse auf g bezieht, ist die Konzentrationsvariable x_{Li} . Wenn sie sich auf Γ bezieht, ist die Konzentrationsvariable ξ . Im ersten Fall ist das chemische Potential von Lithium der Achsenabschnitt bei $x_{\text{Li}} = 1$, und die Näherung eines konstanten Exzesswertes ist gut, wenn $v_{\text{Li}} = v_{\text{LiX}}/2$ im Fall der Kapillarität. Im zweiten Fall ist μ_{Li} die Steigung, und die Näherung des konstanten Exzesswertes ist gut, wenn $v_{\text{Li}} \ll v_{\text{LiX}}$. Wiedergabe aus Lit. [71] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Unten: Eine Situation ist gezeigt, in der die Form der $g(x_{\text{Li}})$ - oder der $\Gamma(\xi_{\text{Li}})$ -Kurve zu einer Invertierung innerhalb des Ein-Phasen-Speichermechanismus führt.

Steigungen darstellen, verschwindet $\mu_{\text{Li}}^{\text{ex}}$. Da im Allgemeinen $\mu_{\text{Li}}^{\text{ex}} = \frac{2\gamma}{r} v_{\text{Li}}$ gilt, liegt die Wirklichkeit dazwischen.

Aufgrund der Bedeutsamkeit dieses Punktes ist es sinnvoll, das Beispiel der Einphasenspeicherung in $\text{Li}_{1+\delta}\text{X}$ innerhalb des N-Regimes ($\delta = i = n$) zu betrachten. Dann gilt gemäß Anhang II

$$g_{\text{Li}_{1+\delta}\text{X}}^{\text{ex}} \simeq \frac{2\gamma}{r} \left[\frac{v_{\text{LiX}}}{2 + \delta} + \frac{\delta}{2 + \delta} (v_i + v_n) \right] = \frac{2\gamma}{r} [(1 - x_{\text{Li}})v_{\text{LiX}} + (2x_{\text{Li}} - 1)(v_i + v_n)] \quad (56)$$

oder in einer einfacheren Form für Γ^{ex}

$$\Gamma_{\text{Li}_{1+\delta}\text{X}}^{\text{ex}} \simeq \frac{2\gamma}{r} [v_{\text{LiX}} + \delta(v_i + v_n)] = \frac{2\gamma}{r} [v_{\text{LiX}} + (\xi - 1)(v_i + v_n)]. \quad (57)$$

Die Beziehung $\mu_{\text{Li}}^{\text{ex}} = \frac{2\gamma}{r} (v_i + v_n) = \frac{2\gamma}{r} v_{\text{Li}}$ folgt konsistent aus beiden Gleichungen über:

$$\mu_{\text{Li}}^{\text{ex}} = g^{\text{ex}} + (1 - x_{\text{Li}})dg^{\text{ex}}/dx_{\text{Li}} = d\Gamma^{\text{ex}}/d\xi.$$

Die Verschiebung in der entsprechenden Energiekurve schließt sowohl v_{LiX} (Verschiebung bei $\delta=0$) als auch $v_{\text{Li}} = v_i + v_n$ ein.

Die Aufwärtsverschiebung in μ_{Li} entspricht einer Verringerung der EMK (vs. Li), wie für LiFePO_4 gemessen.^[69] Hier sind für $v_{\text{Li}} \approx 10\%$ v_{LiX} und die überschüssigen Spannungen tatsächlich deutlich kleinere Werte zu erwarten, als es Abbildung 12 vermuten lässt.

In der zweiphasigen Art der Speicherung ist die Berechnung des EMK-Effekts unkomplizierter, da hier gemäß Gleichung (51) die EMK (d.h. μ_{Li}) direkt durch die Werte für μ der beteiligten Phasen gegeben ist (die wiederum in etwa gleich den Werten für μ° sind).

Der EMK-Effekt ist im Zweiphasensystem nicht sehr ausgeprägt, wenn beide in Kontakt stehenden Phasen durch den Kapillareffekt in ähnlicher Weise beeinflusst werden. In solch einem Fall ist der Term $\Delta(2\gamma v/r)$ relevant, der klein sein dürfte. Die Größenordnung des Effekts hängt jedoch vom Mechanismus der Phasenänderung ab. In einem Kern-Hülle-Mechanismus wird γ durch eine möglicherweise kleine Oberflächenspannung bestimmt, während das γ der Hülle stark durch den typischerweise größeren Oberflächenbeitrag beeinflusst wird. Der Effekt kann vor allem dann ausgeprägt sein, wenn nur eine Phase metastabil ist (siehe Abbildung 12). Wie zu Beginn gezeigt,^[17] führt ein massiver Lithiumeinbau in RuO_2 schließlich zu einem extrem feinen Gemisch von Li_2O und Ru, das wieder delithiiert werden kann, wodurch sich amorphes RuO_2 bildet. Unter milder Lithiierung wandelt sich RuO_2 , wenn es mit Li gesättigt ist, in LiRuO_2 um, welches aber nun kristallin ist. Somit sind schon signifikante EMK-Veränderungen zu erwarten, wenn auch das beobachtete Ausmaß die Erwartungen deutlich übertraf.^[70,71] Die hierbei gemessene Spannung im offenen Stromkreis war um nicht weniger als 500 mV gegenüber der makroskopischen zweiphasigen Mischung $\text{RuO}_2:\text{LiRuO}_2$ erhöht. Zwei Punkte sind dabei auffällig: 1) der sehr große Exzesswert und 2) die Tatsache, dass dieser positiv ist. Letzteres wird offensichtlich, wenn Abbildung 12 betrachtet wird. Er gründet darauf, dass in unserem Beispiel die Li-arme Phase metastabil ist, während die Li-reiche Phase stabil ist. Der Abfall von μ_{Li} unter den makrokristallinen Wert spiegelt die Variation in der Gibbs-Energie wider, die günstig ist, wenn kristallines LiRuO_2 aus dem metastabilen RuO_2 anstatt aus dem stabilen RuO_2 heraus gebildet wird.

Die Analyse, die auf Gleichung (55) basiert, erlaubte eine weitreichende Interpretation dieser Resultate für RuO_2 . Sogar Vorhersagen über die erwartete Vorzeichenumkehr für die Exzess-EMK bei Überschreitung der Grenze zwischen der Zwei- und Einphasenmode wurden möglich.^[72]

Der zweite überraschende Aspekt ist, dass der Wert von 500 mV die üblichen Exzesswerte für nanokristalline Partikel bei weitem übersteigt. Formal würde man einen solchen Wert für unrealistische Kristallite atomistischer Größe erwarten. Es stellte sich tatsächlich heraus, dass, wann immer solch hohe Werte beobachtet wurden, RuO_2 amorph war. In der Tat folgt der Wert aus dem Verlust der Fernordnung und kann anhand der Freien Schmelzenthalpie bei Raumtemperatur quantita-

tativ erklärt werden. Für Details wird auf die Lit. [70,71] verwiesen. Dort und im Anhang IV wird auch dargelegt, dass schließlich beide Arten der Interpretation (amorphe und subnanokristalline Aggregate) in sehr grober Näherung bezüglich des Energieaspekts im Grunde genommen konsistent sind. Es läuft schlussendlich auf das simple Argument hinaus, dass Atome an den Grenzflächen in nanokristallinen Materialien so angesehen werden können, dass sie ihre Fernordnung verloren haben. (Hierbei wird stillschweigend angenommen, dass die Fernordnung unverändert bleibt. Als Gegenbeispiel ist LiFePO_4 heranzuziehen.)^[69] Die gleichzeitige Gültigkeit der beiden Faustregeln, nämlich dass 1) die Exzessenergie eines amorphen Materials durch ihre Freie Schmelzenthalpie bei Betriebstemperatur charakterisiert werden kann und 2) dass sie als Extremfall des Kapillareffekts verstanden werden kann, schließt die Gültigkeit der bemerkenswerten Beziehung zwischen γ und der Schmelzenthalpie $\Delta_m H_{\text{LiX}}$ ein, nämlich

$$\gamma \approx \frac{\Delta_m H_{\text{LiX}} r_0}{2v}. \quad (58)$$

Hierbei sind $r_0 \approx 1\text{--}10$ Å und v das molare Volumen der Verbindung. Man muss sich jedoch darüber im Klaren sein, dass diese Faustregeln nur Abschätzungen für die Größenordnungen sind. Ähnlich unpräzise (aber hilfreich) ist die Schlussfolgerung, dass r_0 durch den Partikelradius charakterisiert werden kann, der nötig ist, um den Schmelzpunkt durch Kapillarkräfte auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur zu senken (siehe Anhang IV).

Für eine verlässlichere Interpretation ist erneut die Analyse der Defektchemie ausschlaggebend (siehe Anhang I, II, III für mehr Details).

Obige Korrelation ist nur für eine zweiphasige Speicherung geradlinig. Nur in diesem letztgenannten Fall ist $\mu_{\text{Li}}^{\text{ex}}$, wie oben diskutiert, direkt auf $\mu_{\text{LiX}}^{\text{ex}}$ bezogen, welches mit der molaren Gibbs'schen Schmelzenergie korreliert werden kann: $\mu_{\text{LiX}}^{\text{ex}} \approx \Delta_m G_{\text{LiX}}$ [siehe Gln. (50), (51)]. Dieses Ergebnis wird auch aus Gleichung (55) gewonnen, wenn dg/dx_{Li} durch die Steigung der Doppeltangente ersetzt wird.^[70,71] Für nanokristalline Materialien ist die Behandlung des amorphen Zustands im Einphasenregime komplexer. Ignorierten wir einfach dg/dx_{Li} (d.h. wir nähmen eine konstante Verschiebung in der Darstellung von $g(x)$ an), würden wir $\mu_{\text{Li}}^{\text{ex}} = g_{\text{LiX}}^{\text{ex}} = \Delta_m G_{\text{LiX}}/2$ erhalten. Die Verallgemeinerung $v_{\text{Li}} \neq v_{\text{LiX}}/2$ und die naive Korrektur der obigen Resultate, wie in der Einphasensituation geschehen, würde uns $\mu_{\text{Li}}^{\text{ex}} = \frac{2\gamma}{r_0} v_{\text{LiX}} \left(\frac{v_{\text{Li}}}{v_{\text{LiX}}} \right) = \Delta_m G_{\text{LiX}} \left(\frac{v_{\text{Li}}}{v_{\text{LiX}}} \right)$ liefern.

Da jedoch die Rolle der Defekte für amorphe und kristalline Zustände sehr unterschiedlich ist, ist keine dieser Näherungen zufriedenstellend. Die Situation ist klarer, wenn wir die Gleichung $\Gamma^{\text{ex}} = \mu_{\text{LiX}}^{\text{ex}} + \delta\mu_{\text{Li}}^{\text{ex}}$ betrachten. Den ersten Term (der den Zustand für $\delta=0$ beschreibt) durch $\frac{2\gamma}{r_0} v_{\text{LiX}}$ oder durch die Gibbs'sche Schmelzenthalpie abzuschätzen, mag eine akzeptable Näherung sein. Eine ähnliche Approximation für den zweiten Term, der die Defektbildung beschreibt und den relevanten Term für die EMK darstellt, ist jedoch inakzeptabel. Die Defektbildung bei der Anordnung von Clustern

ohne Fernordnung ist doch sehr verschieden von der Situation im nanokristallinen Zustand. Fehlstellen und Zwischengitterstellen können bevorzugt an Orten gebildet werden, wo sie die mechanische Spannung aufgrund der Inhomogenität freisetzen können, sodass die Freien Bildungsenergien der ionischen Punktdefekte deutlich kleiner werden können.^[73] Andererseits wäre es vorstellbar, dass die elektronischen Defekte einfacher als im kristallinen Zustand untergebracht werden, womit selbst das Vorzeichen $\mu_{\text{Li}}^{\text{ex}}$ nicht eindeutig bliebe. Eine typische \mathcal{E} vs. δ -Kurve amorpher Materialien ist deutlich ausgemerzt: flacheres Erscheinungsbild innerhalb des Homogenitätsbereichs der kristallinen Phase kombiniert mit einer ausgedehnteren Mischbarkeit. (Das Verhalten ist nahe an der in Abschnitt 8 untersuchten Situation, vgl. Abbildung 23 dort). Abgesehen von den kinetischen Effekten kann dies folgenden Aspekten zugeschrieben werden: 1) Abflachung aufgrund des einfacheren Li-Einbaus (höheres K_{Li} im N-Regime, vgl. Abbildung 19, 23 in Abschnitt 8); dann muss jedoch \mathcal{E} gegenüber der kristallinen Situation erhöht sein; 2) günstige Wechselwirkungen wie etwa $\text{Li}_i^* + e' \rightleftharpoons \text{Li}_i^x$ im N-Regime. Ein dominierender Effekt würde auf eine Gleichung führen, die Gleichung (31) ähnlich ist, aber keinen Faktor 2 aufweist. 3) Natürliche Abflachung für größere δ [Gl. (31)], sollten konkurrierende Phasen weniger relevant werden.

Eine geschrumpfte Mischungslücke wurde auch für nanokristalline Materialien beobachtet. Dies kann kaum durch Kapillarität allein erklärt werden. Es ist anzunehmen, dass Defektkonzentrationen vergleichsweise klein sind [vgl. Gl. (54)]. Wenn man sich beispielsweise auf das N-Regime in FePO_4 konzentriert, würden die μ° -Werte von i und n ansteigen und K_{Li} kleiner werden, was im Gegensatz zur Beobachtung steht, dass der Bereich der Mischbarkeit ausgedehnt wird. Erhöhte Mischbarkeit kann z. B. auf die energetischen Kosten der Grenzflächenbildung zurückgeführt werden, die bei geringer Größe nicht vernachlässigbar sind.^[74–77] Diese Einbuße kann sich deutlich verändern, wenn Gradienteneffekte einbezogen werden. Die entsprechende Cahn-Hilliard-Korrektur begünstigt abgestufte Grenzflächen. (Neuere TEM-Ergebnisse^[78,79] zeigten sogar deutliche Effekte einer langreichweitigen Ordnung an Grenzflächen in Nanoprobe(n).)

Sogar innerhalb der Mischungslücke ist das Spannungs-Zusammensetzungs-Profil für Nanokristalle üblicherweise nicht horizontal. Ein Grund ist die unvermeidliche Variation der Größe, der Form und der Oberflächenchemie (Verteilung von w innerhalb des nanokristallinen Ensembles).^[80]

Es gibt einen noch fundamentalen Aspekt, der erwähnt werden sollte. Dieser ist jedoch auf extrem geringe Partikelgrößen beschränkt.^[81] In solch extremen Fällen erfährt das chemische Potential eines einzelnen Nanopartikels einen Beitrag von der Konfigurationsentropie des Partikels. Die Nanopartikel verhalten sich dann wie ein Intermediat zwischen ausgedehnten Festkörpern und atomaren Partikeln, und man muss mit verschiedenen Ladungsträgerdichten von Partikel zu Partikel rechnen, sogar wenn diese in Bezug auf Struktur, Form und Größe identisch sind.

Bei extrem geringer Größe ist zu erwarten, dass die Standardpotentiale^[81] nicht nur aufgrund der Kapillarität, sondern auch aufgrund der energetischen Eingrenzung der

Punktdefekte variieren, ein bekannter Effekt im Falle elektronischer Defekte.

Ein Größeneffekt, der bei größerem Radius schon relevant sein kann, betrifft die Konfigurationsentropie der Defekte; er tritt in Nanokristallen auf, in denen Raumladungszonen überlappen und damit den gesamten Kristalliten erfassen.^[82]

Augenscheinlich hält die Thermodynamik im Nanobereich eine Vielzahl von Herausforderungen bereit, und zahlreiche Eigenschaften, die im Zusammenhang mit Li-Batterien stehen, sind bei weitem noch nicht verstanden.

6. Speicherung an Grenzflächen und „Job-Sharing“

Höherdimensionale Defekte können zu zusätzlicher Li-Speicherung führen, wenn bestimmte Gitterplätze zugänglich sind und ihre Besetzung energetisch nicht zu aufwändig ist ($\mu_{\text{Li}} < \mu_{\text{Li}}^{\text{ex}}$). Die Gleichgewichtsverteilung zwischen Gitterplätzen im Inneren (Kern) der Grenzfläche (wo sie eine andere Energie als in der Volumenphase haben) und in der Volumenphase (Bulk) kann berechnet werden über

$$\mu_{\text{Li}}^{\text{ex}}(\text{Bulk}) + RT \ln a_{\text{Li}}(\text{Bulk}) = \mu_{\text{Li}}^{\text{ex}}(\text{Kern}) + RT \ln a_{\text{Li}}(\text{Kern}). \quad (59)$$

Die Kern-Speicherung von neutralem Lithium resultiert hierbei aus der veränderten Struktur, welche zu einem Unterschied in den $\mu_{\text{Li}}^{\text{ex}}$ -Werten führt.

Speicherung an Grenzflächen kann ebenso mit der Bildung einer Überschussladung verbunden sein, was z. B. zu einer Akkumulation von Li^+ im Inneren von Korngrenzen führen kann, während die Elektronenwolke weiter in die angrenzenden Kristallbereiche ausgedehnt sein kann (oder umgekehrt). Eine solche zusätzliche Li-Speicherung kann auch im Zusammenhang mit der Speicherung im Inneren von Versetzungen und in eingefrorenen Leerstellen, wie sie z. B. in kohlenstoffhaltigen Materialien auftreten, diskutiert werden.^[23]

Während sich all dies konzeptionell nicht von der Speicherung in einer metastabilen 3D-Struktur unterscheidet, erlaubt der Kontakt zweier Phasen einen neuen interessanten Speichermechanismus, der einzig auf der Bildung von Raumladungszonen basiert und der im restlichen Teil dieses Abschnitts im Mittelpunkt der Betrachtungen stehen soll.

Dieser Mechanismus führt zu der bemerkenswerten Besonderheit, dass einzig und allein der Kontakt zweier Phasen (ohne Überschuss-Speicherung im Inneren der Grenzfläche), von denen keine für sich allein genommen Lithium speichern kann, dazu führt, dass es trotzdem zu einer Lithium-Speicherung kommt („Job-Sharing“-Mechanismus).^[20,21] Betrachten wir z. B. den Kontakt zwischen Li_2O und Ru. Es ist bekannt, dass keine der beiden Phasen Lithium in nennenswerten Mengen speichern kann, da Li_2O keine zusätzlichen Elektronen und Ru offensichtlich kein Li^+ aufnehmen kann. Die nanoskopische Mischung beider Phasen ist jedoch in der Lage, Lithium in signifikanten Mengen zu speichern (vgl. Region E in Abbildung 3).

Die Begründung hierfür ist einfach: Ru als Edelmetall kann in seiner äußersten Schicht leicht Elektronen aufneh-

men, während Li_2O aufgrund seiner Antifluorit-Struktur leicht zusätzliche Lithium-Ionen speichern kann (Abbildung 13).^[20,21] Dasselbe Phänomen ist auch bei anderen Produktgemengen anderer Konversionsreaktionen oder bei gezielt hergestellten Zwei-Phasen-Kontakten zu erwarten.

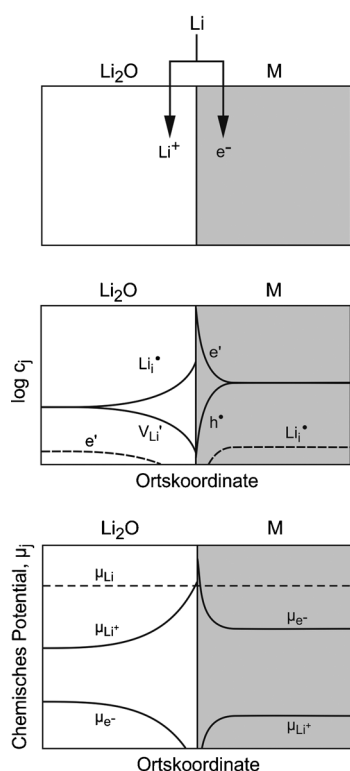


Abbildung 13. Mechanismus, Defektkonzentration und chemische Potentiale an einem Job-Sharing-Kontakt. Wiedergabe aus Lit. [22] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

Verkleinert man in einem Gedankenexperiment die Ausdehnung der einzelnen Phasen bis auf die atomare Skala, erkennt man leicht, dass diese Art der Speicherung die Verbindung zwischen einem elektrostatischen und einem chemischen Kondensator bildet.

Abbildung 13 zeigt die thermodynamische Situation, wobei wir zum Zwecke der thermodynamischen Definiertheit jeweils eine winzige Aufnahme von e^- in Li_2O bzw. von Li^+ in Ru erlauben. Offensichtlich wird eine Speicherung von Li auch dann erreicht, wenn die $\mu_{\text{Li}^+}^\circ$ -Werte (in der jeweiligen Phase) und der μ_{Li^-} -Wert unverändert bleiben. Das liegt an der Heterogenität des Prozesses, d. h.

$$“\text{Li}” = \text{Li}^+(\alpha) + e^-(\beta). \quad (60)$$

Die wohlbekannte Unterpotential-Abscheidung von Li, hervorgerufen durch die Adsorption von Li^+ aus dem Elektrolyten (während das e^- durch die Elektrode stabilisiert wird) kann als ein Spezialfall verstanden werden.

Ein weiterer, sehr relevanter Spezialfall ist die mögliche Speicherung im SEI^[83,84] („solid electrolyte interface“; Grenzfläche zwischen fester Elektrode und flüssigem Elektrolyten), der Passivierungsschicht, die sich an der Grenzflä-

che Elektrode/Elektrolyt bei sehr tiefen oder hohen Potentialen bildet. Das SEI ist eine dünne, ionenleitende, aber elektronenblockierende Schicht, die die kinetische Stabilität vieler Elektrode-Elektrolyt-Kontakte sicherstellt. Neben irreversibler Li-Speicherung im SEI (äquivalent zu einer irreversiblen Passivierungsreaktion) ist auch die Löslichkeit von Li^+ im SEI (näherungsweise mit Li_2O zu identifizieren, kompensiert durch e^- in der Elektrode (bzw. im Stromsammel), möglich. Man beachte hierbei, dass die gleichzeitige signifikante Aufnahme von sowohl Li^+ als auch e^- in einer stationären passivierenden SEI unwahrscheinlich ist, da die Schicht sonst gemischtleitend würde (oder zumindest Li-durchlässig), mit der Folge eines weiteren Schichtwachstums.

Im Folgenden ist es hilfreich, Volumen- und Job-Sharing-Grenzflächen-Mechanismen mit Blick auf Größen- und Spannungsabhängigkeiten zu vergleichen. Für detaillierte Betrachtungen der relevanten Defektchemie in entsprechenden, durch Raumladungszonen dominierten Fällen vgl. Lit. [22]. Der Einfachheit halber behandeln wir ein heterogenes Schichtsystem (vgl. Abbildung 14) mit veränderlicher

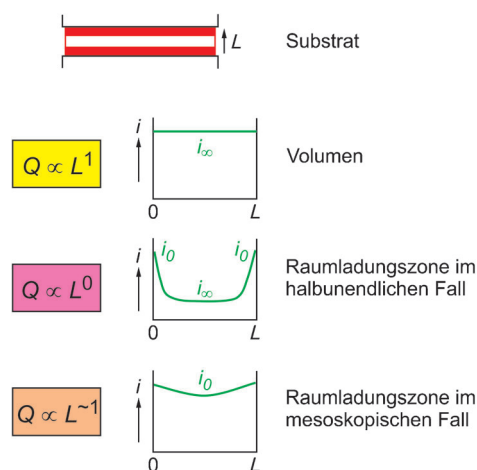


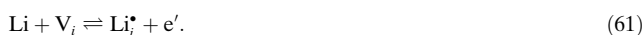
Abbildung 14. Abhängigkeit der Speicherkapazität an Raumladungszonen von der Schichtdicke für dünne (Mitte) oder sehr dünne Schichten (unten) im Vergleich zur Volumenspeicherung (oben).

Schichtdicke L . Offensichtlich ist die gespeicherte Masse Q im Falle der Volumenspeicherung proportional zu L . Im Gegensatz dazu ist die Speicherung in halbumendlichen Raumladungszonen (d. h. die Raumladungszonen umfassen nicht die ganze Schicht) unabhängig von L , während sie sich in der mesoskopischen Situation, in der einzelne Raumladungszonen überlappen, wieder hin zu einer zu L proportionalen Abhängigkeit entwickelt.

Aufschlussreicher ist die Abhängigkeit von \mathcal{E} bzw. a_{Li} . Der Einfachheit halber betrachten wir dieses Mal nur die Speicherung auf Zwischengitterplätzen und nehmen an, dass wir eine unerschöpfliche Anzahl freier Gitterplätze und keine Wechselwirkungen zwischen diesen haben. (Erweiterungen dieser Situation sind unkompliziert, aber komplex.)

Rufen wir uns in Erinnerung, wie wir die in der Volumenphase gespeicherte Masse Q (oder δ) berechneten

[Gl. (31)] und betrachten zuerst die homogene Reaktion (vgl. N-Regime in Abbildung 4–8)



Aufgrund der Elektroneutralität, $[\text{Li}_i^{\bullet}] = [\text{e}']$, gilt

$$Q \propto [\text{Li}_i^{\bullet}] \propto a_{\text{Li}}^{1/2} \quad (62)$$

Für die heterogene Situation ergibt sich

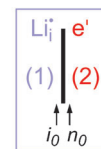
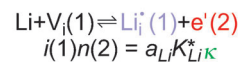


wobei wir im Moment noch nicht angeben müssen, auf welche Position wir uns in der Raumladungszonen beziehen. Das Gleichgewicht der chemischen Potentiale, welches zu Massenwirkungsgesetzen führte, muss durch das Gleichgewicht der elektrochemischen Potentiale ersetzt werden. Die Heterogenität hat zwei charakteristische Eigenschaften zur Folge: 1) Die rein chemische Massenwirkungskonstante (K_{het}) setzt sich zusammen aus dem μ_i° -Wert der Phase α , aber aus dem μ_n° -Wert der Phase β . 2) K_{het} muss um den Abfall des elektrischen Potentials zwischen diesen beiden Punkten korrigiert werden, welcher wiederum von den Konzentrationen abhängt. (Das ganze Problem kann unter Benutzung der Poisson-Gleichung gelöst werden, was zu Gouy-Chapman- oder Mott-Schottky-Profilen führt.) Dieser Abfall des Potentials beinhaltet sowohl den Abfall in Phase α ausgehend vom Volumeninneren bis zur äußersten, der Phase β benachbarten Schicht, den Abfall von dieser Schicht hin zur äußersten Schicht der Phase β , sowie den Abfall von dort bis in das Innere der Phase β hinein.

Wir gehen das Problem am besten an, indem wir uns in Gleichung (63) auf die jeweils äußersten Schichten der Phasen beziehen, welche den abrupten Übergang definieren (bezeichnet mit $\alpha, 0$ und $\beta, 0$), da diese das Profil der Raumladungszonen begrenzen. An dieser Grenze müssen die elektrochemischen Potentiale gleich sein, sodass aus Gleichung (63) folgt

$$[\text{Li}_i^{\bullet}(\alpha, 0)][\text{e}'(\beta, 0)] = K_{\text{het}} \kappa a_{\text{Li}}, \quad (64)$$

wobei K_{het} die Massenwirkungskonstante zu Gleichung (63) darstellt und $\kappa = \exp\left(-\frac{F \phi(\alpha, 0) - \phi(\beta, 0)}{RT}\right)$ durch die Potentialdifferenz zwischen $\alpha, 0$ und $\beta, 0$ bestimmt ist. Ausgehend von diesen Positionen nehmen die Konzentrationen in die jeweilige Phase hinein ab. Wir erhalten eine einfache Lösung, wenn wir die Potentialdifferenz zwischen den äußersten Schichten vernachlässigen können, was einer atomar kleinen Entfernung zwischen den Kontakten entspricht, d. h. $\kappa = 1$. Auf diese Näherung wird in Abbildung 15 zurückgegriffen. Das Integral über die Gouy-Chapman-Profile, die auf diese Weise auf beiden Seiten gebildet werden, entspricht dann jeweils der Gesamtladung. Diese Integrale unterscheiden sich zwar im Vorzeichen, sind aber vom Betrag her gleich. Es ergibt sich, dass die Gesamtladung proportional zur Wurzel der obigen Grenzflächenkonzentrationen sowie zu den dielektrischen Kennzahlen ϵ_{α} , ϵ_{β} ist.^[85] Daher sind auch die Grenzflächenkonzentrationen proportional zueinander. Dies resultiert in



Gouy-Chapman halbbunendlich

$$\begin{aligned} Q(1) &= Q(2) \\ \sqrt{i_0(1)} &= \sqrt{n_0(2)} \\ i_0(1) &= n_0(2) \\ i_0 n_0 &= a_{\text{Li}} K_{\text{Li}}^{\bullet} \kappa_0 \\ i_0^2 &= a_{\text{Li}} K_{\text{Li}}^{\bullet} \kappa_0 \\ i_0 &\propto \sqrt{a_{\text{Li}}} \end{aligned}$$

$$Q \propto a_{\text{Li}}^{1/4}$$

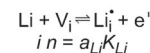
(Kleine Effekte! $\longleftrightarrow \kappa_0 = \text{const}$)

mesoskopisch

$$Q \propto L \cdot i_0$$

$$Q \propto a_{\text{Li}}^{1/2}$$

Volumen



$$Q \propto i \propto a_{\text{Li}}^{1/2}$$

Abbildung 15. Abhängigkeit der Kapazität beim „Job-Sharing“ von der Aktivität für dünne (links) und sehr dünne Schichten (mittig) im Vergleich zur Volumenspeicherung, solange der elektrische Potentialabfall über dem Kern der Grenzfläche ignoriert werden kann. Man beachte, dass i , n , K sich hier auf molare Konzentrationen beziehen.

$$Q \propto [\text{Li}_i^{\bullet}(\alpha, 0)]^{1/2} \propto a_{\text{Li}}^{1/4}, \quad (65)$$

was sich deutlich von Gleichung (62) unterscheidet. (Die Proportionalitätskonstante ist gegeben durch $\sqrt{2\epsilon_{\alpha}RT}$ multipliziert mit der Fläche.)

Wird L so weit verkleinert, dass die Raumladungszonen stark überlappen und die Werte von $\text{Li}_i^{\bullet}(\alpha, 0)$ und $\text{e}'(\beta, 0)$ näherungsweise in der gesamten Phase α bzw. β angenommen werden, ergibt sich wieder eine $a^{1/2}$ -Abhängigkeit:

$$Q \rightarrow \text{prop. } a_{\text{Li}}^{1/2} \quad (66)$$

Bei diesem Grenzwert verhält sich das Gemenge also wie ein Pseudo-Einphasensystem. Der Vergleich der Gleichungen (62) und (65) liefert

$$Q_{\text{scl}}/Q_{\text{bulk}} \propto a_{\text{Li}}^{-1/4} \quad (67)$$

was zeigt, dass Speicherung in der Volumenphase und den Raumladungszonen gleichzeitig auftritt, wobei die Speicherung in den Raumladungszonen für höhere Lithiumaktivitäten (niedrigere EMK) an Bedeutung verliert. Dies steht nicht im Widerspruch zu der Tatsache, dass die Speicherung an Grenzflächen bei üblichen Konversionsreaktionen nur bei sehr kleinen Spannungen zu Tage tritt (vgl. Abbildung 3, Region E). Der Grund hierfür liegt bei diesen Beispielen darin, dass die Phasen mit aktiven Grenzflächen nur bei niedrigen Spannungen gebildet werden, während die entsprechenden Volumenphasen, die bei höheren Spannungen vorliegen, inaktiv sind.

Zur Vervollständigung obiger Diskussion muss gesagt werden, dass es nicht a priori gerechtfertigt ist, trotz des geringen Abstandes (s) die Spannungsdifferenz am Kontakt der beiden Phasen zu vernachlässigen. Die Sensibilität dieser Region wird durch die folgende Überlegung deutlich. Nimmt man eine ladungsträgerfreie Zone an, so erhält man einen linearen Potentialverlauf zwischen $(\alpha, 0)$ und $(\beta, 0)$, jedoch mit der gleichen extremen Steigung wie für $(\alpha, 0)$ und $(\beta, 0)$

selbst. Dieser Potentialabfall^[86] ist gegeben durch $\frac{s}{\epsilon_T} \sqrt{2\epsilon_T R T i_0}$ (ϵ_T : dielektrische Konstante der betreffenden Region), wobei i und K sich hier (im Gegensatz zu den anderen Abschnitten) auf molare Konzentrationen beziehen. Setzen wir nun $s \approx 0.5$ nm und $\epsilon_T \approx \epsilon_a = 10\epsilon_o$, so erhalten wir für $i_0 \approx (1/30)$ mol cm⁻³ eine Spannungsdifferenz von etwa 1 V, was viel größer ist als RT/F . Wenn auch die Identifizierung von ϵ_T mit ϵ_a oder ϵ_β das obere Limit darstellt, so ist doch κ sicherlich größer als 1. Beziehen wir diesen Zwischenbereich in die Betrachtung mit ein, so erhalten wir

$$a_{Li} = K_{het}^{-1} i_0^2 \exp \left[\frac{Fs \sqrt{2\epsilon_T R T i_0}}{RT \epsilon_T} \right] \propto Q^4 \exp(\text{const } Q) \propto \exp -\mathcal{E}. \quad (68)$$

Für große Speichermengen wird offensichtlich der Exponentialterm maßgeblich, welcher im dominanten Fall für eine Proportionalität zwischen \mathcal{E} und Q sorgt, wie sie für eine klassische elektrostatische Speicherung erwartet wird. Geringe Speichermengen bevorzugen die Speicherung in der entsprechenden diffusen Raumladungszone ($\mathcal{E} \propto p + q \ln Q$). Die vorhergesagte Form ist sehr ähnlich zu Bereich E in Abbildung 3. Die Tatsache, dass eher lineare Bereiche in den $\mathcal{E}(Q)$ -Verläufen in den experimentellen Untersuchungen von Speicherung an Grenzflächen auftreten, zeigt die Bedeutung des Spannungsabfalls zwischen den Phasen.

Schrumpfen die Partikelgrößen auf atomare Dimensionen, so muss der Exponentialterm durch 1 ersetzt werden und der Exponent $1/4$ durch $1/2$ (vgl. Abbildung 15), was die Bulk-Antwort der sich ergebenden virtuellen Phase darstellt.

Es ist zu erwarten, dass zukünftige Untersuchungen zum Job-Sharing-Mechanismus interessante Informationen auch über den reinen Batterieaspekt hinaus liefern werden. Im Hinblick auf mögliche Anwendungen ist es insbesondere der nützliche Kompromiss zwischen Leistungs- und Energiedichte, der zum Tragen kommen könnte.

7. Anmerkungen in Bezug auf Nicht-Gleichgewichte: die Bedeutung von Punktdefektchemie und Morphologie

In diesem Abschnitt betrachten wir kurz die Situation unter Stromfluss aus drei Gründen:

- 1) Genau genommen konzentriert sich die Thermodynamik nicht nur auf das Gleichgewicht (Thermostatik), sondern beschäftigt sich auch mit Zusammenhängen von Rate vs. Triebkraft (irreversible Thermodynamik). Dies ist insbesondere der Fall im Bereich linear irreversibler Thermodynamik, bei der die relevanten Widerstände und Kapazitäten als Gleichgewichtsgrößen aufgefasst werden können (im Sinne des ersten nicht-konstanten Terms einer Taylor-Entwicklung der Geschwindigkeit nach einer Triebkraft).
- 2) Die weiter oben betrachtete Defektchemie ist nicht nur wichtig, um Speicherung im Gleichgewicht, sondern auch um kinetische Phänomene wie Diffusions-, Migrations-, Transfer- oder Reaktionsraten zu verstehen.
- 3) Das Gleichgewicht bei Raumtemperatur zu erreichen, ist nicht trivial; die Behandlung einiger charakteristischer kinetischer Eigenschaften ist deshalb durchaus hilfreich.

Außerhalb des Gleichgewichts wird die Situation allerdings zwangsläufig sehr spezifisch, sodass ein paar Anmerkungen ausreichen sollen. Für weitere Details sei der Leser auf die Literatur verwiesen.^[29]

Solange die globale Energetik betrachtet wird, kann festgehalten werden, dass Nicht-Gleichgewicht mit einer von null verschiedenen (aber natürlich positiven) Entropie-Produktion verbunden ist $\delta_{int} S$.

Für konstantes p , T gilt

$$-T \delta_{int} S = d\tilde{G} < 0 \quad (69)$$

wobei $d\tilde{G}$ die Änderung der gesamten Gibbs-Funktion ist und auch Terme der elektrischen Arbeit enthält. Die Entropieproduktion kann als Produkt von Flüssen und Überspannungen geschrieben werden.^[87] Überspannungen bedeuten geringere Effizienz und eine von null verschiedene Dissipation, was auch durch Widerstände R (Diffusions-, Transfer-, Reaktionswiderstand usw.) ausgedrückt werden kann. Dies führt für einen von null verschiedenen Strom I zu einer Spannung U , die von E gemäß

$$U(I) = E + \sum_i I R_i \quad (70)$$

abweicht. In Gleichgewichtferne, was insbesondere für Reaktionswiderstände leicht erreicht werden kann, werden die R_i -Werte stromabhängig. Für den Ladevorgang definieren wir den Strom als positiv, d.h. $U > E$, während er für die Entladung negativ ist und damit $U < E$. Verluste aufgrund solcher Widerstände können vielfältige Ursachen haben, wie z.B. träge elektrochemische Reaktionskinetik, langsame Transportkinetik im Elektrolyten, Konzentrationspolarisation im Elektrolyten, Polarisation durch die Passivierungsschicht, Kontaktschwierigkeiten im Netzwerk der Elektrode, Nukleationseffekte und vor allem Transportprobleme in den Elektroden.

Der letzte Punkt ist in der Tat häufig der relevante. Sofern solche Transporteffekte betroffen sind, gilt es zunächst die Ladungsträgerchemie zu optimieren. Hier sind Dotierung, Partialdrücke der einzelnen Komponenten und Temperatur die klassischen Optimierungsparameter. Können wir annehmen, dass alle Komponenten außer Li invariant sind, so bleiben als Parameter noch die Dotierkonzentration, die Partialdrücke dieser Komponenten sowie die Präparations-temperatur. In Abschnitt 3 haben wir z.B. den Effekt einer eingefrorenen Sauerstoff-Stöchiometrie in TiO₂ auf die Defektchemie bei Raumtemperatur untersucht.^[50,88] Hier muss man anmerken, dass immer wenn die maßgeblichen ionischen Li-Defekte (z.B. Li_i[•] in TiO₂) und elektronischen Defekte (z.B. e' in TiO₂) unterschiedlich geladen sind (wie für große Speichereffekte typischerweise erwartet) der Effekt der Dotierung – wenn auch möglicherweise spürbar – nicht außergewöhnlich hoch sein wird, da der Einfluss auf diese Volumenkonzentrationen von entgegengesetzter Natur ist. Es stellt sich heraus, dass auch heterogenes Dotieren, oder allgemeiner die Einführung von Grenzflächen, von großer Bedeutung für die Defektchemie ist.^[81] Die Aufspaltung von Konzentrationsprofilen führt zum gleichen entgegengesetzten Verhalten von Ladungsträgern. Aber hier mag die Hete-

rogenität in einer schichtartigen Konfiguration vorteilhaft genutzt werden: z. B. indem erhöhter ionischer Transport an der Grenzfläche und elektronischer Transport hauptsächlich in der Volumenphase stattfindet. Die Relevanz dieses Verfahrens für die Elektrodenkinetik muss noch untersucht werden. In jedem Fall ist dieses gegensätzliche Verhalten ausgesprochen von Vorteil für Elektrolyte, in welchen die Akkumulation von Li^+ einhergehend mit einer Verarmung des Gegenions erwünscht ist. Auf diesen Sachverhalt kommen wir kurz im Zusammenhang mit so genannten „Soggy-Sand“-Elektrolyten zurück (siehe Abschnitt 8).^[89]

Wenn alle Möglichkeiten zur Verbesserung der Transportkoeffizienten ausgeschöpft sind, ist ein verbleibender Optimierungsparameter die Verkleinerung der Diffusionslänge. Das ist der Hauptgrund, weswegen man versucht, die Elektrodenpartikel in den Nanogrößenbereich zu bringen. Da gängige Lithium-Diffusionskoeffizienten in Festkörpern bei Raumtemperatur in der Tat klein sind und nicht besonders stark erhöht werden können, ist die Verkleinerung der Partikel in der Tat das einzig verbleibende Hilfsmittel, zumal die Diffusionszeit proportional zu $D_{\text{Li}}/(\text{Partikelgröße})^2$ ist. Speicherzeiten in der Größenordnung von Jahren für 1 mm große Partikel reduzieren sich auf weniger als eine Sekunde für Nanopartikel. Jedoch kann dieser Effekt nur genutzt werden, solange sowohl e^- als auch Li^+ entsprechend schnell zu den unzähligen winzigen Partikeln (oder aktiven Grenzflächen) transportiert werden können. Ein einfacher Zugang von Li^+ ist über die Verwendung flüssiger Elektrolyte in einer vorzugsweise hierarchisch aufgebauten porösen Struktur gewährleistet. Der Zugang der Elektronen ist garantiert, solange die Elektrodenpartikel aus guten elektrischen Leitern, wie z. B. Graphit, bestehen. Aussichtsreiche Materialien wie LiFePO_4 oder TiO_2 sind allerdings recht isolierend, sodass üblicherweise Kohlenstoff als elektronenleitende Phase zugesetzt wird.

Abbildung 16 zeigt viel leistungsfähigere Netzwerk-lösungen unterschiedlicher Dimensionalität im Sinne einer Nanostrukturierung, welche ionische und elektrische Verdichtungen bis hinunter auf die Nanoskala implementieren.^[90–93] Als weitere Vertreter einer Vielzahl von Literaturbeispielen seien die Morphologien in Lit. [94–99] genannt.

Die praktische Leistungsfähigkeit wird häufig durch die Volumenänderung während der Speicherung massiv eingeschränkt.^[94] Ein sehr lehrreiches Beispiel hierfür ist Sn, welches prinzipiell eine Menge Li lösen kann, jedoch in kompakter Form aus genau diesem Grund unbrauchbar ist. Die in Abbildung 17 dargestellte Nanostruktur zeigt eine aufschlussreiche Lösung dieses Problems, wobei gleich mehrere Fliegen mit einer Klappe erschlagen werden:^[92,93]

- 1) Die Partikel sind klein genug, um einen schnellen Ein- und Ausbau von Li zu gewährleisten.
- 2) Der Kohlenstoff fungiert als Elektronenpfad.
- 3) Die Li^+ -Ionen werden über den Elektrolyten zu der großen Kohlenstoffoberfläche transportiert und können auch in die Kohlenstoffmatrix hinein zu den Sn-Partikeln wandern.
- 4) Die Sn-Partikel sind (wenn auch elektrochemisch miteinander verbunden, vgl. (1), (2)) mechanisch entkoppelt, sodass Volumenänderungen kein Problem darstellen.
- 5) Die Kohlenstofffaser fungiert als Binder, der die Sn-Partikel zusammen hält.
- 6) Ein Transfer

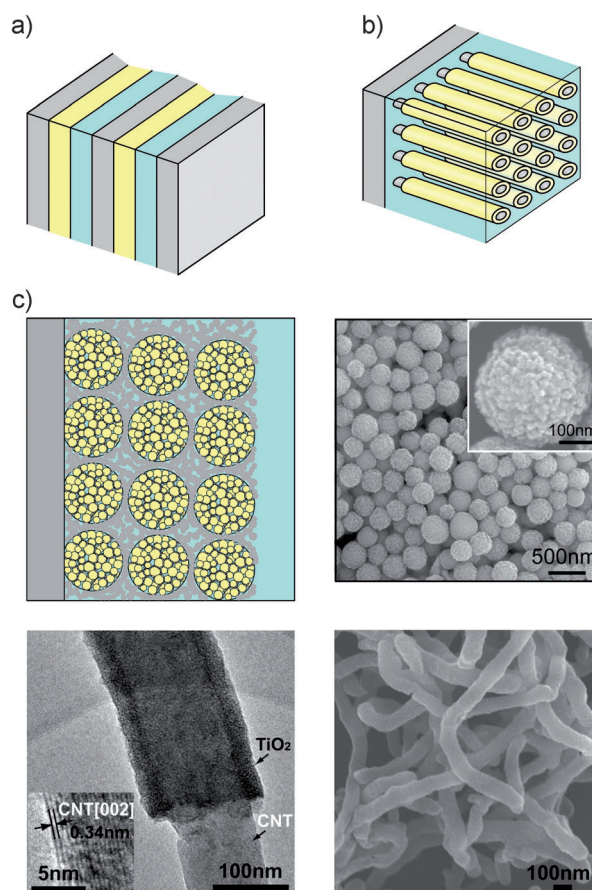


Abbildung 16. Lösungen für effektive gemischtleitende Netzwerke (siehe Text) durch a) 1D-Nanostrukturierung, b) 2D-Nanostrukturierung, c) 3D-Nanostrukturierung. Teilweise nachgebildet aus Lit. [91, 122] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry und der American Chemical Society.^[90–92]

von Sn-Kationen von den Partikeln zum Kohlenstoff, welcher in der Kohlenstoffstruktur zu einer elektrochemischen Ostwald-Reifung der Partikel führen würde, ist unwahrscheinlich. 7) Es ist anzunehmen, dass der Kohlenstoff-Elektrolyt-Kontakt die notwendige kinetische Stabilität bei niedrigen Spannungen liefert.

Soweit Konversionsspeicherung und Grenzflächenspeicherung betroffen sind, spielt die Kinetik eine entscheidende Rolle. Im ersten Fall ist die Kinetik extrem anspruchsvoll und verhindert damit vielleicht die kommerzielle Nutzung dieses Mechanismus. Im zweiten Fall ist die Situation gerade umgekehrt. Hier bietet die günstige Kinetik gerade den Hauptvorteil. Dies konnte eindrucksvoll in Lit. [88] an nanoporösem TiO_2 beobachtet werden. Dort nimmt anfänglich die praktische Speicherfähigkeit mit steigender Lade-/Entladerate sogar zu, was darauf zurückgeführt werden kann, dass die Grenzflächenspeicherung die kinetisch komplexe Volumenspeicherung aus dem Feld schlägt.

Aber zurück zu den Gleichgewichtsüberlegungen. Die Tatsache, dass Nanopartikel benutzt werden und die Speicherkinetik von Mehrpartikelsystemen im Vordergrund steht, ist auch relevant für die Li-Verteilung in den einzelnen Partikeln. Den hohen Kosten zur Bildung von Grenzflächen ist es

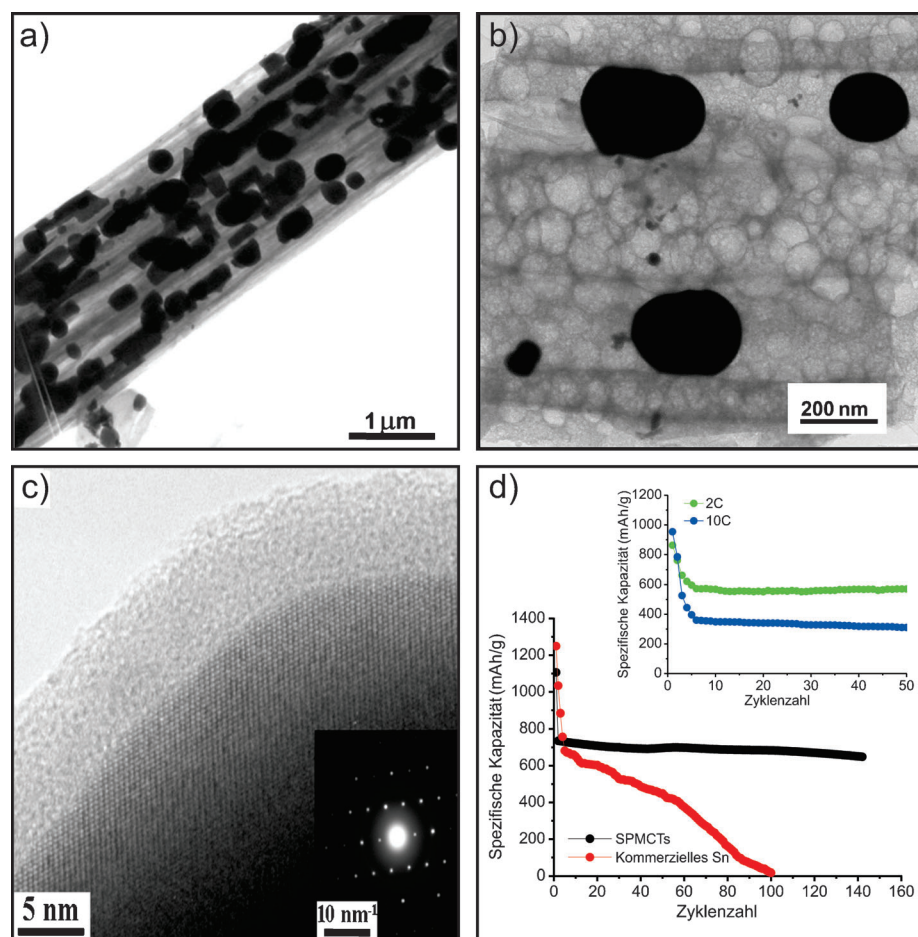


Abbildung 17. Zinn-Nanopartikel eingebettet in Kohlenstofffasern (TEM). Die mechanische Entkopplung der individuellen Partikel im Zusammenhang mit einer elektrochemischen Kopplung liefert im Vergleich zu makroskopischen Sn-Phasen eine deutlich verbesserte Zyklenstabilität. Wiedergabe aus Lit. [91] mit Genehmigung der American Chemical Society.

geschuldet, dass Phasenseparation in kleinen Kristalliten, sofern die makroskopische metastabile Mischphase nicht gerade energetisch sehr hoch liegt, vermieden wird (vgl. z. B. Lit. [74]). Unabhängig vom Grenzflächenbeitrag ist im $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ -System ein digitaler Speichermechanismus (kleine Partikel sind entweder vollständig mit Lithium gefüllt oder leer) schon allein aufgrund der nicht-monotonen $\mu_{\text{Li}}(x_{\text{Li}})$ -Funktion zu erwarten.^[100] Diese Erkenntnisse sind auch in Einklang mit dem Domino-Kaskaden-Modell (Speicherung in FePO_4).^[101] Eine zusätzliche Rolle spielen langreichweitige Ordnungseffekte (staging effects).^[78] Viele dieser Feinheiten, aber auch die hohe Reversibilität des $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ -Phasenübergangs können auf die sehr niedrigen Freien Exzessenergien der Nichtgleichgewichtszusammensetzungen zurückgeführt werden („beinahe Ein-Phasen-Speicherung“).^[102]

8. Defektchemie und die Suche nach neuen Materialien

Im Gegensatz zur Elektronik ist die Batterietechnologie eine vergleichsweise ausgereifte Technologie mit klaren Limitierungen. Entsprechend ist die Steigung in einer „Moore-

Darstellung“ mit erreichbarer Energiedichte vs. Zeit sehr flach. Was Li-basierte Batterien angeht, wurde das Feld insbesondere durch den Zugang zu verbesserten Elektrodenmaterialien und den Fortschritt in der Nanotechnologie vorangebracht. Es ist klar, dass auf dem Papier die Kombination $\text{Li}||\text{F}_2$ die höchste theoretische Energiedichte verspricht. In Verbindung mit Säure-Base-Reaktionen könnte sogar die Spannung erhöht werden, jedoch nur auf Kosten der Energiedichte.

Nun sollte man jedoch nicht vergessen, dass ein Hauptmotiv für die Verwendung von Sekundärbatterien der Umstand ist, dass sie sicher und die ablaufenden Reaktionen reversibel sind. Das Li-Luft-Konzept^[103,104] ist auf der Kathodenseite hinsichtlich der Kinetik kompliziert (vgl. die Kinetik der Sauerstoffreduktion z. B. in Brennstoffzellen), und es ist schwer vorstellbar, wie es die enormen Hürden hinsichtlich Reversibilität und Sicherheit für Anwendungen im Bereich der Elektromobilität nehmen soll. Mehr noch, die notwendigen Katalysatoren, die benötigt werden, um die Kinetik hinreichend zu verbessern, würden die ins Auge gefassten Energiedichten substanziell verringern. Wie erst kürzlich berichtet wurde,^[105] ermöglicht die Anwendung von Goldelektroden eine beachtliche Leistungsfähigkeit. Na-Luft-Batterien scheinen ohne die sehr teuren und schweren Edelmetallkatalysatoren auskommen zu können.^[106] Das $\text{Li}||\text{S}$ -System mag weniger heikel sein, doch

verspricht es auch nur eine geringere Spannung^[107] bei einer noch immer nicht-trivialen Redoxkinetik. Die verwandte $\text{Na}||\text{S}$ -Zelle^[108] stand lange im Vordergrund der Batterieforschung. Ihre sehr guten Leistungsmerkmale waren vor allem darauf zurückzuführen, dass bei einer Temperatur von 300 °C flüssige Elektroden, die durch einen keramischen Elektrolyten voneinander getrennt waren, benutzt wurden. Auch wenn immer mehr Festelektrolyte mit guter Leitfähigkeit zugänglich werden,^[109] ist es unwahrscheinlich, dass der Elektrolyt von Hochleistungssekundärbatterien bei Raumtemperatur selbst vollständig aus einem Festkörper aufgebaut sein wird – alleine schon wegen der Notwendigkeit eines guten Kontaktes zur Nanostruktur der Festkörper-Elektroden. Es existiert eine Vielzahl etablierter Flüssigelektrolyte, insbesondere basierend auf Alkylencarbonaten.^[83,84] Bei extremen Li-Aktivitäten beruhen die Stabilitäten auf dünnen und flexiblen Passivierungsschichten, welche normalerweise ionisch leitend, aber elektronisch isolierend sind.^[83,84] Vielversprechende aktuelle Elektrolytentwicklungen umfassen sogenannte „Soggy-Sand“- und Lithium-leitende Polyelektrolyte, welche hohe Leitfähigkeiten mit hohen Li-Überführungszahlen und guten mechanischen Eigenschaften verbinden.^[89,110,111]

Mit Blick auf die Sicherheit sind insbesondere ionische Flüssigkeiten von Interesse,^[112] allerdings wurden bisher noch keine geeigneten Lösungen entwickelt. Im Rahmen der Thermodynamik sind Elektrolyte nur insoweit von Bedeutung, dass sie Randbedingungen für die Stabilität setzen.

Was die Auswahl von Elektrodenmaterialien betrifft, spielt insbesondere das chemische Potential unter Standardbedingungen der entsprechenden Phase als thermodynamischer Suchparameter eine bedeutende Rolle. Es ist der entscheidende Parameter für die Spannung in zwei- oder mehrphasigen Speicherformen, bei denen schließlich die Gibbs'sche Standard-Reaktionsenthalpie zählt, aber es gibt darüber hinaus eine Orientierung in Bezug auf die Position innerhalb der Spannungsreihe (um die herum dann Löslichkeitseffekte für Abweichungen sorgen). Die Suche nach brauchbaren Phasen ist nicht nur eine Hauptaufgabe der anorganischen (und organischen) Strukturchemie, sondern mittlerweile auch der Computerchemie und kombinatorischen Synthese.^[113,114] Dennoch, was die Gleichgewichtskapazität angeht oder gar die praktische Energie- und Leistungsdichte, so spielt die Defektchemie eine wesentliche Rolle. Insbesondere im Einphasen-Modus ist es die Defektchemie, die sowohl die Kapazität als auch die Veränderung der Spannung um den stöchiometrischen Punkt herum bestimmt. Hierbei sind die Massenwirkungskonstanten der relevanten defektchemischen Reaktionen die entscheidenden Faktoren.

Im Folgenden sollen daher aus dem Blickwinkel der Defektchemie die praktisch relevanten, klassischen Speichermechanismen, insbesondere die Einphasenspeicherung, mit Blick auf die notwendigen Materialherausforderungen betrachtet werden. Im Wesentlichen werden wir hierzu die Informationen aus den Gleichgewichtsdiagrammen \mathcal{E} vs. δ (siehe z.B. Abbildung 6), die auf den defektchemischen Diagrammen basieren, aus.

Während verschiedene Lösungen für die Anodenseite angeboten werden^[26] (Si, Sn usw. mit theoretischen Kapazitäten über 1000 mA h g⁻¹),^[115,116] ist es auffallend, dass weit weniger Optionen für die Kathodenseite in Aussicht stehen.^[26] (Nur die wenigsten Kathoden erreichen Kapazitäten jenseits der 200 mA h g⁻¹.) Um hier einen tieferen Einblick zu gewinnen, wollen wir diesen Aspekt defektchemisch analysieren.

Neben chemischen und kristallographischen Besonderheiten ist ein genereller Tatbestand anzuführen, der mit dem Einbau von Li (Variation von μ_{Li}), sprich dem Einbau von sowohl Li^+ (Variation von μ_{Li^+}) als auch e^- (Variation von μ_{e^-}) verbunden ist. In ionischen Materialien bezieht sich der erste Beitrag hauptsächlich auf eine kristallographische Frage (zur Verfügung stehende Gitterplätze) und ist für Kathode und Anode nicht wesentlich verschieden. Hingegen ist zu erwarten, dass sich die Aufnahme von Elektronen sehr wohl für Kathoden- und Anodenmaterialien unterscheidet. Demgemäß wird der unterschiedliche Einfluss von Anode und Kathode auf die Veränderung von μ_{Li} besonders durch die unterschiedliche Veränderung der μ_{e^-} -Werte reflektiert.

Es ist intuitiv klar, dass Phasen, die thermodynamisch dem metallischem Lithium nahestehen (im Sinne von μ_{Li}), d.h. Anodenmaterialien, typischerweise weniger Probleme damit haben, Elektronen aufzunehmen, ohne dabei die

Spannung zu sehr zu verändern; der thermodynamische Grund hierfür ist die „elektronische Nachbarschaft“ zu Lithium. Diese Aussage ist jedoch mit Vorsicht zu genießen, da „Nachbarschaft“ zu Li und Wechselwirkungen zwischen Ionen und Elektronen eigentlich vom Bild der ionischen Bindung wegführen. Allgemeiner gesagt können wir festhalten, dass der Li-Einbau aufgespalten werden kann in einen mit der geometrischen Aufnahme verbundenen Teil und einen die chemische Bindung betreffenden Teil, wobei letzterer entscheidend für die prinzipiellen Unterschiede zwischen Kathode und Anode ist.

Im Gegensatz zu anodischen Phasen kann die Zugabe von nur wenigen Elektronen (natürlich zusammen mit dem Einbau von Li^+) zu einer hoch oxidierten kathodischen Phase μ_{Li} drastisch erhöhen (im Einphasenmodus) und daher die Spannung erniedrigen.^[117] Diese sensible Abhängigkeit (die normalerweise durch Übergangsmetalle abgeschwächt wird) führt nicht nur zu einer ungewollt steilen Spannungsänderung, sondern aus dem selben Grund (empfindliche Veränderung der Gibbs-Energie) wird auch der homogene Bereich extrem eingengt, da nun die Bildung von konkurrierenden Phasen begünstigt wird. Für eine Anode ist ein starker Anstieg von μ_{e^-} und schließlich μ_{Li} hingegen durch die Tatsache begrenzt, dass das chemische Potential von elementarem Li die Asymptote bildet. Des Weiteren vermag die direkte Nachbarschaft zu Lithium dazu führen, dass ein signifikanter Anteil des (z.B. auf Zwischengitterplätzen) eingebauten Li nicht dissoziiert, was zu ungeladenen (Zwischengitter)-Defekten führt. Die resultierende Verbindung tendiert dazu, weniger ionisch und stärker metallisch zu sein.

Tatsächlich erfordern die in Sn oder Si beobachteten hohen Nicht-Stöchiometrien günstige Wechselwirkungen zwischen Li^+ und e^- . Im ionischen Modell können sie über Aktivitätskoeffizienten und/oder zu einem gewissen Grad über die Einführung von Assoziaten als neue Spezies berücksichtigt werden. Im Folgenden sollen derlei Effekte der Einfachheit halber ignoriert werden.

Die Energien, die erforderlich sind, um Li^+ und e^- aufzunehmen, sind in den Massenwirkungskonstanten der defektchemischen Reaktionen enthalten, welche wir noch einmal aus dem Blickwinkel unseres einfachen LiX-Modells betrachten wollen (vgl. Abbildung 4).

Zu Anfang vereinfachen wir noch stärker und konzentrieren uns nur auf das N-Regime, in welchem Li ausschließlich Zwischengitterplätze gemäß



besetzt (in Abbildungen 18–21: $\delta \geq 0$). Hier gilt Gleichung (31), und es folgt entsprechend

$$\delta = K_{\text{Li}}^{1/2} a^{1/2} = K_{\text{F}}^{1/4} K_{\text{B}}^{1/4} \exp\left[-\frac{\mathcal{E} - \mathcal{E}^*}{2}\right]. \quad (72)$$

Die Steigung $d\mathcal{E}/d\delta = -2/\delta$ ist für $\delta = 0$ unendlich und verschwindet mit wachsendem Lithium-Einbau, solange die Defekte verdünnt genug sind (siehe Abbildung 18). Es ist es wert anzumerken, dass ein vorwiegend neutraler Einbau von Lithium (Li_i^0) zu $\delta \propto a$ und daher zu einer nur halb so großen Steigung führt, sprich $d\mathcal{E}/d\delta = -\delta$.

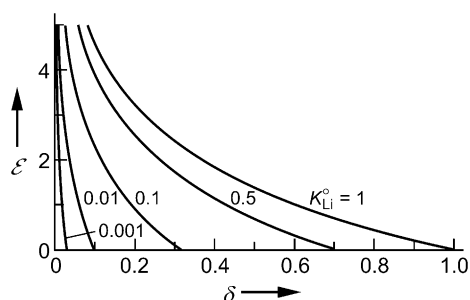


Abbildung 18. Spannung vs. Li-Überschuss für unterschiedliche Massenwirkungskonstanten K_{Li}^0 (N-Regime).

In Abschnitt 3 betrachteten wir $\mathcal{E}-\mathcal{E}^*$, d.h., wir bezogen uns auf den intrinsischen Punkt (Ordnungskonzentrationen).

Um den Zusammenhang zwischen der (normalisierten) Spannung vs. Lithium \mathcal{E} und der Nicht-Stöchiometrie δ direkt zu beurteilen, machen wir von der Tatsache Gebrauch, dass

$$a = e^{-\mathcal{E}} \frac{K_{Li}^0}{K_{Li}} \quad (73)$$

mit K_{Li}^0 als der Massenwirkungskonstanten der Reaktion, in welcher wir nun – im Gegensatz zu K_{Li} – von metallischem Lithium $Li(s)$ ausgehen



Der Term $\ln K_{Li}^0$ unterscheidet sich von $\ln K_{Li}$ um $-(\mu_{Li}^0 - \mu_{Li}^{\infty})/RT \equiv \ln K_{Li}^{\infty}$, der negativen Standard-Gibbs-Energie, die nötig ist, um Li von der metallischen Phase (Referenzelektrode) zur Arbeitsphase (K_{Li}^{∞}) zu bringen (pro RT). Dieser Wert ist positiv und daher $K_{Li}^{\infty} = K_{Li}^0/K_{Li} > 1$.

Auch wenn wir uns direkt auf \mathcal{E} (und nicht auf $\mathcal{E}-\mathcal{E}^*$) beziehen, können wir direkt die Gleichungen aus Abschnitt 3 [Gl. (33)–(49)] verwenden, indem wir K_{Li} durch K_{Li}^{∞} ersetzen. Dadurch verwandelt sich die Aktivität a in eine „absolute“ Aktivität, die direkt durch $\exp(-\mathcal{E})$ gegeben ist, wodurch wir implizit $K_{Li}^{\infty} = 1$ gesetzt und μ_{Li}^0 mit μ_{Li}^{∞} identifiziert haben.

Setzen wir jedoch μ_{Li}^0 mit μ_{Li}^* gleich, dem μ -Wert bei $\delta = 0$, dann beinhaltet K_{Li}^{∞} den Standard-Redox-Effekt, Li von der elementaren Phase in die Arbeitsphase zu bringen (ausgedrückt durch K_{Li}^{∞}), während K_{Li} nur die Tendenz zur Nicht-Stöchiometrie ausdrückt (hier speziell Li-Überschuss).

Folglich ist

$$\mathcal{E} = \ln \frac{K_{Li}^0}{\delta^2} = \ln \frac{K_{Li} K_{Li}^{\infty}}{\delta^2}. \quad (75)$$

Abbildung 18 zeigt, dass für eine bestimmte gegebene \mathcal{E} -Spanne ein hoher K_{Li}^0 -Wert günstig für eine erhöhte theoretische Speicherkapazität ist.

Gemäß Gleichung (75) wird δ durch die Spannung und durch die Massenwirkungskonstante K_{Li}^0 , welche sich in die Beiträge von K^{∞} und K_{Li} zerlegen lässt, beeinflusst. Da \mathcal{E} und $\ln K_{Li}^{\infty}$ sich gegensätzlich mit der chemischen Entfernung zu $Li(s)$ verändern ($\ln K_{Li}^{\infty}$ bestimmt das Standardpotential),

kompensieren sie sich bis auf die Konfigurationseffekte, sodass K_{Li} als bestimmender Faktor für δ übrig bleibt.

Realistischerweise wird der steile \mathcal{E} -Anstieg für $\delta \rightarrow 0$ bereits früh limitiert durch

- rein interne Effekte, wie Änderungen im defektchemischen Regime, Wechselwirkungen oder Gitterplatz-Begrenzungen;
- Konkurrenz mit anderen Phasen (in diesem Fall Li-arme Phasen);
- Konkurrenz mit anderen Prozessen (wie etwa die Oxidation des Elektrolyten).

Konzentrieren wir uns auf Punkt (a) und beachten, dass geringe Nicht-Stöchiometrien in Bezug auf Li eine Dominiierung durch intrinsische Fehlordnung (ionische oder elektronische), d.h. Auftreten von I- und E-Regime, begünstigt. Wir nehmen Gültigkeit des I-Regimes an, indem wir von null verschiedene K_F -Werte zulassen (dies bedeutet, dass auch μ_V^0 einen endlichen Wert annimmt). Auch wenn wir das I-Regime betrachten, so setzen wir doch zunächst voraus, dass wir hinreichend weit vom intrinsischen Punkt entfernt sind, sodass wir uns auf Überschuss-Elektronen ($\delta = i-v \approx n$, d.h. $K_B = 0$) als elektronische Träger konzentrieren können. Aus Abbildung 19, basierend auf Gleichung (32), können wir entnehmen, dass die Beimischung von einem von null verschiedenem K_F das Potential \mathcal{E} absenkt, aber auch zu einem kleineren $\delta(\mathcal{E}=0)$ -Wert führt. Dies liegt daran, dass der Li^+ -Unterbringungs-Teil der Stöchiometrie-Änderung thermodynamisch günstiger wird. Somit ist der Effekt auf die Speicherkapazität ambivalent. Lassen wir auch von null verschiedene Werte für K_B zu – entsprechend einer endlichen Bildungsenergie von Löchern und damit einer endlichen Bandlücke, was auch den elektronischen Teil der Stöchiometrie-Änderung erleichtert – so finden wir eine endliche Steigung bei $\delta = 0$. Diese Abweichung ist für kleine δ durchaus von Bedeutung, da nun ein anderes Defektpaar ($V_{Li}^{\bullet}, h^{\bullet}$) übernehmen kann, wenn δ das Vorzeichen wechselt.

Aus diesen Überlegungen folgt, dass niedrige Energien für die Bildung von Überschuss- (kleine μ_i^0, μ_n^0) oder Unterschussdefekten (kleine μ_V^0, μ_p^0) wichtig sind, aber insbesondere eine intrinsisch hohe ionische und elektronische Fehlordnung (alle relevanten μ^0 sind klein, d.h. auch K_F und K_B) sich

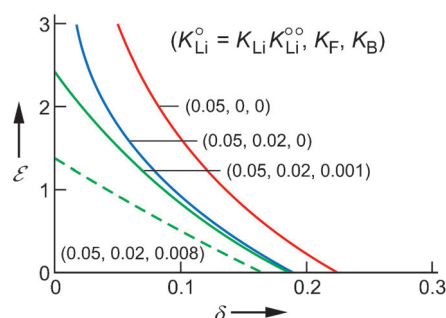


Abbildung 19. Spannung vs. Li-Überschuss. N-Regime (rot), N&I-Regime, aber ohne Berücksichtigung der Löcher (blau) (vgl. verschiedene K_F -Werte), N&I-Regime unter Berücksichtigung der Löcher (grün) für zwei unterschiedliche Bandlücken (größeres K_B entspricht der kleineren Bandlücke).

günstig auf eine flache Elektrodencharakteristik auswirkt. (Die günstige Rolle hoher Fehlordnung ist nicht nur für das Gleichgewicht relevant, sondern gilt ähnlich für die Kinetik.)

Betrachten wir nun den gesamten defektchemischen Bereich (siehe Abbildung 22) und analysieren den \mathcal{E} vs. δ -Verlauf, so wie er bereits in Abbildung 6 gezeigt ist. Der Verlauf basiert auf dem allgemeinen, durch Gleichung (33) gegebenen Ausdruck für ein reines Material, welches intrinsisch hauptsächlich ionische Fehlordnung (I-Regime) aufweist, und in dem fern vom intrinsischen Punkt P- und N-Regimes entsprechend Gleichung (31) etabliert sind. In Bezug auf die Defektchemie sind Abbildung 4 und Abbildung 22 relevant.

Der Verlauf entlang der δ -Achse ist durch die Werte δ_{\max} und δ_{\min} begrenzt, welche ihrerseits durch die Konkurrenz mit anderen Phasen bestimmt sind. Die gepunktete Linie ist unter Berücksichtigung von Gitterplatzverarmung (oder Verarmung von Quantenzuständen) in der statistischen Behandlung berechnet (allerdings ohne Wechselwirkungseffekte).

Ein genauerer Blick auf Abbildung 6 erinnert uns daran, dass die absoluten Werte von \mathcal{E} von der zum Li-Einbau gehörigen Energetik über K_{Li} abhängen, was sich explizit in $\ln a$ widerspiegelt; zusätzlich involviert die Übersetzung von $\ln a$ in die Zellspannung das Lithium-Standardpotential in der untersuchten Phase (siehe Beschriftung der y-Achse in Abbildung 6). Im Gegensatz zu den absoluten Werten hängen die Differenzen nicht explizit von der Energetik des Lithiumeinbaus ab. Gleiches gilt folglich auch für den insgesamt zugänglichen \mathcal{E} -Bereich, dessen Ausdehnung durch $\ln((\delta_{\min} \delta_{\max})^2 / (K_{\text{F}} K_{\text{B}}))$ gegeben ist.

Die Defekt-Thermodynamik (K_{Li}) wiederum geht indirekt über die Spannungswerte an den δ -Grenzen ein. An den Stellen $\delta_{\min, \max}$ hat sich die Gibbs-Energie so sehr unter Li-Veränderung vergrößert, dass nun die Bildung von Konkurrenzphasen vorteilhaft wird. Da die Gibbs-Energie die Summe der chemischen Potentiale aller regulären und defekten Beiträge ist (siehe Anhang I, III), ist es offensichtlich, dass die Energie der Lithium-Defekte unmittelbar in die Bestimmung von δ_{\min} und δ_{\max} einfließt (aber die rein defektchemische Betrachtung ist hier selbstverständlich nicht hinreichend, da Beiträge konkurrierender Phasen ebenfalls von Bedeutung sind).

Diese Überlegungen verdeutlichen erneut, wie wichtig die Daten zur intrinsischen Defektbildung für den \mathcal{E} -Bereich sind, der durch die Phase aufgespannt wird. Weist die Phase keine ionische ($K_{\text{F}} = 0$) oder elektronische ($K_{\text{B}} = 0$) Fehlordnung auf, so divergiert das Argument des Logarithmus, spricht der brauchbare Bereich um den stöchiometrischen Punkt schrumpft auf null zusammen (vgl. aber Abbildung 19). Auf der anderen Seite sind große K_{B} - und K_{F} -Werte nicht hinreichend für einen großen \mathcal{E} -Bereich, da δ_{\min} und δ_{\max} durch die im Wettbewerb stehenden Phasen bestimmt werden, sodass die Information darüber, wie stark auch die molaren Gibbs-Energien der anderen Phasen mit dem Lithiumgehalt variieren, entscheidend ist (siehe auch Anhang Ib). Ein interessantes Kriterium für den Grad der Steilheit des \mathcal{E} -Abfalls während der Lithiierung ist die Steigung am intrinsischen Punkt, welche proportional zu K_{B}^{-1} (ionische Fehlordnung) oder K_{F}^{-1} (elektronische Fehlordnung) ist [vgl. Gl. (30)]. Das heißt, dass eine große ionische (elektronische) Fehlordnung

zu einer steilen \mathcal{E} -Veränderung führt, falls die Tendenz zu elektronischer (ionischer) Fehlordnung klein ist. Die Feststellung, dass die Kombination einer hohen ionischen Fehlordnung und einer hohen elektronischen Fehlordnung einer signifikanten Speicherung in die Hände spielt, wurde bereits gemacht.

Abbildung 20 zeigt, dass signifikante Dotiermengen (C-Werte) ähnliche Auswirkungen auf die Defektchemie und damit $\delta(\mathcal{E})$ haben, wie es der Fall für verschiedene Massenwirkungskonstanten ist. Besondere Aufmerksamkeit muss

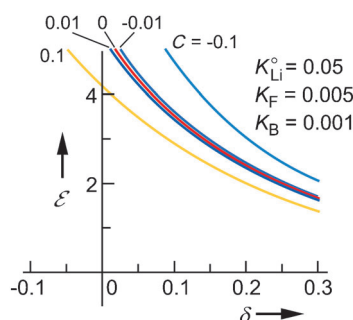


Abbildung 20. Einfluss der Dotierung (Akzeptor: $C < 0$, Donor: $C > 0$) auf die \mathcal{E} - δ -Kurve.

der Tatsache entgegengebracht werden, dass die substanzielle Aufnahme eines Fremdelements den Stöchiometrie-Nullpunkt verschiebt. Starkes Dotieren mit redoxaktiven Verunreinigungen (z. B. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) kann die Löslichkeit von Lithium bis maximal zur Dotierkonzentration (multipliziert mit der Anzahl der am Redoxschritt teilnehmenden Elektronen) erhöhen.^[118]

Wir haben bereits erwähnt, dass auch bei schnellem Laden oder Entladen die Anzahl zugänglicher Gitterplätze für gewöhnlich nicht vollständig ausgenutzt wird, sondern aufgrund der sich stark ändernden Gibbs-Energie der Phase eher die Besetzung der restlichen Gitterplätze durch Transformation zu Phasen geringeren (im Extremfall: X, z. B. RuO_2) oder höheren Lithiumgehalts (im Extremfall: Li) umgangen wird. Dies ändert sich, wenn wir die Extremphasen X oder Li selbst betrachten, da für sie keine Konkurrenzphasen niedrigeren bzw. höheren Li-Gehalts existieren. Der letzte Fall ist trivial, aber der erste interessant. In diesem Fall ist keine intrinsische Li-Fehlordnung möglich, beim Laden hingegen ist eine komplette Entfernung von Li (gelöst in X) praktisch möglich (Abbildung 18 trifft also vollkommen zu). Während des Entladens wird Li gelöst und – sollte der Li-Gehalt größer als $\sqrt{K_{\text{B}}}$ sein – das N-Regime mit $\delta = \sqrt{K_{\text{Li}}}a$ realisiert. Natürlich wird die reversible Spannung auch bei extremem Laden nicht unbegrenzt hoch gehen können (formal gilt $\mathcal{E} \rightarrow \infty$ für $\delta \rightarrow 0$). Hier begrenzen dann konkurrierende Prozesse, z. B. die Zersetzung des Elektrolyten, die Spannung. Aber auch andere Redoxreaktionen könnten auftreten. Häufig wird die anfängliche Spannung von frisch zusammengebauten Zellen mit einer komplett Li-freien Kathode, z. B. Oxide, durch parasitäre, nicht aufrechtzuerhaltende Prozesse bestimmt. Derlei Spannungen brechen ein, sobald auch nur kleine Mengen Lithium transferiert werden.

Wenn wir ein δ_{\min} für die Entstehung einer konkurrierenden Phase definieren können, so erfährt der N-Bereich eine beidseitige Begrenzung und ist entsprechend Gleichung (31)

$$\mathcal{E}_{\max} - \mathcal{E}_{\min} = 2 \ln(\delta_{\min}/\delta_{\max}) \quad (76)$$

erneut unabhängig von K_{Li} , was die explizite Funktionalität angeht, aber implizit über die Grenzwerte sehr wohl abhängig von der Energetik des Lithium-Einbaus.

Bis hier haben wir uns nur auf eine einzelne Phase konzentriert. Abbildung 21 zeigt wie die \mathcal{E} - δ -Kurve sich verhält,

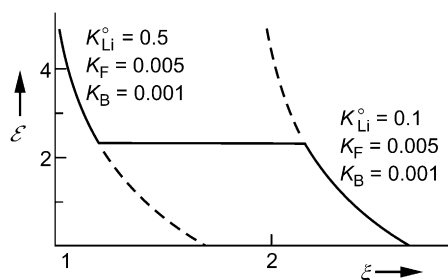


Abbildung 21. Erzeugung der Zwei-Phasen-Situation ($\text{LiX-Li}_2\text{X}$). Da wir zur Vereinfachung nur N-Regimes berücksichtigten, sind auch nur Situationen mit Li-Überschuss verwirklicht. Die entsprechenden Kurven aus Abbildung 19 wurden horizontal ($\delta \rightarrow \xi$), aber auch vertikal verschoben, wie in Anhang V beschrieben ist. Ein realistischerer Kurvenverlauf wird in Abbildung 23 gezeigt.

sollten mehrere Phasen von Interesse sein. Als ein Beispiel wählen wir zwei \mathcal{E} - δ -Kurven aus Abbildung 18 und zwar diejenige mit $K_{\text{Li}}^0 = 0.5$ für LiX und diejenige mit $K_{\text{Li}}^0 = 0.1$ für Li_2X . Transformation von δ zu ξ durch Verschieben der zweiten Kurve um 1 nach rechts (relativ zur ersten), Renormierung des Konzentrationsmaßes sofern nötig (Anhang V) und Anwendung des Zwei-Phasen-Gleichgewichts führt dann zu den fettgedruckten Linien. Der Grund, warum in Abbildung 21 die stöchiometrischen Punkte außerhalb der Phasenstabilität liegen, ist der Vereinfachung zu schulden, dass die ursprünglichen Kurven sich nur auf das N-Regime

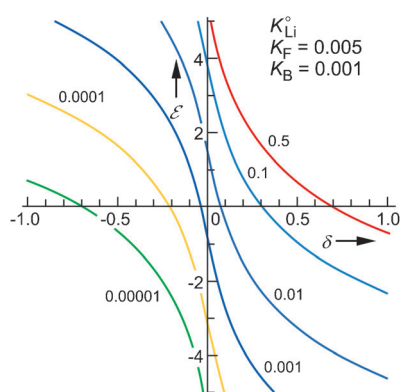


Abbildung 22. Die Auftragung Spannung vs. Nicht-Stöchiometrie für reines LiX (N&I&P) zeigt den Einfluss der defektchemischen Parameter.

bezogen. (Benutzt man realistischere Kurven aus Abbildung 22, so lassen sich auch einfach, wie in Abbildung 23 gezeigt, realistische Zwei-Phasen-Charakteristika reproduzieren.)

Abbildung 23 zeigt den Übergang einer virtuellen Ein-Phasen-Situation in eine Zwei-Phasen-Situation, was zu einer kleineren Steigung führt (im Idealfall zu einem horizontalen Verlauf im Zwei-Phasen-Gebiet). Wollte man den selben \mathcal{E} -Bereich durch eine Ein-Phasen-Situation abdecken, wäre eine sehr große Fehlordnung von Nöten (geringe Steigung). In der Zwei-Phasen-Situation koexistieren simplerweise zwei Phasen mit geringerer Fehlordnung (steilere Steigungen).

In diesem Sinne bietet der Zwei-Phasen-Mechanismus, welcher durch einen konstanteren \mathcal{E} -Wert charakterisiert ist, den Vorteil, einen großen δ -Bereich abdecken zu können, wofür ansonsten unrealistische Massenwirkungskonstanten nötig wären. Es ist wichtig, an dieser Stelle eine Aussage aus Abschnitt 5 zu wiederholen, dass allerdings in der amorphen Phase genau letzteres realisiert sein kann.

Der fundamentale thermodynamische Unterschied zwischen Volumenspeicherung – bei der schließlich Massenwirkungskonstanten und damit Kombinationen von μ^0 -Werten

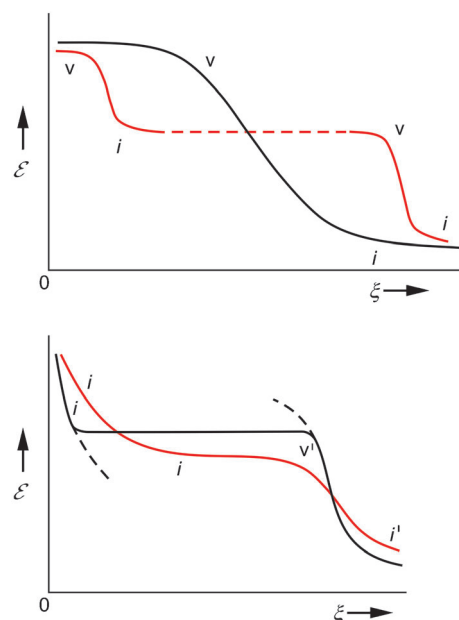


Abbildung 23. Die Speicherung in einem Zwei-Phasen-System ermöglicht es, einen ausgedehnten δ -Bereich abzudecken, wofür bei entsprechender Speicherung in einem Ein-Phasen-System unrealistische defektchemische Parameter benötigt würden. Oben: Vergleich mit einem Ein-Phasen-System, dessen Konzentration zwischen der der Phasen α und β liegt und dessen Massenwirkungskonstanten für die Fehlordnung unrealistische Werte aufweist. Man beachte, dass bei der Erzeugung der Kurven durch Variation von K_F und K_B das Verhältnis zwischen K_{Li} und K'_{Li} berücksichtigt werden muss.^[40] Unten: Koexistenz einer Li_δX -Grenzphase und einer Phase mit höherem Li-Gehalt. Vergleich mit einer Phase, in der ein hoher Li-Überschuss möglich ist und keine Mischungslücke auftritt; hier treten nur Zwischengitterdefekte auf. Der erste Wendepunkt entsteht durch Erschöpfung der verfügbaren Plätze [vgl. Gl. (44)] und nicht durch die Ordnung. Ein weiterer Wendepunkt wird durch die Besetzung einer anderen Art von Zwischengitterstellen (i') ermöglicht. Dies mag für amorphe Zustände zutreffen.

entscheidend für die Thermodynamik sind – und Grenzflächenspeicherung in Raumladungszonen (Abschnitt 6) ist, dass im letzteren Fall die individuellen μ° -Werte von Bedeutung sind. Mit anderen Worten: die einschränkende Bedingung, um Materialien zu finden, die Li^+ und e^- in einem gewünschten Spannungsbereich speichern, ist durch den Job-Sharing-Mechanismus aufgeweicht. Jedoch ist die spezifische Kapazität natürlich entsprechend dem Anteil an Grenzflächen reduziert.

Bei der Suche nach passenden Übergängen ist man derzeit weitestgehend auf semi-quantitative Informationen und defektchemische Intuition angewiesen, da individuelle chemische Standardpotentiale normalerweise selbst für gut untersuchte Hochtemperaturmaterialien nicht bekannt sind.

Selbst was Kombinationen von chemischen Standardpotentialen betrifft (vgl. Frenkel-Enthalpie, Schottky-Enthalpie, Bandlücke), so wie sie für eine präzise Untersuchung der klassischen Speicherverfahren im Bereich der Li-Batterie-Materialien gebraucht werden, ist dieses Wissen – trotz der ungemeinen Bedeutung – auffallend unterentwickelt im Vergleich zu Hochtemperaturmaterialien (z.B. für Festoxidbrennstoffzellen). Es ist zu hoffen, dass die zukünftige Entwicklung des Feldes diese Lücke zugunsten eines genaueren Verständnisses von Batteriematerialien schließen wird.

Im vorliegenden Beitrag wurden die notwendigen thermodynamischen Aspekte der elektrochemischen Speicherung in Festkörpern angesprochen. Darüber hinaus war es ein besonderes Ziel dieses Aufsatzes, zu zeigen, dass – auch für die Batterieforschung – eine professionelle Behandlung des Festkörpers impliziert, sich ernsthaft mit der mechanistischen Ebene, d.h. der Ebene der Punktdefekte auseinanderzusetzen. Zusätzliche Erkenntnisse werden so nicht nur für Probleme der Volumenphase, sondern auch für Grenzflächen, nicht nur für thermodynamisch stabile, sondern auch für metastabile Materialien, möglich. In all diesen Fällen ist ein gründliches Verständnis nur erreichbar, wenn die Ladungsträger auf atomistischem Niveau betrachtet werden. Umgekehrt ist die Defektchemie des Festkörpers in der Lage, uns bei der Suche nach optimierten Elektroden zu leiten.

Anhänge I–V

Anhang I

Die g - x - und die Γ - ξ -Darstellungen

Bevor Details besprochen werden, soll erwähnt sein, dass im Falle von Oberflächenbeiträgen zwei Definitionen der Freien Enthalpie vorgenommen werden können. Man kann die gesamte mechanische Arbeit von der Freien Energie abziehen (d.h. Volumen- plus Oberflächenarbeit) oder nur den Volumenterm. Nur für die erste Definition, die wir im Weiteren benutzen, gilt $G = \sum \mu_i n_i$. Für eine gründliche Diskussion vgl. Lit. [57].

a) Während die Thermodynamik von (binären) Gemischen normalerweise im Sinne von g vs. x formuliert wird, wobei g die molare Freie Mischungsenthalpie und x der Molenbruch sind, ist es in der Materialwissenschaft häufig nützlich, sich auf die Gibbs-Energie pro Mol der invarianten Komponente

(z.B. Anion) und auf das molare Verhältnis (z.B. Kation zu Anion) zu beziehen;^[119] wir schreiben dann Γ und ξ . Für ein binäres System (A, B) gilt in der g - x -Darstellung ($x_A = x$, $x_B = 1-x$)

$$g = x\mu_A + (1-x)\mu_B,$$

$$\frac{dg}{dx} = \mu_A - \mu_B,$$

$$\mu_A = g + (1-x) \frac{dg}{dx}.$$

Diese Gleichungen werden in allen Lehrbüchern über chemische Thermodynamik abgeleitet^[120] und folgen aus $G = \sum_i n_i \mu_i$ und $\sum_i n_i d\mu_i = 0$ und damit im Gleichgewicht $\sum_i n_i d\mu_i = 0$ (p , T konstant).

Betrachten wir nun Γ und ξ , so ist die entsprechende Ableitung einfach

$$\frac{d\Gamma}{d\xi} = \mu_A$$

($\xi_A = n_A/n_B \equiv \xi$). Dies folgt direkt aus der Definition von $\mu_A \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{n_B}$, da in $\left(\frac{d(G/n_B)}{d(n_A/n_B)} \right)$ der Parameter n_B konstant ist.

Da für Li_ξX gilt, dass $g = \Gamma(1-x)$ und $x = \frac{\xi}{1+\xi}$, d.h. $1-x = \frac{1}{1+\xi}$, erhalten wir wiederum die Identität $g + (1-x) \frac{dg}{dx} = \frac{d\Gamma}{d\xi}$.

Demzufolge wird μ in der g - x -Darstellung als Schnittpunkt der Tangenten an $g(x)$ mit der $x=1$ -Achse erhalten, während μ in der Γ - ξ -Darstellung einfach durch die Steigung repräsentiert wird.

Nichtsdestoweniger führt in beiden Darstellungen die Doppeltangenten-Konstruktion zu den Zusammensetzungen der gleichzeitig koexistierenden Phasen α , β . Um dies zu beweisen, müssen wir einfach zeigen, dass in beiden Darstellungen die Steigungen der Tangenten an die beiden gleichzeitig existierenden Zusammensetzungen gleich sind und gleich der Steigung der Verbindungslinie zwischen diesen Punkten.

In der g - x -Darstellung: Die Steigung der Sekante ist gegeben durch $\frac{g^\beta - g^\alpha}{x^\beta - x^\alpha}$, was vereinfacht werden kann zu $\mu_A^\alpha - \mu_B^\alpha$, da $\mu_A^\alpha = \mu_B^\alpha$ und $\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$, was offensichtlich der Steigung der Tangente entspricht.

In der Γ - ξ -Darstellung:

$$\frac{\Gamma^\beta - \Gamma^\alpha}{\xi^\beta - \xi^\alpha} = \frac{\xi^\beta \mu_A^\alpha + \mu_B^\alpha - \xi^\alpha \mu_A^\alpha - \mu_B^\alpha}{\xi^\beta - \xi^\alpha} = \mu_A^\alpha = \mu_A^\beta = \mu_B^\beta.$$

Somit sind wiederum die Steigungen der Sekante und Tangenten identisch und die Doppeltangenten-Konstruktion funktioniert auch hier.

b) Im Folgenden wird die Form der Kurvenverläufe der Freien Energie für einfache defektchemische Regimes aufgezeigt. Der Einfachheit halber konzentrieren wir uns auf $\Gamma(\xi)$ und die Verbindung $\text{Li}_{1+\delta}\text{X}$, d.h. $\xi = 1 + \delta$. Da G eine extensive Größe ist folgt

$$\Gamma = \mu_{\text{LiX}} + \delta \mu_{\text{Li}} \simeq \mu_{\text{LiX}}^\circ + \delta \mu_{\text{Li}},$$

was auch über die Defekte ausgedrückt werden kann. Es ist instruktiv, dies direkt auf der Ebene der Punktdefekte zu formulieren.

Die Gibbs-Energie für $\text{Li}_{1+\delta}\text{X}$ ist gegeben durch

$$G = n_{\text{X}}\mu_{\text{LiX}}^{\circ} + n_{\text{i}}\mu_{\text{i}} + n_{\text{v}}\mu_{\text{v}} + n_{\text{p}}\mu_{\text{p}} + n_{\text{n}}\mu_{\text{n}}$$

plus Assoziationsbeiträge, welche hier ignoriert werden.

Wegen $\mu_{\text{i}} = -\mu_{\text{v}}$ und $\mu_{\text{n}} = -\mu_{\text{p}}$ vereinfacht sich der Ausdruck zu

$$G = n_{\text{X}}\mu_{\text{LiX}}^{\circ} + (n_{\text{i}} - n_{\text{v}})\mu_{\text{i}} + (n_{\text{n}} - n_{\text{p}})\mu_{\text{n}}$$

Einbeziehung der Elektroneutralität führt auf

$$G = n_{\text{X}}\mu_{\text{LiX}}^{\circ} + (n_{\text{i}} - n_{\text{v}})(\mu_{\text{i}} + \mu_{\text{n}}).$$

Da wir Assoziationsbeiträge ignorieren, gilt $\delta n_{\text{X}} = n_{\text{i}} - n_{\text{v}}$ und damit

$$G = n_{\text{X}}(\mu_{\text{LiX}}^{\circ} + \delta(\mu_{\text{i}} + \mu_{\text{n}}))$$

oder

$$\Gamma \equiv \frac{G}{n_{\text{X}}} = \mu_{\text{LiX}}^{\circ} + \delta(\mu_{\text{i}} + \mu_{\text{n}}) = \mu_{\text{LiX}}^{\circ} + \delta\mu_{\text{Li}}.$$

Ableitung nach ξ oder δ liefert wieder μ_{Li} , bis auf einen vernachlässigbaren Term $2RT$ (da $\delta\mu_{\text{Li}}/d\delta \neq 0$; im Beispiel von Anhang III ist $\mu_{\text{Li}} = \text{const} + RT\ln\delta^2$ und somit $d\mu_{\text{Li}}/d\ln\delta = 2RT$). Diese scheinbare Inkonsistenz kann auf die Vernachlässigung der Konfigurationsentropie des Gittermoleküls zurückgeführt werden ($\mu_{\text{LiX}} - \mu_{\text{LiX}}^{\circ}$; vgl. auch Lit. [10]).

Im N-Regime: $\delta = n = i$, $\mu_{\text{Li}} = \mu_{\text{i}} + \mu_{\text{n}}$ und damit

$$\Gamma = \mu_{\text{LiX}}^{\circ} + \delta(\mu_{\text{i}}^{\circ} + \mu_{\text{n}}^{\circ}) + RT\delta\ln\delta^2.$$

Das Ergebnis im P-Regime ist analog:

$$\Gamma = \mu_{\text{LiX}}^{\circ} - \delta(\mu_{\text{v}}^{\circ} + \mu_{\text{p}}^{\circ}) - RT\delta\ln\delta^2$$

Im I-Regime [vgl. Gl. (30)]:

$$\delta = 2\sqrt{K_{\text{B}}}\sinh\left(\frac{\mu_{\text{Li}} - \mu_{\text{Li}}^*}{RT}\right) \equiv i - v = n - p.$$

Für $\mu_{\text{Li}} \simeq \mu_{\text{Li}}^*$, d.h. $\delta \simeq 0$, kann δ genähert werden durch

$$2\sqrt{K_{\text{B}}}(\mu_{\text{Li}} - \mu_{\text{Li}}^*)/RT = 2\sqrt{K_{\text{B}}}\ln(a/a^*).$$

Dies ergibt eine quadratische Abhängigkeit

$$\Gamma = \alpha + \beta(\delta - \gamma)^2$$

mit dem Minimum ungleich $\delta = 0$.

c) Eine Parallelverschiebung der molaren Gibbs-Energie nach oben, also g zu g' in Abbildung 12, führt auf $\mu'_{\text{Li}} = \mu_{\text{Li}} + \Delta$. Ist die Verschiebung in der Γ - ξ -Darstellung (Δ') eine Konstante, so ist $\mu_{\text{Li}} = \mu'_{\text{Li}}$ (gleiche Steigung). Aus den Definitionen von g , Γ , x , ξ folgt, dass $\Delta = \Delta'/(1 + \xi)$. Für $\Delta = \text{const}$ gilt $dg^{\text{ex}}/dx = 0$ während $d\Gamma^{\text{ex}}/d\xi = \Delta$, was wieder zeigt, dass $\mu_{\text{Li}}^{\text{ex}} = \Delta$.

Im Folgenden wird dieser Aspekt für den Kapillareffekt im Detail untersucht. Wie in Anhang III gezeigt, gilt für $\text{Li}_{\xi}\text{X} =$

$\text{Li}_{M+\delta}\text{X}$ (siehe auch Anhang V)

$$g = \frac{\mu_{\text{LiX}}^{\circ}}{M+1+\delta} + \frac{\delta}{M+1+\delta}\mu_{\text{Li}}$$

$$g^{\text{ex}} = \frac{2\gamma}{r} \left[\frac{v_{\text{LiX}}}{M+1+\delta} + \frac{\delta}{M+1+\delta}v_{\text{Li}} \right]$$

(im N-Regime gilt mit vernachlässigbarem $[\text{Li}_i^{\text{x}}]$, dass $v_{\text{Li}} = v_{\text{i}} + v_{\text{n}}$; für $[\text{Li}_i^{\text{x}}] \gg i$, n gilt $v_{\text{Li}} = v_{\text{Li}_i^{\text{x}}}$)

$$\Gamma = \mu_{\text{LiX}}^{\circ} + \delta\mu_{\text{Li}}$$

Führen wir $x \equiv x_{\text{Li}} = n_{\text{Li}}/(n_{\text{Li}} + n_{\text{x}})$, d.h. $1 - x = \frac{1}{M+1+\delta}$ mit $\xi = M + \delta$ ein, so führt das auf

$$g^{\text{ex}} = \frac{2\gamma}{r} [(1 - x)v_{\text{LiX}} + (1 - (M + 1)(1 - x))v_{\text{Li}}]$$

Es ist zu erkennen, dass für eine „Gleichverteilung“ der partiellen molaren Volumina ($v_{\text{Li}} = \frac{v_{\text{LiX}}}{M+1}$) sich die x -Abhängigkeit weghebt. (Ist $M = 1$ folgt $v_{\text{Li}} = v_{\text{LiX}}/2$.) Dies ist nicht der Fall in der $\Gamma(\xi)$ -Darstellung, hier gilt (vgl. Anhang III)

$$\Gamma^{\text{ex}} = \frac{2\gamma}{r} [v_{\text{LiX}} + (\xi - M)v_{\text{Li}}] = \frac{2\gamma}{r} \frac{v_{\text{LiX}}}{1 + M} (1 + \xi).$$

Offensichtlich ist in dieser Näherung $g^{\text{ex}}(x) = \Delta = \text{const}$, während $\Gamma^{\text{ex}}(\xi) = \Delta(1 + \xi) \neq \text{const}$. Die Ableitung $\frac{d\Gamma^{\text{ex}}}{d\xi}$ ergibt $\Delta = \mu^{\text{ex}}$, was konsistent mit Gleichung (55) ist. Somit sind die Steigungen in der $\Gamma^{\text{ex}}(\xi)$ -Darstellung nicht identisch, sondern unterscheiden sich um einen konstanten Term. Δ' als konstant festzulegen, ist der bessere Ansatz, sofern v_{Li} vernachlässigbar ist.

Im Allgemeinen sind weder Δ noch Δ' konstant (siehe Anhang III) und $\mu_{\text{Li}}^{\text{ex}} = \frac{2\gamma}{r}v_{\text{Li}}$. Des Weiteren wird eine implizite x -Abhängigkeit existieren, sobald die v -Werte merklich von x abhängen.

Anhang II

Chemische Potentiale von Phase, Komponente und Defekt

Das chemische Potential der Phase Li_{ξ}X ist gegeben durch

$$\mu_{\alpha} = \sum_j n_j \mu_j / n_{\alpha} = \Gamma_{\alpha} = g_{\alpha}(1 + \xi)$$

mit n = Molenzahl der j -ten Komponente und μ_j = chemisches Potential der j -ten Komponente in dieser Phase.

Für ein solches binäres System ist der Zusammenhang zwischen g und x_{Li} gemäß Anhang I gegeben mit

$$\mu_{\text{Li}} = g + (1 - x_{\text{Li}}) \frac{dg}{dx_{\text{Li}}}$$

Für den Zusammenhang zwischen Komponenten und Defekten gilt^[10,121]

$$\mu_{\text{Li}} = \mu(\text{Li}_i^{\text{x}} - \text{V}_i^{\text{x}}) = -\mu(\text{V}_{\text{Li}}^{\text{x}} - \text{Li}_{\text{Li}}^{\text{x}})$$

und entsprechend

$$\mu_{\text{Li}^+} = \mu(\text{Li}_i^* - \text{V}_i^*) = -\mu(\text{V}_{\text{Li}}' - \text{Li}_i^x) \equiv \mu_i = -\mu_v.$$

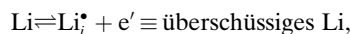
Anhang III

Partielle molare Volumina von Phase, Komponente und Defekt

Auf den ersten Blick mag man erwarten, dass sich $v_{\text{Li}} = \partial V / \partial n_{\text{Li}}$ von den Volumeneffekten, die durch die Defektchemie verursacht werden, unterscheidet; dies ist jedoch nicht der Fall. Wird Lithium als neutrales Zwischengitteratom eingebaut, so gilt $v_{\text{Li}} = v_{\text{Li}_i^*}$ da $dn_{\text{Li}} = dn_{\text{Li}_i^*}$. Wird Lithium hingegen entsprechend $\text{Li}_i^* + e'$ eingebaut, so folgt $v_{\text{Li}} = v_i + v_n$, da $dn_{\text{Li}_i^* + e'} = dn_{\text{Li}}$ (man beachte, dass $\partial V / \partial n_{\text{Li}} \neq \partial V / \partial n_{\text{Li}_i^*}$, da man bei Relevanz des rechten Terms das System lädt). Führt man z. B. zuerst $n(\text{Li}_i^* + e')$ -Paare und dann $n(\text{X}'_i - e')$ -Paare ein, so müssen sich die $n(\text{Li}_i^* + \text{X}'_i)$ -Paare im Gleichgewicht reorganisieren, um normale Gittermoleküle zu bilden, da man sich nun wieder auf die ursprüngliche Stöchiometrie bezieht. Was die Volumeneffekte angeht, sichert das die Extensivität des Gesamtvolumens (linear in v_{Li} und v_{X}).

Im Folgenden beschränken wir uns auf das N-Regime mit vernachlässigbarer Assoziation, d. h., der gesamte Li-Überschuss wird als i und n eingebaut.

Dann gilt



wobei die rechte Seite als der phänomenologische Lithium-Überschuss aufgefasst werden kann.

Für $i = n = \delta$ gilt dann

$$\mu_{\text{Li}} = \mu_{\text{Li}(\text{LiX})} = \mu_i^\circ(\infty) + \mu_n^\circ(\infty) + \frac{2\gamma}{r}(v_i + v_n) + RT \ln \delta^2.$$

Offensichtlich ist $v_{\text{Li}} = v_i + v_n$ und $a_{\text{Li}} \propto \delta^2$. (Ist neutraler Einbau dominant, so wäre $a_{\text{Li}} \propto \delta$ die Folge.)

Betrachten wir die bedingten Gleichgewichte bei verschiedenen, aber festgehaltenen Partikelgrößen, $\mu_{\text{Li}}(r) = \mu_i(r) + \mu_n(r)$ und $\mu_{\text{Li}}(\infty) = \mu_i(\infty) + \mu_n(\infty)$, so beziehen sich beide Situationen auf unterschiedliche Gleichgewichtskonzentrationen (z. B. $i(\infty) \neq i(r)$). Vergleichen wir aber Überschuss-Werte bei den gleichen Konzentrationen (gleiches δ , d. h. kein Gleichgewicht zwischen beiden Situationen), so sind die Konzentrationen gleich und heben einander bei der Bildung von Überschuss-Werten auf.

Beziehen wir uns nun auf das N-Regime $\delta = i = n$, so ist entsprechend Anhang Ic

$$\Gamma = \mu_{\text{LiX}}^\circ + \delta[\mu_i^\circ + \mu_n^\circ] + 2\delta RT \ln \delta.$$

Schreiben wir diese Gleichung für r und ∞ auf, benutzen $\mu^\circ(r) = \mu^\circ(\infty) + \frac{2\gamma}{r}v$ und bilden den Überschuss (δ -Term hebt sich weg), so erhalten wir

$$\Gamma^{\text{ex}} = \delta[\mu_{\text{LiX}}^{\text{ex}} + \delta(\mu_i^{\text{ex}} + \mu_n^{\text{ex}})] = \frac{2\gamma}{r}[v_{\text{LiX}} + \delta(v_i + v_n)] = \frac{2\gamma}{r}[v_{\text{LiX}} + (\xi - 1)(v_i + v_n)]$$

mit $v_{\text{Li}} = v_i + v_n$. Ist dieses partielle molare Volumen positiv (negativ), so erhöht (erniedrigt) sich der Überschuss-Wert mit δ . Das chemische Exzess-Potential folgt für konstante v 's entsprechend

$$d\Gamma^{\text{ex}} / d\xi = \frac{2\gamma}{r}(v_i + v_n) = \frac{2\gamma}{r}v_{\text{Li}}.$$

Auf gleiche Weise erhält man für g^{ex}

$$g^{\text{ex}} = \frac{2\gamma}{r} \left[\frac{v_{\text{LiX}}}{2+\delta} + \frac{\delta}{2+\delta} v_{\text{Li}} \right] = \frac{2\gamma}{r} [(1-x)v_{\text{LiX}} + (2x-1)v_{\text{Li}}],$$

und es folgt wieder $\mu^{\text{ex}} = g^{\text{ex}} + (1-x)dg^{\text{ex}}/dx_{\text{Li}}$, da $\frac{2\gamma}{r}v_{\text{Li}}$.

Im Falle amorpher Materialien erweist es sich – was den ersten Term angeht, der sich auf v_{LiX} bezieht – als sinnvolle Näherung, den Kapillareffektterm beizubehalten, wobei allerdings r durch r_0 ersetzt wird, d. h. einen Radius mit atomaren Dimensionen (oder aber diesen Term durch die Freie Schmelzenthalpie unter Betriebsbedingungen zu ersetzen). Was den zweiten Term betrifft, so wäre es jedoch grob falsch, einfach nur r durch r_0 zu ersetzen. Mit einer kristallinen Phase verglichen, zeigt nämlich die amorphe Phase zusätzliche Dehnungs- und Spannungsbereiche, welche die Bildung von Zwischengitter- und Leerstellendefekten an diesen ausgezeichneten Positionen begünstigt.^[73] Ein Extremfall (Minimum) wäre die Defektenergie in einer Schmelze (extrem, da in diesem Fall die Relaxation extrem ist). Da auf der anderen Seite die Bildung von elektronischen Defekten nicht so günstig sein mag, ist sogar das Vorzeichen des Exzesswertes unklar. Sollte der zweite Beitrag deutlich negativ sein, würde es im amorphen Fall zu einem flachen Verlauf der Γ -Kurve kommen. In einem solchen Fall würde \mathcal{E} im Vergleich zur kristallinen Phase erhöht sein. Man bemerke, dass eine Abflachung für gewöhnlich für große δ ($d\mathcal{E}/d\delta = -2/\delta$) erwartet wird und dass diese Abflachung noch deutlicher ist, wenn Li_i^* -Assoziate auftreten (dominieren sie, dann folgt $d\mathcal{E}/d\delta = -1/\delta$).

Die Näherung für Γ^{ex} ist dann

$$\Gamma^{\text{ex}} = \frac{2\gamma}{r_0}v_{\text{LiX}} + \delta\Delta\mu^\circ$$

wobei $\Delta\mu^\circ \equiv \Delta_R G^\circ$ die Freie Reaktionsenthalpie ist und R für die Reaktion $(i+n)_{\text{kristallin}} \rightleftharpoons (i+n)_{\text{amorph}}$ steht. Die veränderten μ° -Werte im amorphen Fall können in veränderte K -Werte übersetzt werden.

Stark erhöhte ionische und elektronische Fehlordnung würde direkt hohe Nicht-Stöchiometrien in amorphen Situationen erklären (verschwindende Mischungslücken). In diesem Fall wird die $\mathcal{E}(x)$ -Kurve der amorphen im Vergleich zur kristallinen Phase nicht nur verschoben, sondern auch verschmiert sein.

Anhang IV

Faustregeln für die Energetik in amorphen Materialien

a) Absenkung des Schmelzpunktes aufgrund von Kapillareffekten ($w \equiv 2\gamma/r$; ℓ : geschmolzen, s: fest, m: Schmelzpunkt).

Die Γ_ℓ -Kurve schneidet die Γ_s - und Γ'_s -Kurven bei T_m bzw. T'_m . Es folgt in linearer Näherung

$$\begin{aligned}\Delta T &= T_m - T'_m = \frac{\Gamma_s(T_m) - \Gamma'_s(T'_m)}{-s_\ell} \\ &= \frac{-T_m s_s + T'_m s_s - v w}{-s_\ell} \\ &= (T_m - T'_m) \frac{s_s}{s_\ell} + \frac{v w}{s_\ell} = \Delta T \frac{s_s}{s_\ell} + \frac{v w}{s_\ell}\end{aligned}$$

$$\Delta T = \frac{v w}{s_\ell - s_s} = \frac{v w}{\Delta_m S}$$

Man beachte, dass sich Γ , s (Entropie) und h (Enthalpie) auf die Gesamtwerte der LiX-Phase, geteilt durch n_{LiX} beziehen (während g den Gesamtwert von G geteilt durch $n_{\text{Li}} + n_{\text{X}}$ darstellt). Wie gewöhnlich beziehen sich auch die Reaktionswerte (hier die Werte der Schmelzreaktion, d. h. $\Delta_m(G, H, S)$) auf 1 Mol von LiX.

b) Faustregel 1 (a: amorph, ∞ : unendlich ausgedehnter Kristall)

$$\mu^{\text{a}} - \mu^{\infty} \simeq \Delta_m G = \Delta_m H - T \Delta_m S = (T_m - T) \Delta_m S$$

$$\mu^{\text{ex}} \simeq (T_m - T) \Delta_m S$$

Hier ist μ° das Standardpotential der Phase Li_{1+M}X .

c) Faustregel 2 (r_0 : Radius atomarer Dimension)

$$\mu^{\text{ex}} \simeq v w_0$$

$w_0 \equiv w(r_0)$, wobei γ einer Korngrenzspannung entspricht.

Hier ist v das molare Volumen von Li_{1+M}X .

d) Sind beide Regeln anwendbar, dann gilt

$$T_m - T \simeq \frac{v w_0}{\Delta_m S}$$

Der Vergleich mit obigem Ausdruck für die Schmelzpunktniedrigung zeigt, dass dieser Ausdruck äquivalent ist zur Aussage, dass die Kristallitgröße als so klein angenommen ist, dass der Schmelzpunkt praktisch bis auf Arbeitstemperatur erniedrigt wird (oder etwa auf 0 K, sollte $T \ll T_m$).

$$T_m - T \simeq T_m - T'_m$$

e) Zusammenhänge für r_0 aus den beiden Faustregeln

$$r_0 \simeq \frac{v 2\gamma}{(T_m - T) \Delta_m S}$$

Für $T \ll T_m$ ergibt sich r_0 nahezu unabhängig von T !

Abschätzung der Größenordnung:

$$r_0 \simeq \frac{v 2\gamma}{T_m \Delta_m S} = \frac{v 2\gamma}{\Delta_m H}$$

Für $\Delta_m H \simeq 20 \text{ kJ mol}^{-1}$

$v \simeq 20 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

$\gamma \simeq 0.2 \text{ J m}^{-2}$

folgt, dass $r_0 \simeq 4 \text{ \AA}$. Die bisher betrachteten Beispiele deuten auf einen Wert für r_0 im Bereich von 1 Å bis 1 nm hin.

Man beachte: Der Zusammenhang zwischen μ_{LiX}° und μ_{Li} hängt vom Speichermechanismus ab.

Der Zusammenhang dieser Ergebnisse für $\mu_{\text{LiX}}^{\text{ex}}$ mit der Überschuss-EMK von Nanokristallen und folglich $\mu_{\text{Li}}^{\text{ex}} = \frac{2\gamma}{r} v_{\text{Li}}$ erfordert Multiplikation mit $v_{\text{Li}}/v_{\text{LiX}}$.

Benutzen wir diese Skalierung auch für amorphe Materialien, vgl. die obigen Faustregeln, so erhalten wir $\mu_{\text{Li}}^{\text{ex}} = \Delta_m G \frac{v_{\text{Li}}}{v_{\text{LiX}}}$. Wie im Text näher ausgeführt wurde (siehe auch Anhang III) ist dies vermutlich keine gute Näherung, da die defekthemische Situation zwischen kristallinen und amorphen Materialien sehr unterschiedlich ist.

Im Zwei-Phasen-System ist $\mu_{\text{Li}}^{\text{ex}}$ entsprechend der Gleichungen (50) und (51) direkt mit $\mu_{\text{LiX}}^{\text{ex}} = \Delta_m G$ verbunden. (Das gleiche Ergebnis wird erhalten, wenn Gleichung (55) angewandt und der Term $dg^{\text{ex}}/dx_{\text{Li}}$ durch die Steigung der Doppeltangente ersetzt wird.)

Anhang V

Konzentrationsmaße

Wenn wir in Li_2X die Nicht-Stöchiometrie auf die Anzahl der regulären Li im Li-Untergitter beziehen, so schreiben wir eher $\text{Li}_{2+\delta}\text{X}$ als $\text{Li}_{2-\delta}\text{X}$ (Bezug auf die Anzahl der X-Plätze). Beide Definitionen von δ unterscheiden sich um den Faktor 2 (Zahl regulärer Li/Zahl regulärer X). Dieser Unterschied drückt sich durch einen Unterschied in der Konfigurationsentropie aus, welche sich letztlich in einem Unterschied im Konzentrationsmaß im Massenwirkungsgesetz niederschlägt. Benutzt man die erste Definition, so muss die ausgewählte Kurve des N-Regimes zusätzlich zur horizontalen Verschiebung um 1 auch noch um $2\ln 2$ (wegen $\mathcal{E} = \ln K_{\text{Li}}^{\circ}/\delta^2$), wie in Abbildung 21 gezeigt, nach oben verschoben werden. Dieser Effekt des Konzentrationsmaßes kann jedoch mit den K -Werten verrechnet werden. Dies ist ohnehin empfehlenswert, da normalerweise nicht nur eine vertikale Verschiebung, sondern auch eine Verzerrung der Kurve auftritt.

Danksagung

Diskussionen mit Jörg Weißmüller und Marnix Wagemaker sollen hier dankend erwähnt werden.

Eingegangen am 13. Juli 2012

- [1] J. B. Goodenough in *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology* (Hrsg.: R. A. Meyers), Springer, New York, **2012**.
- [2] M. Armand, J. M. Tarascon, *Nature* **2008**, *451*, 652–657.
- [3] P. G. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2972–2989; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2930–2946.
- [4] J. Maier in *Die Zukunft der Energie, Die Antwort der Wissenschaft, Ein Report der Max-Planck-Gesellschaft* (Hrsg.: P. Gruss, F. Schüth), C. H. Beck, München, **2008**, S. 282–294.
- [5] J. Maier, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 805–815.
- [6] J. Maier, *J. Power Sources* **2007**, *174*, 569–574.
- [7] F. A. Kröger, *Chemistry of Imperfect Crystals*, North-Holland, Amsterdam, **1964**.
- [8] F. A. Kröger, H. J. Vink, *Solid State Physics, Vol. 3* (Hrsg.: F. Seitz, D. Turnbull), Academic Press, New York, **1956**, S. 307–435.
- [9] J. Maier, *Solid State Ionics* **2001**, *143*, 17–23.
- [10] J. Maier, *Physical Chemistry of Ionic Materials, Ions and Electrons in Solids*, Wiley, Hoboken, **2004**.
- [11] M. S. Whittingham, F. R. Gamble, *Mater. Res. Bull.* **1975**, *10*, 363–372.
- [12] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 783–789.
- [13] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1188–1194.
- [14] I. A. Courtney, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 2045–2052.
- [15] H. Li, X. J. Huang, L. Q. Chen, *Solid State Ionics* **1999**, *123*, 189–197.
- [16] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J. M. Tarascon, *Nature* **2000**, *407*, 496–499.
- [17] P. Balaya, H. Li, L. Kienle, J. Maier, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 621–625.
- [18] F. Badway, F. Cosandey, N. Pereira, G. G. Amatucci, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A1318–A1327.
- [19] H. Li, P. Balaya, J. Maier, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A1878–A1885.
- [20] J. Jamnik, J. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 5215–5220.
- [21] Y. F. Zhukovskii, P. Balaya, E. A. Kotomin, J. Maier, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 058302.
- [22] J. Maier, *Faraday Discuss.* **2007**, *134*, 51–56.
- [23] N. A. Kaskhedikar, J. Maier, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2664–2680.
- [24] Die Tatsache, dass der Energieeintrag/Energiegewinn proportional zum Höhenunterschied h als entscheidenden Parameter ist, obwohl das Gravitationspotential proportional zu $1/r$ (mit r als Abstand zwischen den Gravitationszentren der Massen) ist, stellt keinen Widerspruch dar. Der Grund dafür ist, dass h relativ zu einem Nullpunkt R (Meeresspiegel) definiert ist, sodass $h \ll R$. Dann führt die Taylor-Entwicklung auf $\frac{1}{R+h} \cong \text{const} - h/R^2$.
- [25] Um die äquivalente Energiemenge durch Bewegung der gleichen Menge Li im Gravitationsfeld speichern zu können, ist, um Li in einer Batterie bei einer Spannung von 1 V von der Positivelektrode zur Negativelektrode zu bringen, reichen die Höhenunterschiede auf der Erdoberfläche nicht aus.
- [26] Während die Begriffe negative und positive Elektrode für das Material klar definiert sind, werden die Rollen der Anode und Kathode vom Lade- zum Entladeprozess vertauscht. Hier verwenden wir die bekannte, aber unpräzise Konvention, sich auf das Entladen zu beziehen und die Negativelektrode als Anode und die Positivelektrode als Kathode zu bezeichnen.
- [27] Da sie chemisch identisch sind und eine hohe elektronische Konzentration aufweisen, kann man auch direkt die Unterschiede in den elektrischen Potentialen betrachten.
- [28] Dies folgt aus der Tatsache, dass im Gleichgewicht kein Li^+ -Fluss ($j_{\text{Li}^+} \propto \sigma_{\text{Li}^+} \nabla \mu_{\text{Li}^+}$) existiert. Dies schließt ein Produkt aus σ_{Li^+} (Li^+ -Leitfähigkeit) und $\nabla \mu_{\text{Li}^+}$ ein, das den Wert null annimmt. Für σ_{Li^+} ungleich null bedeutet dies $\nabla \mu_{\text{Li}^+} = 0$.
- [29] J. Maier in *Modern Aspects of Electrochemistry* (Hrsg.: B. E. Conway, C. G. Vayenas, R. E. White), Kluwer/Plenum, New York, **2005**, S. 1–173; J. Maier in *Modern Aspects of Electrochemistry* (Hrsg.: B. E. Conway, C. G. Vayenas, R. E. White), Springer, New York, **2007**, S. 1–138.
- [30] L. D. Burke, O. J. Murphy, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1979**, *96*, 19–27.
- [31] D. Muñoz-Rojas, M. Casas-Cabanas, E. Baudrin, *Solid State Ionics* **2009**, *180*, 308–313.
- [32] Siehe Lehrbücher über chemische Thermodynamik. Wenn sich das chemische Potential mit wachsendem Li-Gehalt verringern würde, wäre der Gleichgewichtszustand natürlich nicht stabil bezüglich der Variation des Li-Gehaltes.
- [33] Das chemische Potential von Lithium kann auch mittels neutraler Li-Defekte ausgedrückt werden ($\mu_{\text{Li}} = \text{const} + \mu_{\text{Li}^\cdot} = \text{const}' + RT \ln[\text{Li}^\cdot]$, verdünnte Defekte vorausgesetzt).
- [34] Wir ignorieren Einbau durch Substitution, da dies 1) eine hohe Mobilität des zu ersetzenden Ions erfordert und 2) zu Komplikationen bei Stromumkehr führen würde.
- [35] C. Wagner, W. Schottky, *Z. Phys. Chem.* **1930**, *B11*, 163–210.
- [36] C. Wagner, *Z. Phys. Chem.* **1936**, *B32*, 447–462.
- [37] Bezüglich der Aktivitätskoeffizienten von Punktdefekten wird der Leser auf A. Lidiard, *Phys. Rev.* **1954**, *94*, 29–37 verwiesen.
- [38] a) J. Maier, *Z. Phys. Chem.* **2005**, *219*, 35–46; b) J. Maier, *Z. Phys. Chem.* **2012**, *226*, 863–870.
- [39] R. Merkle, J. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 2297–2303.
- [40] Zugunsten einer symmetrischen Form zu Gleichung (21) mag es ratsam sein, eine Massenwirkungskonstante K'_{Li} einzuführen, die definiert ist durch $[V_{\text{Li}}][h^\cdot]a_{\text{Li}} = K'_{\text{Li}}$. Es ist zu beachten, dass $K_{\text{Li}}/K'_{\text{Li}} = K_{\text{F}} \cdot K_{\text{B}}$.
- [41] R. Waser, *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, *74*, 1934–1940.
- [42] J. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 2164–2173.
- [43] P. Kofstad, *Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Oxides*, Wiley, New York, **1972**.
- [44] K. Hauffe, *Reaktionen in und an festen Stoffen*, Springer, Berlin, **1955**.
- [45] G. Brouwer, *Philips Res. Rep.* **1954**, *9*, 366–376.
- [46] N. Valverde, *Z. Phys. Chem.* **1970**, *70*, 113–127.
- [47] R. Merkle, J. Maier, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3936–3958; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3874–3894.
- [48] S. R. Bishop, T. S. Stefanik, H. L. Tuller, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 10165–10173.
- [49] J. Maier, R. Amin, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, A339–A344.
- [50] J.-Y. Shin, D. Samuelis, J. Maier, *Solid State Ionics* **2012**, *225*, 590–593.
- [51] J. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 3011–3022.
- [52] P. Debye, E. Hückel, *Phys. Z.* **1923**, *24*, 185–206; P. Debye, E. Hückel, *Phys. Z.* **1923**, *24*, 305–325.
- [53] In einem System aus n Komponenten $A_1^1 A_2^2 \dots A_n^n$ für i , welches von 1 bis 2 läuft, müssen alle n chemischen Potentiale $\mu(A^i)$ im absoluten Gleichgewicht denselben Wert haben. Da eines dieser Potentiale die Zellspannung bestimmt, folgt die Lösung aus einem Satz von n Gleichungen mit n Unbekannten. Für eine Anwendung von EMK-Messungen in Zellen mit oxidischem Festelektrolyten siehe z. B.: W. Piekarczyk, W. Weppner, A. Rabenau, *Z. Naturforsch. A* **1979**, *34*, 430–436.
- [54] N. A. Godshall, I. D. Raistrick, R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 543–549.
- [55] Für winzige Partikelgrößen kann der amorphe Zustand sogar eine geringere Gibbs-Energie als der nanokristalline Zustand haben. Dies ist immer dann der Fall, wenn die Freie Oberflä-

- chenenergie des amorphen Zustands gegenüber der kristallinen Situation so viel geringer ist, dass die höhere Freie Volumenenergie überkompensiert wird. Siehe beispielsweise: M. Pitcher, S. V. Ushakov, A. Navrotsky, *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, *88*, 160–167.
- [56] R. Defay, I. Prigogine, A. Bellemans, H. Everett, *Surface Tension and Adsorption*, Wiley, New York, **1960**.
- [57] A. I. Rusanov, *Phasengleichgewichte und Grenzflächenerscheinungen*, Akademie Verlag, Berlin, **1978**.
- [58] J. Maier, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2571–2585.
- [59] J. Maier, *Solid State Ionics* **2002**, *154*, 291–301.
- [60] T. L. Hill, *Thermodynamics of Small Systems*, W. A. Benjamin, New York, **1963**.
- [61] D. Kramer, J. Weissmueller, *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 3042–3051.
- [62] Y. T. Cheng, M. W. Verbrugge, *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 083521–083521.
- [63] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Statistical Physics, Vol. 5 (Course of Theoretical Physics)*, Pergamon, Oxford, **1968**.
- [64] Lit. [38a].
- [65] P. Buffat, J.-P. Borel, *Phys. Rev. A* **1976**, *13*, 2287–2298.
- [66] P. Knauth, G. Schwitzgebel, A. Tschöpe, S. Villain, *J. Solid State Chem.* **1998**, *140*, 295–299.
- [67] A. Schroeder, J. Fleig, H. Drings, R. Wuerschum, J. Maier, W. Sitte, *Solid State Ionics* **2004**, *173*, 95–101.
- [68] P. Balaya, J. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 215–219.
- [69] C. Zhu, Dissertation, Stuttgart, **2012**.
- [70] O. Delmer, P. Balaya, L. Kienle, J. Maier, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 501–505.
- [71] O. Delmer, J. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 6424–6429.
- [72] Während die Interpretation der EMK im Zwei-Phasen-System in Lit. [70] und [71] präzise ist, überschätzt die Betrachtung des Ein-Phasen-Regimes basierend auf einem konstanten Δ die Kapillareffekte, wie in diesem Abschnitt dargestellt.
- [73] D. Wagner, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **2004**, *6*, 345–347.
- [74] M. Wagemaker, F. M. Mulder, A. Van der Ven, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2703–2709.
- [75] N. Meethong, H.-Y. S. Huang, S. A. Speakman, W. C. Carter, Y.-M. Chiang, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1115–1123.
- [76] J. Cahn, J. Hilliard, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 258–267.
- [77] M. Wagemaker, B. L. Ellis, D. Luetzenkirchen-Hecht, F. M. Mulder, L. F. Nazar, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6313–6315.
- [78] L. Gu, C. Zhu, H. Li, Y. Yu, C. L. Li, S. Tsukimoto, J. Maier, Y. Ikuhara, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4661–4663.
- [79] L. Suo, W. Han, X. Lu, L. Gu, Y. Hu, H. Li, D. Chen, L. Chen, S. Tsukimoto, Y. Ikuhara, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 5363–5367.
- [80] Lit. [20].
- [81] Lit. [5].
- [82] J. Maier, *Prog. Solid State Chem.* **1995**, *23*, 171–263.
- [83] E. Peled, *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 2047–2051.
- [84] D. Aurbach, *J. Power Sources* **2000**, *89*, 206–218.
- [85] Siehe z. B. Lit. [82].
- [86] J. Maier, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 355–362.
- [87] S. R. de Groot, *Thermodynamics of Irreversible Processes*, North-Holland, Amsterdam, **1960**.
- [88] J.-Y. Shin, D. Samuelis, J. Maier, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 3464–3472.
- [89] A. J. Bhattacharyya, J. Maier, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 811–814.
- [90] Y.-G. Guo, Y.-S. Hu, W. Sigle, J. Maier, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2087–2091.
- [91] F.-F. Cao, Y.-G. Guo, S.-F. Zheng, X.-L. Wu, L.-Y. Jiang, R.-R. Bi, L.-J. Wan, J. Maier, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1908–1914.
- [92] Y. Yu, L. Gu, C. Wang, A. Dhanabalan, P. A. van Aken, J. Maier, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6607–6611; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6485–6489.
- [93] Y. Yu, L. Gu, C. Zhu, P. A. van Aken, J. Maier, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15984–15985.
- [94] H. Wu, G. Chan, J. W. Choi, I. Ryu, Y. Yao, M. T. McDowell, S. W. Lee, A. Jackson, Y. Yang, L. Hu, Y. Cui, *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 309–314.
- [95] Y.-S. Hu, P. Adelhelm, B. M. Smarsly, S. Hore, M. Antonietti, J. Maier, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1873–1878.
- [96] Y.-S. Hu, X. Liu, J.-O. Müller, R. Schlögl, J. Maier, D.-S. Su, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 216–220; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 210–214.
- [97] L. Bazin, S. Mitra, P. L. Taberna, P. Poizot, M. Gressier, M. J. Menu, A. Barnabe, P. Simon, J.-M. Tarascon, *J. Power Sources* **2009**, *188*, 578–582; M. Morcrette, P. Rozier, L. Dupont, E. Mugnier, L. Sannier, J. Galy, J.-M. Tarascon, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 755–761.
- [98] A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, R. Garcia, P. G. Bruce, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 862–865.
- [99] S. Yang, X. Feng, L. Wang, K. Tang, J. Maier, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4905–4909; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4795–4799.
- [100] W. Dreyer, J. Jamnik, C. Guhlke, R. Huth, J. Moškon, M. Gaberšček, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 448–453.
- [101] C. Delmas, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras, F. Weill, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 665–671.
- [102] R. Malik, F. Zhou, G. Ceder, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 587–590.
- [103] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, J. M. Tarascon, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 19–29.
- [104] A. Débart, A. J. Paterson, J. Bao, P. G. Bruce, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4597–4600; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4521–4524.
- [105] Z.-Q. Peng, S. A. Freunberger, Y.-H. Chen, P. G. Bruce, *Science* **2012**, *337*, 563–566.
- [106] > P. Hartmann, C. L. Bender, M. Vračar, A. K. Dürr, A. Gar-such, J. Janek, P. Adelhelm, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 228–232.
- [107] X. Ji, K. T. Lee, L. F. Nazar, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 500–506.
- [108] T. Oshima, M. Kajita, A. Okuno, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2004**, *1*, 269–276.
- [109] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 682–686.
- [110] A. Jarosik, C. Pfaffenhuber, A. Bunde, J. Maier, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 3961–3966.
- [111] K.-D. Kreuer, A. Wohlfarth, C. C. de Araujo, A. Fuchs, J. Maier, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 2558–2560.
- [112] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 621–629.
- [113] G. Ceder, *MRS Bull.* **2010**, *35*, 693–701.
- [114] G. H. Carey, J. R. Dahn, *ACS Comb. Sci.* **2011**, *13*, 186–189.
- [115] A. Magasinski, P. Dixon, B. Hertzberg, A. Kvit, J. Ayala, G. Yushin, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 353–358.
- [116] G. Derrien, J. Hassoun, S. Panero, B. Scrosati, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2336–2340.
- [117] Der hohe Oxidationsgrad wird am eindrucksvollsten durch den am Ende von Abschnitt 4 genannten Zusammenhang zwischen dem Gleichgewichtspartialdruck von Sauerstoff bei non-varianten Systemen und der Zellspannung widergespiegelt.
- [118] Nehmen wir einen Leiter vom n-Typ als Beispiel. Was die Veränderung von μ_{Li} mit δ betrifft, so ist der interessante Term $d\mu_{\text{e}}/d\delta$, dessen Wert durch $\chi_{\text{con}}/c_{\text{con}}$ mit $c_{\text{con}} = [e^-]$ bestimmt wird (J. Maier, *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, *76*, 1212–1217). χ_{con} ist der elektronische differentielle Trapping-Faktor, der durch die Valenzänderung des Dotieratoms bedingt ist, die ihrerseits mit den Massenwirkungskonstanten der internen Redoxreaktion und der Dotierkonzentration zusammenhängt. Wenn für die Reaktion $\text{Fe}^{3+}\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ die freie Elektronenkonzentration als klein im Vergleich zur Konzentration der Redoxzustände angenommen werden kann, so ist der Term proportional zu

$\frac{1}{[\text{Fe}^{3+}]} + \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]}$ und hat damit sein Maximum für $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = m/2$. Dieses drückt die Pufferkapazität bei elektronischer Veränderung aus.

[119] Diesen Aspekt betreffend herrscht ein bemerkenswertes Durcheinander in der Literatur.

[120] Siehe z.B.: C. H. P. Lupis, *Chemical Thermodynamics of Materials*, North-Holland, Amsterdam, **1983**.

[121] Siehe z.B.: W. Schottky, *Halbleiterprobleme I* (Hrsg.: W. Schottky), Vieweg, Braunschweig, **1954**.

[122] Y.-G. Guo, Y.-S. Hu, J. Maier, *Chem. Commun.* **2006**, 2783–2785.