

Wärmekapazitätsmessungen an Lithiumsiliciden im Temperaturbereich 2 - 873 K

D. Thomas¹, D. Gruner², M. Abdel-Hafiez², M. Zeilinger³, R. Hüttl¹, J. Seidel¹ und F. Mertens¹

¹ TU Bergakademie Freiberg, Institut für Physikalische Chemie, Leipziger Str. 29, 09596
Freiberg

² Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden, Helmholtzstraße 20
01069 Dresden

³ Technische Universität München, Department Chemie, Lichtenbergstraße 4, 85747
Garching bei München

Keywords: Lithiumsilicide; Wärmekapazität; Entropie; PPMS; Micro DSC II; Sensys DSC

Wiederaufladbare Batterien, speziell Lithium-Ionen-Batterien (LIBs), stehen aufgrund der stetig steigenden Nachfrage nach leistungsfähigeren Energiequellen für verschiedenste transportable elektronische Geräte bzw. elektrisch betriebene Fahrzeuge im Fokus von Forschung und Industrie. Lithiumreiche intermetallische Verbindungen, wie beispielsweise die Lithiumsilicide, stellen vielversprechende Anodenmaterialien dar, für deren grundlegendes Verständnis, insbesondere der Phasen- und elektrochemischen Gleichgewichte, verlässliche thermodynamische Daten von fundamentaler Bedeutung sind.

Die Synthese und thermodynamische Charakterisierung von stabilen Lithiumsilicidphasen ($\text{Li}_{22}\text{Si}_5/\text{Li}_{21}\text{Si}_5$, $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{16.42}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, Li_7Si_3 und $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$) sind Gegenstand dieses Beitrages und Teil eines Projektes im Rahmen des SPP1473 der DFG. Kalorimetrische Untersuchungen zur Bestimmung der Wärmekapazitäten im Temperaturbereich von 2 - 873 K bildeten einen Schwerpunkt, wobei Probenpräparation und -handling unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss hohe Anforderungen für die Erfassung der Wärmekapazitätsfunktionen stellten. Die Messungen im Tieftemperaturbereich von 2 - 300 K wurden am IFW Dresden mithilfe einer PPMS (Physical Property Measurement System) von Quantum Design durchgeführt. Diese gestatten die Berechnung weiterer thermodynamischer Kenngrößen wie der Standardentropie oder die Temperaturkoeffizienten der Elektronen- bzw. Gitterbeiträge zur Wärmekapazität.

Durch die Verwendung der Micro DSC II von SETARAM im Temperaturbereich von 283 - 353 K und der Sensys DSC von SETARAM im Temperaturbereich von 303 - 873 K (Cp-by-step Methode) konnten Wärmekapazitätsfunktionen mit hoher Genauigkeit über einen sehr breiten Temperaturbereich zusammengeführt und für verbesserte thermodynamische Berechnungen (z.B. CALPHAD) im System Li-Si bereitgestellt werden.