

Hochtemperatur-Einwurf-Lösungskalorimetrie von Oxid-Keramiken

H.J. Seifert, A. Reif, M. Lepple, P. Gotcu-Freis, D.M. Cupid, Karlsruher Institut für Technology (KIT), Institut für Angewandte Materialien – Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP), Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen

Die Hochtemperatur-Einwurf-Lösungskalorimetrie wurde eingesetzt, um Bildungsenthalpien von $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ mit Schichtstruktur sowie Spinell-Phasen des Typs $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ zu ermitteln. Diese Keramiken werden in Lithium-Ionen-Batterien als Kathodenmaterial verwendet. Das Tian-Calvet-Kalorimeter (AlexSys-1000, Setaram) wurde in einem Labor betrieben, das die genaue Einstellung definierter und konstanter Umgebungsbedingungen erlaubt. Das Kalorimeter wurde kalibriert indem Saphir-Kügelchen (1,5mm Durchmesser, 7mg Masse) von Raumtemperatur in leere Platin-Tiegel bei einer Temperatur von 701°C eingeworfen wurden. Als Lösungsmittel wurde Natrium-Molybdat ($3\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{MoO}_3$) bei einer Temperatur von 701°C verwendet. Für die Messungen der Lösungsenthalpien wurden kommerzielle und selbst hergestellte Materialien von unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung eingesetzt. Argon wurde als Schutzgas verwendet und während der Messungen zusätzlich durch die Molybdat-Schmelzen geleitet. Die Proben (4-6 mg Masse) wurden im Abstand von ca. 2 Stunden eingeworfen, um für jede Messung eine definierte Basislinie zu gewährleisten. Es wurden Reaktionsgleichungen und thermodynamische Kreisprozesse aufgestellt, um aus den gemessenen Lösungsenthalpien sowie Daten der Literatur die Bildungsenthalpien in Abhängigkeit von den chemischen Zusammensetzungen zu berechnen. Die Bildungsenthalpien wurden bezüglich der aufbauenden chemischen Elemente sowie der Binäroxide ausgewertet und diskutiert. Im Falle der Spinell-Phasen wurde ein Zusammenhang der Messwerte mit dem „mittleren Oxidationsgrad“ von Mangan festgestellt. Im Vortrag wird auch eine Fehlerbetrachtung der Ergebnisse vorgestellt.