

Übergangsmetallcarbodiimide als molekulare negative Elektrodenmaterialien für Li- und Na-Ionenbatterien mit hervorragendem Zyklierungsverhalten

Moulay T. Sougrati, Ali Darwiche, Xiaohui Liu, Abdelfattah Mahmoud, Raphael P. Hermann, Samuel Jouen, Laure Monconduit, Richard Dronskowski* und Lorenzo Stievano*

Abstract: Wir weisen die elektrochemische Aktivität von Übergangsmetallcarbodiimiden gegenüber Lithium und Natrium nach. Insbesondere das Eisencarbodiimid FeNCN lässt sich effektiv als negatives Elektrodenmaterial für Alkalimetallionenbatterien verwenden, ähnlich dem Oxidanalogen FeO . Auf der Basis von ^{57}Fe -Mößbauer- und infrarotspektroskopischen (IR) Daten kann der elektrochemische Reaktionsmechanismus bei Entladung und Beladung durch die reversible Umwandlung von Fe-NCN- in $\text{Li/Na-NCN-Bindungen}$ erklärt werden. Diese neuen Elektrodenmaterialien weisen höhere Kapazitäten als die etablierten negativen Referenzelektroden wie Graphit oder Hartkohlenstoff auf. Im Gegensatz zu seinem Oxidanalogen benötigt Eisencarbodiimid keine aufwendige Vorbehandlung (Nanopräparation, spezielle Texturen, Beschichtung usw.), um eine lange Lebensdauer bei Stromdichten bis zu 9 A g^{-1} für hunderte von Lade-/Entladezyklen zu erreichen. Ähnlich zur Eisenverbindung können einige andere Übergangsmetallcarbodiimide $\text{M}_x(\text{NCN})_y$ mit $\text{M} = \text{Mn, Cr, Zn}$ ebenso erfolgreich gegen Lithium und Natrium zyklieren. Ihre elektrochemische Aktivität und Leistung öffnet den Weg zum Design einer neuartigen Klasse von Anodenmaterialien.

Die Batterieindustrie und ihr Markt wachsen mit einem extrem aggressiven Tempo, wobei die Li-Ionentechnik das Rennen anführt. Das Hervorbringen neuer Batteriematerialien ist mit dem steigenden Hunger unserer Welt nach Energiespeichergeräten für Kommunikation, Transport und Verteidigungssysteme verknüpft. Analysten schätzen, daß der Materialmarkt für primäre Batteriekomponenten zwischen 2014 und 2023 von \$ 7.3 auf \$ 19.3 Milliarden anwachsen wird.^[1] Also ist es entscheidend wichtig, neue negative Elektrodenmaterialien zu entwerfen, die bezahlbare und verfügbare Elemente enthalten, und zwar mit verbesserter elektrochemischer Leistung gegenüber der traditionellen Graphitanode.

Neben verschiedenen anderen bilden besonders solche Verbindungen, die der sogenannten „Umwandlungsreaktion“ (Metathese) unterliegen, eine der größten Familien negativer Elektroden mit interessanten spezifischen und volumetrischen Kapazitäten. Diese Stoffe umfassen die Übergangsmetalloxide wie auch Metallphosphide, Sulfide, Nitride sowie Legierungen (basierend auf Si, Ge, Sn, Sb). In der allgemeinen Umwandlungsreaktion



bedeutet M das Übergangsmetall, X das Element einer p-Gruppe und n die Oxidationszahl von X (detaillierter Mechanismus ist in Lit. [2–6] bzw. Referenzen darin zu finden).

Übergangsmetalloxide der allgemeinen Formel MO ($\text{M} = \text{Fe, Ni, Co}$ usw.) besitzen beispielweise viele Vorteile gegenüber anderen Stoffen, etwa der geringe Preis, die Umweltverträglichkeit und das reiche Vorkommen.^[7] Seit dem ersten Bericht wurde FeO von einigen Forschergruppen untersucht, doch die Substanz leidet unter hohem Kapazitätsverlust.^[8,9] Zur Mangelbehebung wurden manche Ansätze ausprobiert, z.B. die Verringerung der Teilchengröße, das Design spezieller Nanoarchitekturen, die Einführung von Kohlenstoffkompositen oder eine Kombination all dieser (siehe Lit. [9] und Referenzen darin). Leider machen solche komplizierten Prozesse wegen hoher Kosten und/oder geringer Ausbeuten die intrinsischen Vorteile des FeO (günstig und umweltverträglich) sofort hinfällig.

Kürzlich erschien eine Klasse anorganischer negativer Elektroden, die der Umwandlungsreaktion gehorcht und durch eine molekulare Struktur gekennzeichnet ist, nämlich die gut bekannten Metall-organischen Netzwerke (MOFs).^[10] Verbindungen der Cyanamide/Carbodiimide mit allgemeiner Formel $\text{M}_x(\text{NCN})_y$ und $\text{M} = \text{Alkali-, Erdalkali-, Übergangs-}$

[*] Dr. M. T. Sougrati, Dr. A. Darwiche, Dr. L. Monconduit, Prof. Dr. L. Stievano
Institut Charles Gerhardt de Montpellier, UMR CNRS 5253
34095 Montpellier (Frankreich)
und
Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, FR CNRS 3459
80039 Amiens (Frankreich)
E-Mail: lorenzo.stievano@umontpellier.fr
Dr. X. Liu, Prof. Dr. R. Dronskowski
Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen
52056 Aachen (Deutschland)
E-Mail: drons@HAL9000.ac.rwth-aachen.de
Dr. A. Mahmoud, Dr. R. P. Hermann
JCNS und PGI, JARA-FIT, Forschungszentrum Jülich GmbH
52425 Jülich (Deutschland)
Dr. A. Mahmoud
LCIS/GREENMAT, Institut de Chimie B6, University of Liège
4000 Liège (Belgien)
Dr. R. P. Hermann
Materials Science and Technology Division, Oak Ridge National
Laboratory, 37831 Oak Ridge, TN (USA)
Dr. S. Jouen
Groupe de Physique des Matériaux, UMR CNRS 6634 – Université
Normandie, 76801 St Etienne du Rouvray Cedex (Frankreich)
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201600098> zu finden.

metall bzw. Metalloid bilden eine ebenso unerforschte Klasse. Das bestbekannte Mitglied ist das kommerziell erhältliche Düngemittel CaNCN .^[11] Zwar wurden derweil viele Carbodiimidphasen anderer Metalle erfolgreich synthetisiert,^[12–17] doch stellte sich die Einführung von Übergangsmetallcarbodiimiden als recht schwierig heraus, zumindest bis ihre Existenz auf der Basis voraussetzungsreicher Elektronenstrukturrechnungen^[18] vorhergesagt wurde, denn Verbindungen wie MNCN (mit $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) entpuppten sich als metastabil bzw. endotherm. Seitdem wurden aber viele Übergangsmetallcarbodiimide nach Entwicklung einer Reihe von passenden chemischen Zugängen präpariert.^[19–23] Kurzgefaßt sind die Carbodiimide kovalenter als die oxidischen Gegenstücke, wie für den Fall des MnNCN klar gezeigt,^[24] und der Metall-N-Bindung fehlt eine deutliche π -Wechselwirkung.^[25] Des weiteren sind eine Menge interessanter physikochemischer Eigenschaften durch Vergleich von Metalloxiden und den diesbezüglichen Carbodiimiden offensichtlich (z. B. jene in Lit. [26–29]). Kürzlich wurden Kupfer- und Cobaltcarbodiimide zum Aufbau nichtoxidischer, heterogener Katalysatoren für die Wasseroxidation eingesetzt, mit zugleich photochemischer und elektrokatalytischer Aktivität in neutralem und basischem Medium.^[30,31] Auch findet man bereits einen Bericht über den Einsatz von Carbodiimiden in Li-Ionenbatterien, aber ohne elektrochemische Aktivität von MnNCN .^[32] Wir werden im weiteren Verlauf zeigen, daß diese Behauptung haltlos ist. Das Ziel unserer Arbeit ist es, das Potential von Carbodiimiden als Anodenmaterialien für Li- und Na-Ionenbatterien zu ermitteln, und unsere Resultate ergeben in der Tat, daß die Carbodiimide des Cr, Mn, Zn und Fe gegenüber Li und Na elektrochemisch aktiv sind. Der Reaktionsmechanismus wird für das Beispiel des FeNCN detailliert beleuchtet, also für das Äquivalent des FeO , in dem das Oxidation O^{2-} durch NCN^{2-} ersetzt wurde.

Die Synthese und die elektrochemischen Testbedingungen von FeNCN und den anderen untersuchten Carbodiimiden werden in den Hintergrundinformationen (SI) im einzelnen beschrieben. Dort werden auch die theoretischen elektrochemischen Merkmale des FeNCN (spezifische und volumetrische Kapazität, Volumenaufweitung per Lithiierung und Natriierung) mit denen des Oxidgegenstücks FeO verglichen. Die galvanostatische Zyklisierung des Eisen-carbodiimids gegen Lithium ist in Abbildung 1 zusammengefaßt.

Die Auftragung von Spannung gegen Zusammensetzung (Abbildung 1a) ist der für FeO berichteten recht ähnlich, wobei die erste Lithiierung (Entladung) nach einem Plateau um 0.6–0.8 V einsetzt, gefolgt von einem durchgängigen Spannungsabfall auf 0.01 V.^[7,8] Die weiteren Durchläufe (erste Beladung und zweite Entladung) verlaufen drastisch unterschiedlich zur ersten Entladung, sind aber für alle folgenden Zyklen vollständig reversibel. Ein solches Verhalten ist für Elektrodenmaterialien, die der Umwandlungsreaktion unterliegen,^[2,33] typisch und legt tiefe strukturelle und morphologische Materialänderungen während der ersten Entladung nahe, wie noch aufgezeigt werden wird. Während des ersten Zyklus wird eine signifikante irreversible Kapazität mit einer Coulomb-Effizienz (CE) von etwa 70 % beobachtet, und diese Extrakapazität läßt sich analog zu den Über-

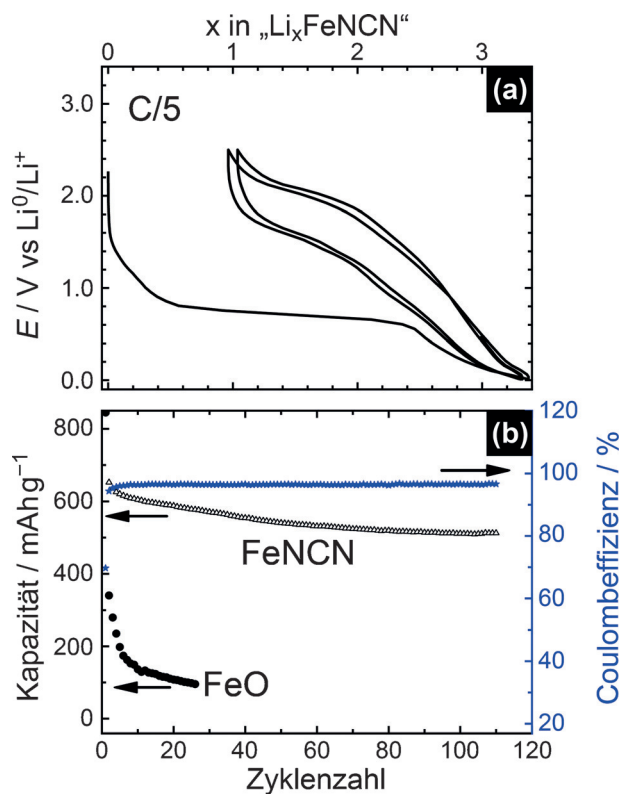


Abbildung 1. a) Galvanostatisches Profil sowie b) spezifische Entladungskapazität und Coulomb-Effizienz gegen die Zyklenzahl für FeNCN in einer Li-Halbzelle. Die spezifische Entladungskapazität für FeO unter identischen Bedingungen ist durch schwarze Kreise gezeigt.

gangsmetalloxiden als Folge der Elektrolytzersetzung unter Entstehung einer festen Elektrolytzwischenphase (SEI) und einer polymeren gelartigen Schicht erklären.^[34] Solche Zersetzungsreaktionen werden durch die Bildung nanoskaliger Körner in den entladenen Elektroden begünstigt.^[34–36] Nach der ersten Entladung erreicht die CE einen höheren und stabilen Wert von nahezu 97 % (Abbildung 1b). Während der ersten Beladung (und in allen weiteren Zyklen) wird eine schräge Kurve beobachtet, die auf einen Einzelprozeß mit einem Durchschnittspotential von 1.4 V (arithmetisches Mittel aus Halbloadungs- und Halbbentladungspotential) hindeutet, erneut ähnlich zum FeO .

Hinsichtlich der Reaktion des FeNCN mit Natrium erkennt man ein vergleichbares Verhalten, doch mit einem kleineren Betriebspotential von 0.25 V während der ersten Entladung und einem durchschnittlichen Betriebspotential von etwa 1 V für die nachfolgenden Zyklen (Abbildung 2a). Für die einem Strom von 56 mA g^{-1} entsprechende C/5-Rate betragen die anfänglichen reversiblen Kapazitäten von FeNCN gegenüber Li und Na 600 bzw. 400 mAh g^{-1} , kleiner als jene der analogen Oxide (750 mAh g^{-1}) und Ausdruck der höheren Molmasse der Carbodiimidverbindungen. Wir betonen, daß diese Werte die üblicherweise beobachteten Zahlen gängiger negativer Elektrodenmaterialien wie Graphit (gegenüber Li) und Hartkohlenstoff (gegenüber Na) übersteigen, wobei im letzten Fall auch eine sehr starke irreversible Kapazität für den ersten Zyklus vorliegt.^[37] Dage-

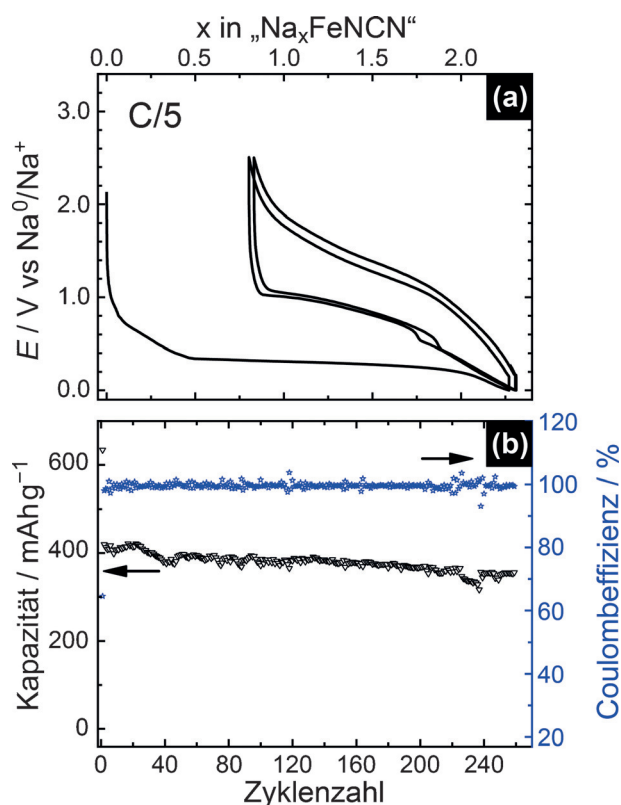


Abbildung 2. a) Galvanostatisches Profil sowie b) spezifische Entladungskapazität und Coulomb-Effizienz gegen die Zyklenzahl für FeNCN in einer Na-Halbzelle.

gen ist die CE für das FeNCN/Na-System mit einem Wert von nahezu 100 % nach der ersten Entladung geradezu exzellent; also gehen durch Zyklierung keine Na^+ bei Elektrolytzerzeugung (und anwachsender SEI) mehr irreversibel verloren.

Das Resultat ist bemerkenswert, weil für andere mit Natrium und Lithium arbeitenden negativen Elektrodenmaterialien (z. B. Sb) die chemische Natur der SEI-Schicht im Li-Fall dünner als im Na-Fall ist und daraus eine bessere CE resultiert.^[38] Zwar ist das galvanostatische Verhalten des FeNCN gut mit FeO vergleichbar, doch besticht das Carbo-diimid durch verbesserten Kapazitätserhalt sowohl gegenüber Lithium als auch Natrium. Während die längsten Lebensdauern für ausgefeilte FeO-Komposite bei 50–60 Zyklen und Stromdichten zwischen 50 und 400 $mA g^{-1}$ liegen,^[7,9,39] behalten nichtoptimierte mikroskalige Teilchen des FeNCN ihre stabile Kapazität bei, die deutlich höher als für Graphit ausfällt, und zwar für mehr als 100 Zyklen bei Stromdichten von 56 $mA g^{-1}$ (C/5) gegenüber Lithium (Abbildung 1b) und mehr als 240 Zyklen gegenüber Natrium (Abbildung 2b). Hinzu kommt, daß im Fall des FeO/Li ein Kapazitätsabfall von etwa 60 % nach 25 Zyklen konstatiert wird, wohingegen nur 20 % der FeNCN/Li-Kapazität nach 50 Zyklen verlustig gehen, und nur ein zusätzlicher Kapazitätsabfall von 5 % wird zwischen dem 50. und 110. Zyklus gefunden. Im Falle von Natrium ist der Kapazitätserhalt sogar noch besser und ähnelt dem Verhalten des Sb.^[40] der Kapazitätsverlust zwischen dem 1. und 50. Ladevorgang beträgt nur 3 %, mit einem zusätzlichen Verlust von 4 % nach 100 Zyklen.

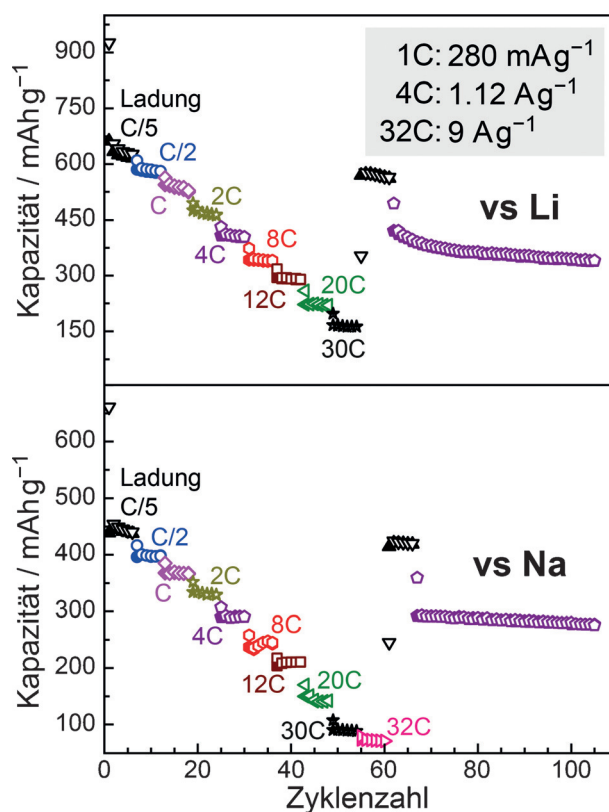


Abbildung 3. Kapazitätsrate des FeNCN gegenüber Lithium (oben) und Natrium (unten). Leere und gefüllte Symbole stehen für Entladung bzw. Beladung.

Ein anderer wichtiger Materialaspekt ist die in Abbildung 3 gezeigte Ratenfähigkeit. Obschon die Kapazität mit steigender Stromdichte abnimmt, hält die FeNCN-Elektrode hohe Stromdichten von bis zu 9000 $mA g^{-1}$ (32 C) ohne jede irreversible Schädigung aus. Diese Beobachtungen deuten auf eine intrinsische Robustheit des FeNCN als Anodenmaterial hin, und es ist zu vermuten, daß etwas Optimierung der Materialmorphologie und Feinabstimmung von Elektroden und Elektrolyt zu hervorragender Leistung führen werden. Schließlich wurden auch für die Analoga mit Zn, Mn und Cr elektrochemische Aktivität und gute Zyklierungsfähigkeit gefunden, wie aus den ersten Tests (gezeigt in Abbildung SI2) hervorgeht. Die mögliche Anwendung der Übergangsmetallcarbodiimide als Elektrodenmaterialien für Li- und Na-Ionenbatterien ist in voller Übereinstimmung mit einer früheren unabhängigen Untersuchung^[41] und wurde zum Patent angemeldet.^[51]

Verschiedene sich ergänzende Techniken sind einsetzbar, um die elektrochemischen Mechanismen dieser Materialklasse aufzudecken. Der Reaktionsmechanismus von FeNCN mit Lithium wurde zunächst mit Operando-Röntgenbeugung (Abbildung SI3) untersucht. Zeitgleich zur Entladung erkennt man eine kontinuierliche Intensitätsabnahme des Beugungsbildes von FeNCN ohne neue Reflexe; also entstehen amorphe Phasen. Diese Amorphisierung ist irreversibel, denn es erscheinen keine Beugungsreflexe mehr, weder während der ersten Beladung, noch bei der zweiten Entladung. Also ist das gute Zyklierungsverhalten mit einer ir-

reversiblen Nanostrukturierung verknüpft, die zugleich die mögliche Identifikation anderer Reaktionsphasen mittels langreichweitiger Techniken (wie Röntgenbeugung) verhindert. Zur Umschiffung dieses Problems wurden zusätzlich kurzreichweitige Sonden wie ^{57}Fe -Mößbauer- und IR-Spektroskopie bemüht.

Die In-situ-Mößbauer-Spektren für unterschiedliche Zyklisierungsstadien sind in Abbildung 4 gezeigt. Das Spektrum (a) des jungfräulichen Pulvers ähnelt dem des zuvor veröffentlichten^[29] und lässt sich mit zwei Komponenten anpassen: Die Hauptkomponente ist ein magnetisches Oktett

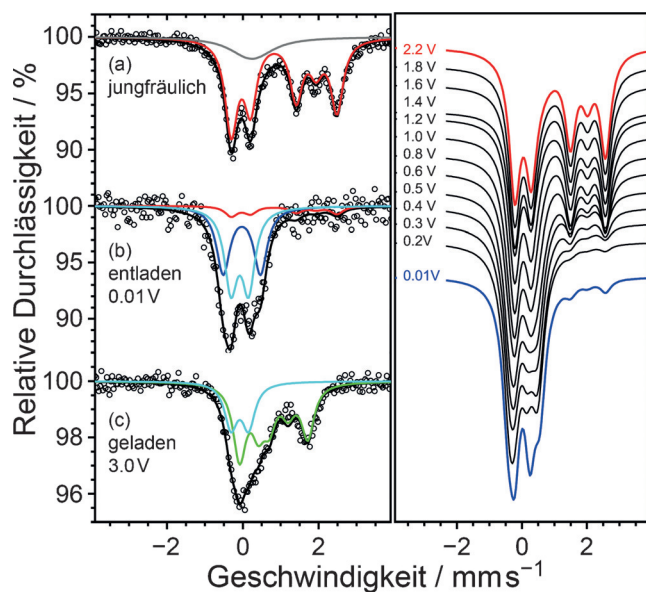


Abbildung 4. Links: Mößbauer-Spektren einer a) jungfräulichen, b) entladenen und c) geladenen FeNCN-Elektrode gegenüber Lithium sowie angepasste Spektren, die während der Entladung erhalten wurden (rechte Seite).

mit fünf aufgelösten Linien, typischerweise zu beobachten für eine kombinierte quadrupolare und magnetische Wechselwirkung in antiferromagnetisch geordnetem high-spin- Fe^{2+} (rote Kurve); das um 0.4 mm s^{-1} zentrierte schwache Dublett lässt sich, wie schon von Herlitschke et al. diskutiert,^[29] dem langsam relaxierenden Fe^{3+} (graue Linie) zuordnen und geht vermutlich auf amorphe Verunreinigungen nach Oxidation der Vorstufe $\text{Fe}(\text{NCNH})_2$ zurück.

Das am Ende der Entladung erhaltene Spektrum (b) besteht aus zwei Dubletts mit ähnlicher Isomerieverschiebung (etwa 0.05 mm s^{-1}) und merklich unterschiedlicher Quadrupolaufspaltung (0.37 und 0.87 mm s^{-1}). Diese Parameter sind für superparamagnetische Eisennanoteilchen charakteristisch, die üblicherweise am Lithiierungsende von Konversionsmaterialien anfallen, und bestätigen damit die naheliegende Umwandlung von Li/FeNCN in $\text{Li}_2\text{NCN}/\text{Fe}^0$.^[42,43] Nach Ende der Beladung ist Spektrum (c) nur mit einer Komponentenverteilung anpaßbar, die magnetisch geordnetem Fe^{2+} gleichkommt. Also wird der Hauptanteil von metallischen Eisennanoteilchen in Anwesenheit von NCN^{2-} -Anionen unter Erhalt einer Fe^{2+} -enthaltenden Phase reoxidiert. Der

kleinere Wert des Hyperfeinmagnetfeldes (4 Tesla) paßt zur erneuten Bildung der Verbindung FeNCN in Form von amorphen und/oder nanostrukturierten Teilchen, ebenso in Übereinstimmung mit den XRD-Daten. Wir halten zudem fest, daß die Eisenoxidation während der Beladung unvollständig ist, da die den Eisennanoteilchen zugehörigen Dubletts am Beladungsende immer noch zu sehen sind, wenn auch sehr intensitätsschwach.

Ex-situ-FTIR-Spektren der jungfräulichen und zyklisierten Elektroden sind in Abbildung 5 gezeigt. Jungfräuliches FeNCN gibt zwei starke charakteristische Absorptionsbanden zu erkennen: eine schmale bei 642 cm^{-1} und eine breite bei 2050 cm^{-1} , die den Moden der Biegeschwingung (δ) bzw.

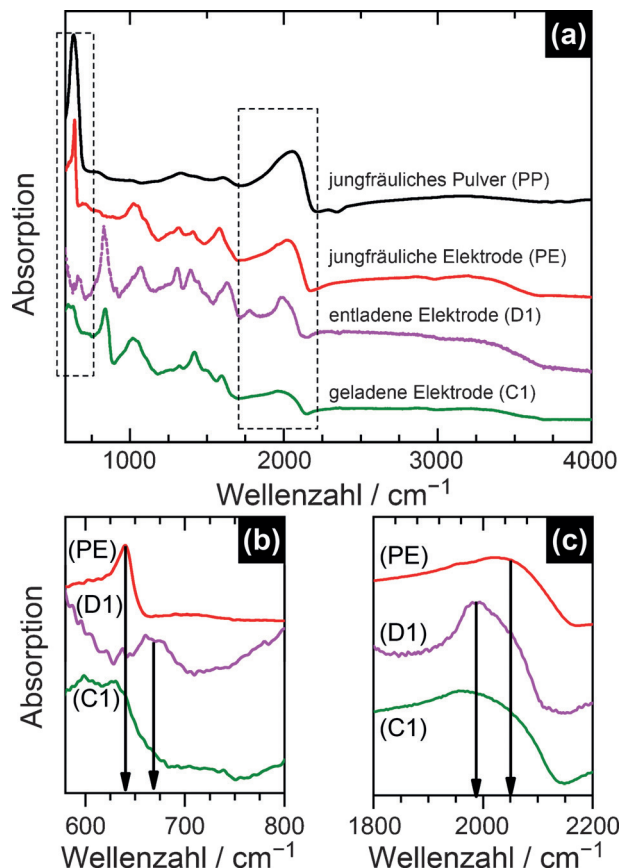


Abbildung 5. a) FTIR-Spektren für jungfräulich-pulverförmige (PP), jungfräuliche (PE), entladene (D1) und geladene (C1) Elektroden. b, c) Vergrößerungen um die charakteristischen IR-Banden der NCN-Gruppe.

der asymmetrischen Streckschwingung (ν_{as}) des NCN^{2-} -Ions gleichkommen. Wegen des IR-Verbots fehlt die symmetrische Streckschwingung für die lineare $\text{N}=\text{C}=\text{N}^{2-}$ -Gruppe.^[19] Im Spektrum der FeNCN-Elektrode sind viele zusätzliche Banden zwischen 900 und 1700 cm^{-1} zu erkennen, die gleichermaßen auf die Kohlenstoffzusätze^[44,45] als auch auf den Binder aus Carboxymethylzellulose (CMC)^[46] der so zubereiteten Elektrode zurückgehen. Zum Glück weisen weder die Kohlenstoffzusätze, noch das CMC im Bereich von 1900 – 2200 cm^{-1} Absorptionsbanden auf, also sind die hauptsächli-

chen IR-Banden des Carbodiimids nicht betroffen. Das nach vollständiger Lithiierung erhaltene Spektrum erweist, daß 1) die Biegeschwingung (642 cm^{-1}) verschwunden und eine neue, breitere und weniger intensive um 670 cm^{-1} entstanden ist, und daß 2) die Streckschwingung nun aus zwei unaufgelösten Banden um 1980 und 2050 cm^{-1} (Abbildungen 5b und 5c) besteht. Diese Biege- und Streckschwingungen könnten für Li_2NCN kennzeichnend sein, obschon ihre Positionen etwas kleiner ausfallen als die Banden um 690 und 2165 cm^{-1} , die von Down et al.^[14] für Li_2NCN berichtet wurden. Die Differenz dürfte dann von der nanostrukturierten Elektrodenatur nach dem Delithiierungsschritt herrühren.

Wie aus der Vergrößerung der Spektren ersichtlich (Abbildungen 5b und 5c), ähnelt das FTIR-Spektrum der geladenen Elektrode stark demjenigen der nichtzyklisierten Elektrode, besonders im Bereich der asymmetrischen Streckschwingung. Das NCN-Streckband ist allerdings breit und im Vergleich zu jungfräulichem FeNCN zu geringeren Energien verschoben, passend zur Bildung eines nanostrukturierten Komposits nach der Reaktion von Lithium mit FeNCN . Man beachte, daß beide zyklisierten Elektroden zusätzliche Absorptionsbanden aufweisen, die auf Elektrolytbestandteile (wie das PF_6^- -Anion mit intensiver Bande bei 840 cm^{-1}) sowie andere Verbindungen als Folge partieller Zersetzung zurückgehen.^[47] Zusammenfassend kann die vollständige elektrochemische Reaktion des FeNCN mit Lithium zu



formuliert werden. Analoge Reaktionen schlagen wir auch für die anderen getesteten Übergangsmetallcarbodiimide vor, das heißt für MnNCN , ZnNCN und $\text{Cr}_2(\text{NCN})_3$.

Dieser eindeutige Test der Übergangsmetallcarbodiimide als negative Elektrodenmaterialien in Li- und Na-Ionenbatterien ergibt, daß Carbodiimide mit sowohl zweiwertigen (Eisen, Mangan, Zink) und dreiwertigen (Chrom) Metallen elektrochemisch aktiv sind. Alle untersuchten Verbindungen zeigen galvanostatisches Verhalten, das den oxidischen Gegenstücken ähnelt. Genau wie die Oxide weisen auch die Übergangsmetallcarbodiimide eine typische erste Entladung mit einem Pseudoplateau niedriger Spannung und signifikanter irreversibler Kapazität auf, die vermutlich durch Elektrolytabbau unter Ausbildung einer SEI resultiert; letztere bildet sich bekanntermaßen unterhalb von 1.3 V .^[48–50] Dieser Vorgang wird von der vollständigen Nanostrukturierung des Elektrodenmaterials während der ersten Entladung begleitet. Alle nachfolgenden Vorgänge der Beladung/Entladung sind perfekt reversibel und weisen eine schräge Spannungskurve bei höheren Spannungen auf. Im Gegensatz zu ihren oxidischen Gegenstücken zeigen die Übergangsmetallcarbodiimide exzellenten Kapazitätserhalt schon ohne jegliche ausgefeilte Vorbehandlung oder Zubereitung. Diese hervorragenden Zyklisierungsmerkmale gehen vermutlich auf ihre thermochemische Metastabilität zurück, die sie für die Reaktion mit Lithium oder Natrium besonders prädestinieren. Zusätzlich ist Übergangsmetallcarbodiimiden hohe Robustheit inhärent, zumal sie Zyklisierungen sogar bei hohen Stromraten (bis zu 32 C , 9000 mA g^{-1}) ohne jegliche

Zerstörung der Elektrode aushalten. Der Reaktionsmechanismus für den Fall des Eisencarbodiimids mit Lithium wurde im Detail untersucht. Operando-XRD-Analysen ergaben eine vollständig irreversible Nanostrukturierung des jungfräulichen Materials während der ersten Entladung. ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie wies mechanistisch die Beteiligung einer $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$ -Redoxkombination nach, mit einer vollständigen Reduktion der Fe^{2+} -Kationen bei Entladung und unter Erzeugung nanoskopisch-superparamagnetischer Eisenteilchen (Fe^0), die bei nachfolgender Beladung wieder oxidiert werden. Ex-situ-FTIR-Analysen stimmen mit der Bildung von Li_2NCN bei Entladung (sowie erneuter Zerstörung bei Beladung) überein und bestätigen insofern das Auftreten einer typischen Umwandlungsreaktion (bzw. Metathese) als Mechanismus.

Auf der Basis der berichteten Beispiele (Fe , Mn , Zn und Cr) läßt sich verallgemeinern, daß Übergangsmetallcarbodiimide eine neue Familie effizienter negativer Elektroden sowohl für Li-, als auch für Na-Ionenbatterien darstellen, wobei der elektrochemische Mechanismus durch eine Umwandlungsreaktion bestimmt wird.^[51] Dieser Befund ebnet den Weg für die Erforschung einer großen Zahl von Materialien, die sich durch teilweisen oder vollständigen Ersatz des Oxidations durch die NCN-Baueinheit ergibt, z. B. in Titanaten oder generell in Oxiden. Es ist zu hoffen, daß neue elektrochemische Eigenschaften zu noch weiter verbesserten Zyklisierungsleistungen führen werden.

Danksagung

M.T.S. dankt Dr. Bernard Fraisse für seine Hilfe bei allen In-situ-Experimenten. X.L. und R.D. danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für langjährige Unterstützung. R.P.H. dankt für die Unterstützung durch die Materials Sciences and Engineering Division, Office of Basic Energy Sciences, US Department of Energy.

Stichwörter: Batterien · Carbodiimide · Li-Ion · Na-Ion

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 5090–5095
Angew. Chem. **2016**, 128, 5174–5179

- [1] J. Sam, L. Mackinnon, *Materials for Advanced Batteries*, Navigant Research, **2014**.
- [2] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, M. R. Palacín, *Adv. Mater.* **2010**, 22, E170–E192.
- [3] V. Aravindan, Y.-S. Lee, S. Madhavi, *Adv. Energy Mater.* **2015**, 5, 140225.
- [4] M. N. Obrovac, V. L. Chevrier, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 11444–11502.
- [5] W.-J. Zhang, *J. Power Sources* **2011**, 196, 877–885.
- [6] S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. Proietti Zaccaria, C. Capiglia, *J. Power Sources* **2014**, 257, 421–443.
- [7] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.-M. Tarascon, *Nature* **2000**, 407, 496–499.
- [8] L. Aldon, J.-C. Jumas, *Solid State Sci.* **2012**, 14, 354–361.
- [9] M. Gao, P. Zhou, P. Wang, J. Wang, C. Liang, J. Zhang, Y. Liu, *J. Alloys Compd.* **2013**, 565, 97–103.
- [10] A. Morozan, F. Jaouen, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 9269–9290.

- [11] H. Franck, H. Heimann, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1927**, 33, 469–475.
- [12] M. Becker, J. Nuss, M. Jansen, *Z. Naturforsch. B* **2000**, 55, 383–385.
- [13] U. Berger, W. Schnick, *J. Alloys Compd.* **1994**, 206, 179–184.
- [14] M. G. Down, M. J. Haley, P. Hubberstey, R. J. Pulham, A. E. Thunder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 52–53.
- [15] R. Dronskowski, *Z. Naturforsch. B* **1995**, 50, 1245–1251.
- [16] X. Liu, A. Decker, D. Schmitz, R. Dronskowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 103–105.
- [17] X. Liu, P. Müller, P. Kroll, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4259–4265.
- [18] M. Launay, R. Dronskowski, *Z. Naturforsch. B* **2005**, 60, 437–448.
- [19] X. Liu, M. Krott, P. Müller, C. Hu, H. Lueken, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 3001–3003.
- [20] X. Liu, M. A. Wanke, H. Lueken, R. Dronskowski, *Z. Naturforsch. B* **2005**, 60, 593–596.
- [21] M. Krott, X. Liu, B. P. T. Fokwa, M. Speldrich, H. Lueken, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 2204–2207.
- [22] X. Tang, H. Xiang, X. Liu, M. Speldrich, R. Dronskowski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 4738–4742; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 4846–4850.
- [23] X. Liu, L. Stork, M. Speldrich, H. Lueken, R. Dronskowski, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 1558–1561.
- [24] T. D. Boyko, R. J. Green, R. Dronskowski, A. Moewes, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 12754–12761.
- [25] X. Liu, R. Dronskowski, R. Glaum, A. L. Tchougréeff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 343–348.
- [26] M. Krott, A. Houben, P. Müller, W. Schweika, R. Dronskowski, *Phys. Rev. B* **2009**, 80, 024117.
- [27] A. Zorko, P. Jeglič, A. Potočnik, D. Arčon, A. Balčytis, Z. Jagličić, X. Liu, A. L. Tchougréeff, R. Dronskowski, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, 107, 047208.
- [28] P. Jacobs, A. Houben, A. L. Tchougréeff, R. Dronskowski, *J. Chem. Phys.* **2013**, 139, 224707.
- [29] M. Herlitschke, A. L. Tchougréeff, A. V. Soudackov, B. Klobes, L. Stork, R. Dronskowski, R. P. Hermann, *New J. Chem.* **2014**, 38, 4670–4677.
- [30] D. Ressnig, G. Clavel, N. Scharnagl, M. Antonietti, *Part. Part. Syst. Character.* **2014**, 31, 557–560.
- [31] D. Ressnig, M. Shalom, J. Patscheider, R. Moré, F. Evangelisti, M. Antonietti, G. R. Patzke, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 5072–5082.
- [32] B. Milke, C. Wall, S. Metzke, G. Clavel, M. Fichtner, C. Gior-dano, *J. Nanopart. Res.* **2014**, 16, 1–8.
- [33] M. V. Reddy, G. V. Subba Rao, B. V. R. Chowdari, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 5364–5457.
- [34] S. Laruelle, S. Grugeon, P. Poizot, M. Dollé, L. Dupont, J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 148, A627–A634.
- [35] R. Dedryvère, S. Laruelle, S. Grugeon, P. Poizot, D. Gonbeau, J.-M. Tarascon, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 1056–1061.
- [36] S. Grugeon, S. Laruelle, R. Herrera-Urbina, L. Dupont, P. Poizot, J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148, A285–A292.
- [37] A. Ponrouch, M. R. Palacín, *Electrochem. Commun.* **2015**, 54, 51–54.
- [38] L. Bodenes, A. Darwiche, L. Monconduit, H. Martinez, *J. Power Sources* **2015**, 273, 14–24.
- [39] S. Petnikota, S. K. Marka, A. Banerjee, M. V. Reddy, V. V. S. S. Srikanth, B. V. R. Chowdari, *J. Power Sources* **2015**, 293, 253–263.
- [40] A. Darwiche, C. Marino, M. T. Sougrati, B. Fraisse, L. Stievano, L. Monconduit, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 20805–20811.
- [41] A. Eguía-Barrio, E. Castillo-Martínez, X. Liu, R. Dronskowski, M. Armand, T. Rojo, *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 1608–1611.
- [42] L. Baggetto, H.-Y. Hah, C. E. Johnson, C. A. Bridges, J. A. Johnson, G. M. Veith, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 9538–9545.
- [43] J. Tirado, P. Lavela, C. Pérez Vicente, B. León, C. Vidal-Abarca, *Hyperfine Interact.* **2012**, 207, 53–59.
- [44] J. M. O'Reilly, R. A. Mosher, *Carbon* **1983**, 21, 47–51.
- [45] Z. Tang, H. Kang, Q. Wei, B. Guo, L. Zhang, D. Jia, *Carbon* **2013**, 64, 487–498.
- [46] J. Wang, P. Somasundaran, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 291, 75–83.
- [47] J.-T. Li, S.-R. Chen, X.-Y. Fan, L. Huang, S.-G. Sun, *Langmuir* **2007**, 23, 13174–13180.
- [48] A. L. Michan, M. Leskes, C. P. Grey, *Chem. Mater.* **2016**, 28, 385–398.
- [49] C. K. Chan, R. Ruffo, S. S. Hong, Y. Cui, *J. Power Sources* **2009**, 189, 1132–1140.
- [50] C. Liu, H. Huang, G. Cao, F. Xue, R. A. Paredes Camacho, X. Dong, *Electrochim. Acta* **2014**, 144, 376–382.
- [51] M. T. Sougrati, A. Darwiche, L. Monconduit, L. Stievano, R. P. Hermann, A. Mahmoud, M. Herlitschke, R. Dronskowski, X. Liu, *Metal Carbodiimides and Metal Cyanamides as New Active Electrode Materials*, EP15305888(, **2015**), als Europäisches Patent eingereicht.

Eingegangen am 5. Januar 2016
Online veröffentlicht am 16. März 2016