

Untersuchung der Delithiierung und Lithiierung von LiFePO_4 bzw. FePO_4 mittels isothermer Titrationskalorimetrie

Christian Thomas, Regina Hüttel, Jürgen Seidel, Klaus Bohmhammel, Florian Mertens

Institut für Physikalische Chemie, TU Bergakademie Freiberg, Leipziger Str. 29, 09599
Freiberg

Seit der Entdeckung der reversiblen Deinterkalation von Lithiumionen aus Lithium-eisenphosphat (LFP) durch Padhi et al. [1] gilt dieser Stoff als ein potentieller Kandidat für die Anwendung als Kathodenmaterial in Lithiumionenakkumulatoren. Die Phasenumwandlung während der Delithiierung und Lithiierung ist sehr komplex und bis heute noch nicht endgültig verstanden. Bei Raumtemperatur existiert eine endliche Löslichkeit von LiFePO_4 in FePO_4 und umgekehrt, wodurch lithiumreiche α -Phasen ($\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$) und lithiumarme β -Phasen (Li_xFePO_4) ausgebildet werden [3]. Die Breite der Mischungslücke ist dabei nicht nur eine Funktion der Temperatur [4], sondern wird auch maßgeblich von der Partikelgröße [5] beeinflusst. Schnelle Lade- und Entladezyklen führen zur Bildung metastabiler Festkörperlösungen, die mittels *in operando* Röntgenbeugung nachgewiesen werden konnten [6,7].

Ziel unserer Arbeit ist die Quantifizierung der Enthalpieänderung bei der Elektrodenreaktion von LiFePO_4 zu FePO_4 . Zu diesem Zweck wird die isotherme Titrationskalorimetrie (ITC) verwendet. Sie bietet im Vergleich zu herkömmlichen Untersuchungen an elektrochemischen Zellen unter anderem den Vorteil einer schnelleren Reaktionskinetik. Die chemische Ersatzreaktion wird mit Cer(IV)-ammoniumnitrat (Delithiierung) und Lithiumiodid (Lithiierung) in Acetonitril durchgeführt. Die anhand dieser Reaktionen gewonnenen Daten werden durch thermodynamische Berechnungen unterstützt. Zur Simulation der Mischungslücke verwenden wir einen Redlich-Kister-Ansatz und erweitern die Modellierung auf verschiedene Partikelgrößenverteilungen.

Die ITC stellt eine quantitative Methode dar, um die Breite der Mischungslücke für unterschiedliche Partikelgrößenverteilungen zu bestimmen. Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Delithiierung/Lithiierung in drei Teilschritte unterteilen lässt: (i) alle Partikel bestehen aus einer homogenen Festkörperlösungsphase, (ii) in der Mischungslücke bestehen alle Partikel entweder aus α - oder β -Phase, (iii) Kristallite beider Zustände (i) und (ii) sind vorhanden.

[1] Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B., *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1188.

[3] Yamada, A.; Koizumi, H.; Nishimura, S.-I. et al., *Nat. Mater.*, **2006**, *5*, 357.

[4] Dodd, J. L.; Yazami, R.; Fultz, B., *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9*, A151.

[5] Kobayashi, G.; Nishimura, S.-I.; Park, M.-S. et al., *Adv. Func. Mater.* **2009**, *19*, 395.

[6] Wang, X.-J.; Jaye, C.; Nam, K.-W. et al., *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 11406.

[7] Orisaka, Y.; Maeda, T.; Koyama, Y. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5497.