Anhang A

Verwendete Abkürzungen

EMD	elektrochemisch abgeschiedenes Mangandioxid (*engl.* **e**lectrochemically deposited **m**anganese **d**ioxide, β-MnO_2)
CMD	chemisch abgeschiedenes Mangandioxid (*engl.* **c**hemically deposited **m**anganese **d**ioxide β-MnO_2)
T	Temperatur
a(O)	Sauerstoffaktivität
p(O)	Sauerstoffpartialdruck
a(Li)	Lithiumaktivität
KGV	**K**orn**g**rößen**v**erteilung
PTFE	**P**oly**t**etra**f**luor**e**then
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie *engl.* **x**-ray **a**bsorption **s**pectroscopy
EXAFS	siehe XAS *engl.* **e**xtended **x**-ray **a**bsorption **f**ine **s**tructure
RDF	radiale Verteilungsfunktion *engl.* **r**adial **d**istribution **f**unction
SRO	kurzreichweitige Wechselwirkung *engl.* **s**hort **r**ange **o**rder
LRO	langreichweitige Wechselwirkung *engl.* **l**ong **r**ange **o**rder
XRD	Röntgenbeugungsuntersuchung *engl.* **x** - **r**ay **d**iffraction
PTB	**P**hysikalisch **T**echnische **B**undesanstalt
ccp	kubische dichteste Packung *engl.* **c**ubic **c**losed **p**acking
DESY	**D**eutsches **E**lektronen **Sy**nchrotron

HASYLAB	**Ha**mburger **Sy**nchrotron Strahlungs**lab**or
BNL	**B**rookhaven **N**ational **L**aboratory
NSLS	**N**ational **S**ynchrotron **L**ight **S**ource
LFF	**l**ong **f**ine **f**ocus
ccc	Heliumkryostat mit geschlossenen Kreislauf
	engl. **c**losed **c**ycle (Helium) **c**ryostat
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
DTA/TG	Thermische Analyse
	Differentielle **T**hermoan**a**nalyse / **T**hermo**g**ravimetrie
OED	**o**rts**e**mpfindlicher **D**etektor
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
	engl. **h**ighest **o**ccupied **m**olecular **o**rbital
ASW	sich vergrößernde Kugelwelle
	engl. **a**ugmented **s**pherical **w**ave
ASA	Kugelnäherung
	engl. **a**tomic **s**phere **a**pproximation

Anhang B

Mathematischer Anhang

(a) Modell II ist mathematisch äquivalent zu Modell III

$$\mathrm{Li}^{1+}_{1+x}\mathrm{Mn}^{\alpha+}_{2}\mathrm{O}^{2-}_{4} \equiv \mathrm{Li}^{1+}_{1+y}\mathrm{Mn}^{\alpha+}_{2-y}\mathrm{O}^{2-}_{4-2y} \qquad \text{mit} \qquad \delta = 2 - y \tag{B.1}$$

denn Modell II = Modell III läßt sich wie folgt formulieren:

$$\begin{aligned}\mathrm{Li}^{1+}_{1+x}\mathrm{Mn}^{\alpha+}_{2}\mathrm{O}^{2-}_{4} =& \frac{3+x}{3} \cdot \left(\mathrm{Li}^{1+x}_{\frac{3(1+x)}{3+x}}\mathrm{Mn}^{\alpha+}_{\frac{3\cdot 2}{3+x}}\mathrm{O}^{2-}_{4\frac{3}{3+x}}\right) \\ =& \frac{3+x}{3} \cdot \left(\mathrm{Li}^{1+}_{1+x}\mathrm{Mn}^{\alpha+}_{2-y}\mathrm{O}^{2-}_{4-\delta}\right)\end{aligned}$$

$$1 + y = \frac{3 \cdot (1+x)}{3+x} \quad \rightsquigarrow \quad x = \frac{3y}{2-y}$$

und

$$\frac{4}{1+\frac{x}{3}} = \frac{4}{1+\frac{4}{2-y}} = \frac{4(2-y)}{2-y+y} = 4 - 2y$$

also ist

$$\mathrm{Li}^{1+}_{1+x}\mathrm{Mn}^{\alpha+}_{2}\mathrm{O}^{2-}_{4} \equiv \mathrm{Li}^{1+}_{1+y}\mathrm{Mn}^{\alpha+}_{2-y}\mathrm{O}^{2-}_{4-2y}$$

Als Lösung (siehe Gleichung B.1) ergibt sich ein Zusammenhang, der, mit Ausnahme eines Vorfaktors, nicht von Modell II zu unterscheiden ist.

(b) Regression mit Fehler Es sei eine Menge von N Wertepaaren $(x_i; y_i)$, die einer linearen Beziehung genügen, gegeben. Wenn die Unsicherheit der Werte x_i vernachlässigbar ist, und alle y_i eine Unsicherheit von σ_i hätten, die um den Meßwert normalverteilt sind, so ist die Regressionsgerade $y = A + B \cdot x$ gegeben durch (entnommen aus: J. R. Taylor [74]):

$$A = \frac{\left(\sum w_i x_i^2\right)\left(\sum w_i y_i\right) - \left(\sum w_i x_i\right)\left(\sum w_i x_i y_i\right)}{\Delta}$$

$$B = \frac{\left(\sum w_i\right)\left(\sum w_i x_i y_i\right) - \left(\sum w_i x_i\right)\left(\sum w_i y_i\right)}{\Delta}$$

Anhang C

Röntgenabsorptionsspektren

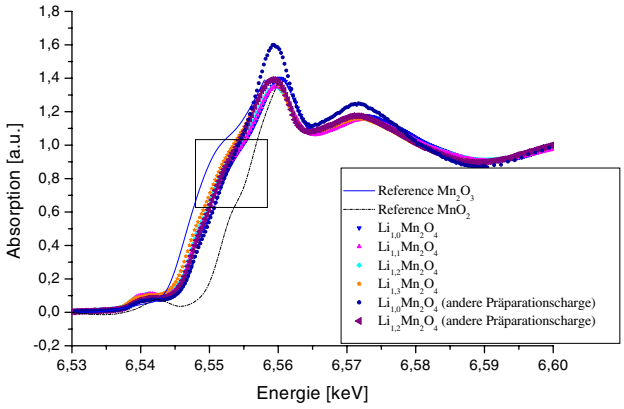

Abb. C.1: Verschiebung der Mn - Absorptionskante mit Veränderung des Lithiumgehalts an verschiedenen Proben.

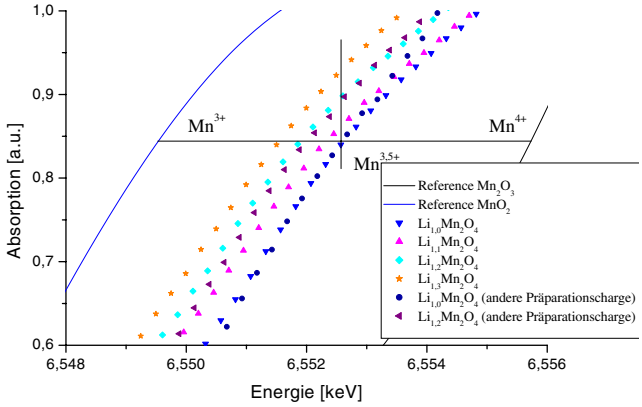

Abb. C.2: Detailansicht der Verschiebung der Mn - Absorptionskante aus Abb. 4.16.

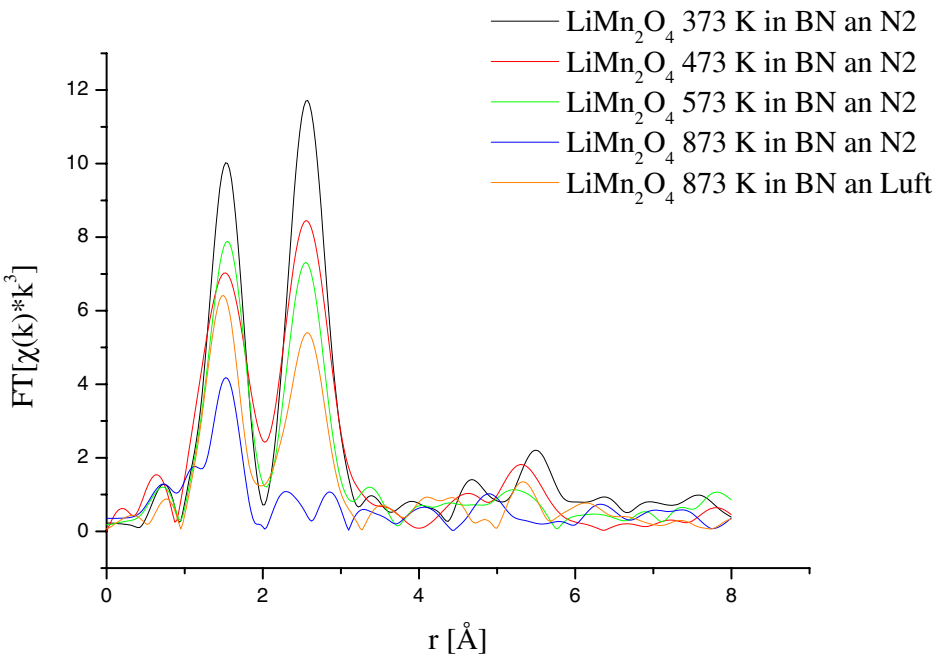

Abb. C.3: FT[χ(k)$*$k^3] der Spektren der Probe $LiMn_2O_4$, aufgenommen an der Mn K-Kante, an Luft und N_2 bei verschiedenen Temperaturen.

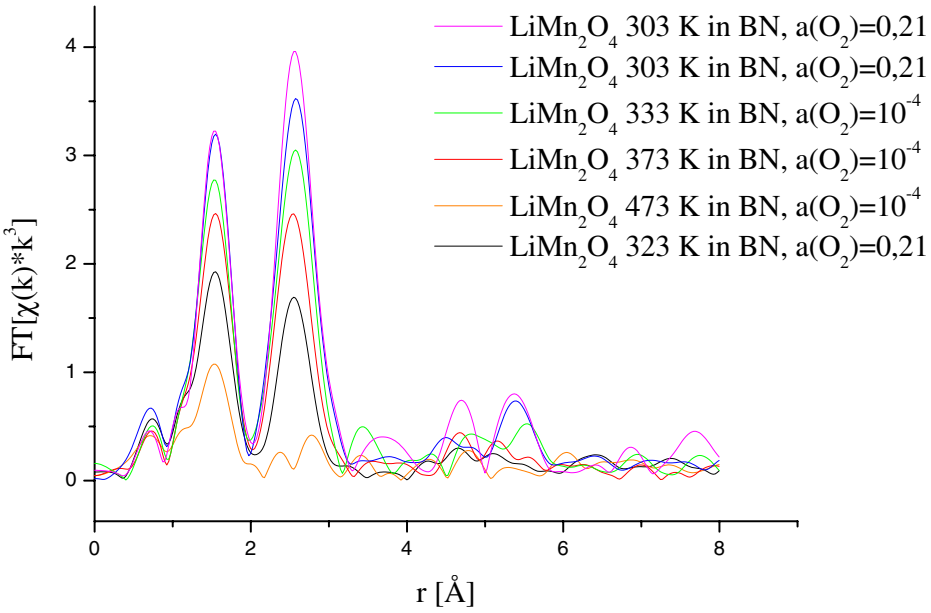

Abb. C.4: FT[χ(k)$*$k^3] der Spektren der Probe $Li_{1,2}Mn_2O_4$, gemessen an der Mn K-Kante, an Luft und N_2 bei verschiedenen Temperaturen.

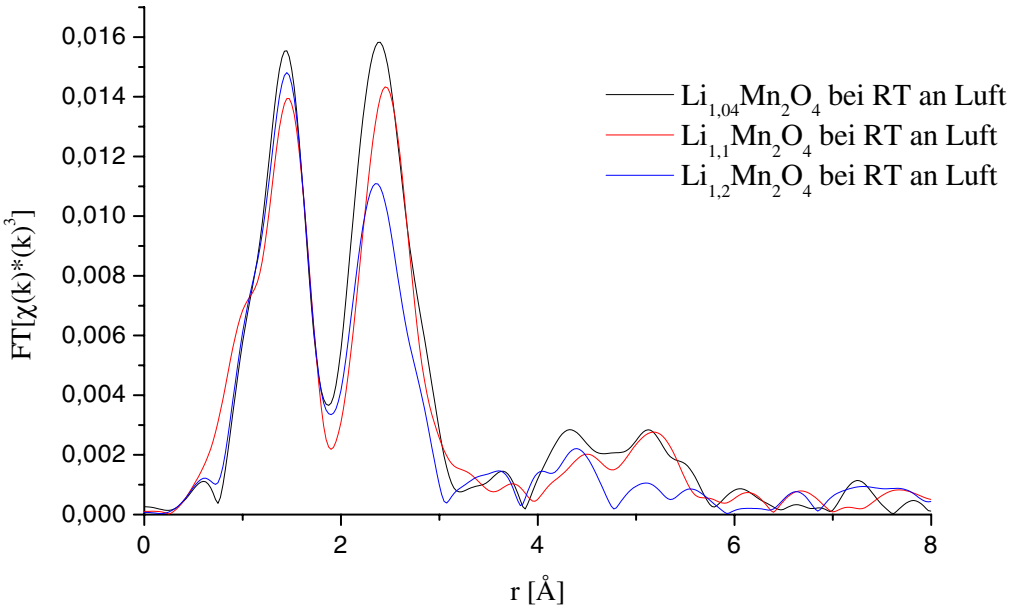

Abb. C.5: FT[χ(k)$*$k^3] von Spektren verschiedener selbst präparierter Proben an Luft bei RT, aufgenommen an der Mn K-Kante.

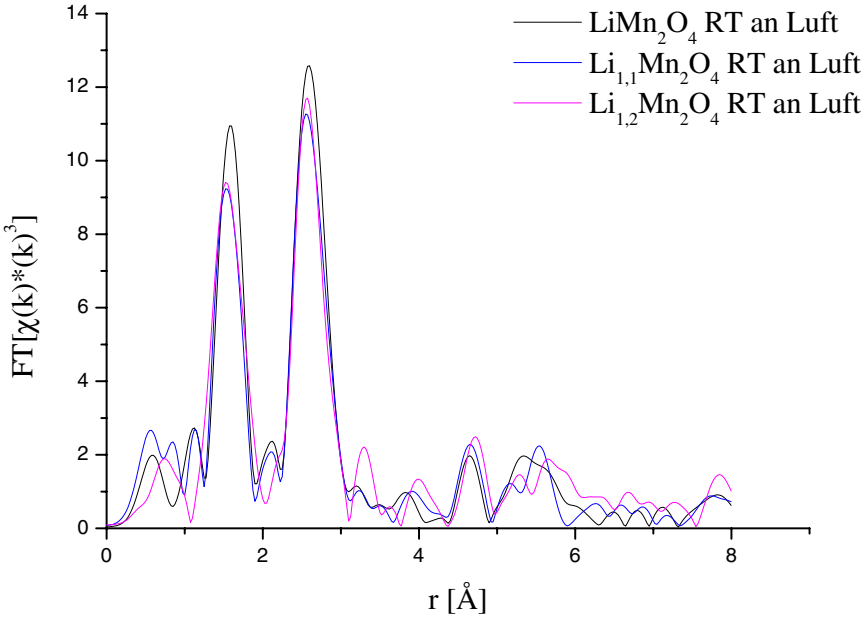

Abb. C.6: FT[χ(k)$*$k^3] von Spektren verschiedener nicht selbst präparierter Proben an Luft bei RT, aufgenommen an der Mn K-Kante.

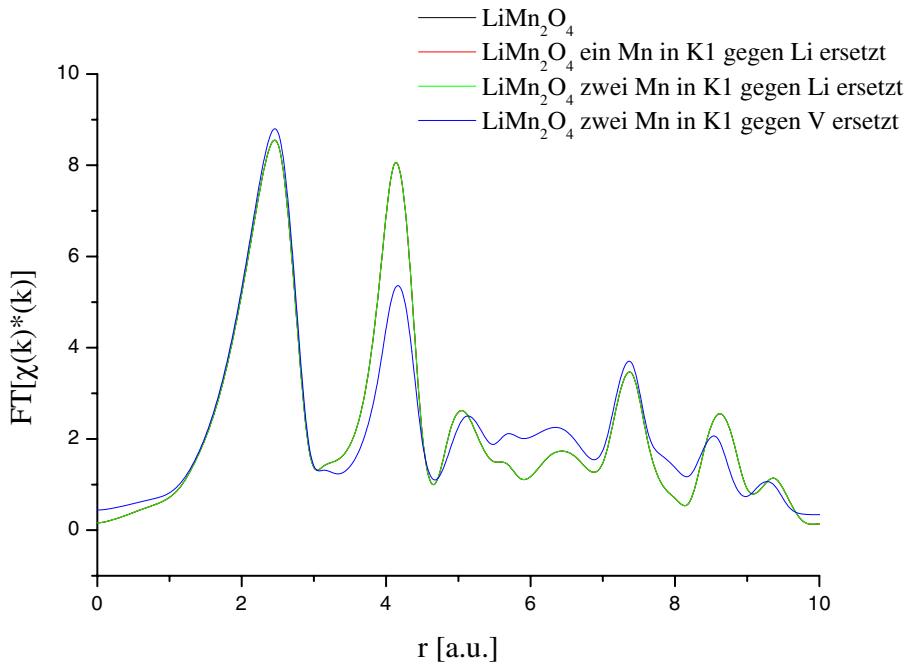

Abb. C.7: Simulation der FT[χ(k)$*$k] von Spektren der Mn K-Kanten von $LiMn_2O_4$, mit Veränderungen in der ersten Koordinationsschale bei RT.

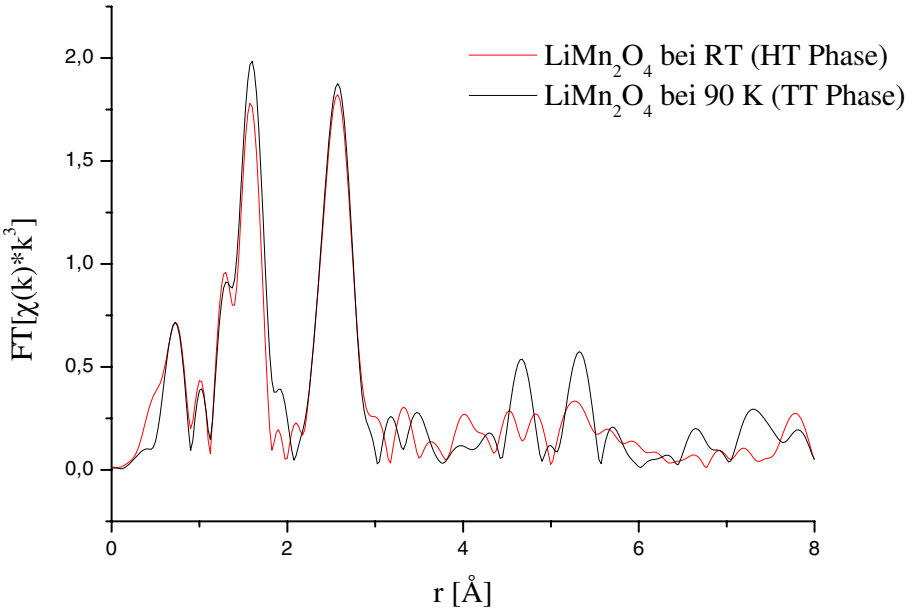

Abb. C.8: Vergleich der FT[χ(k)$*$k^3] von Spektren bei ca. 90 K und RT, aufgenommen an der Mn K-Kante.

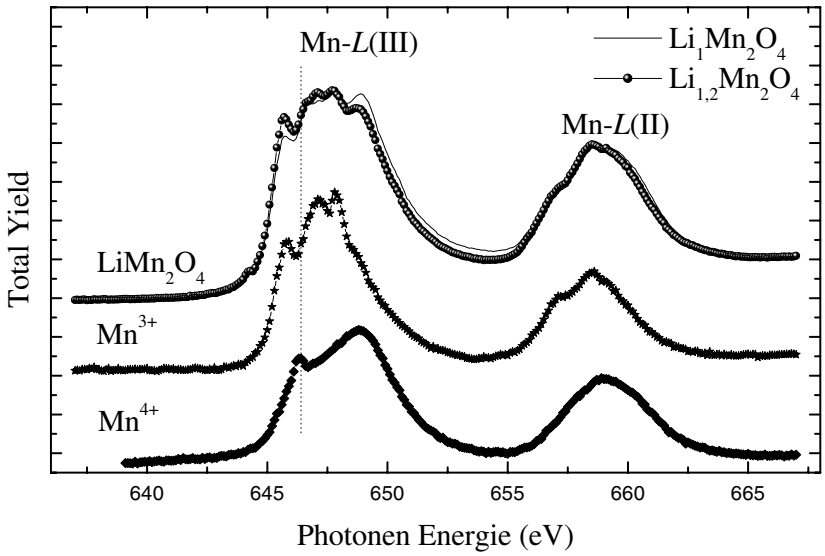

Abb. C.9: Vergleich von Mn L_{II} - L_{III} - Kanten bei RT an Luft.

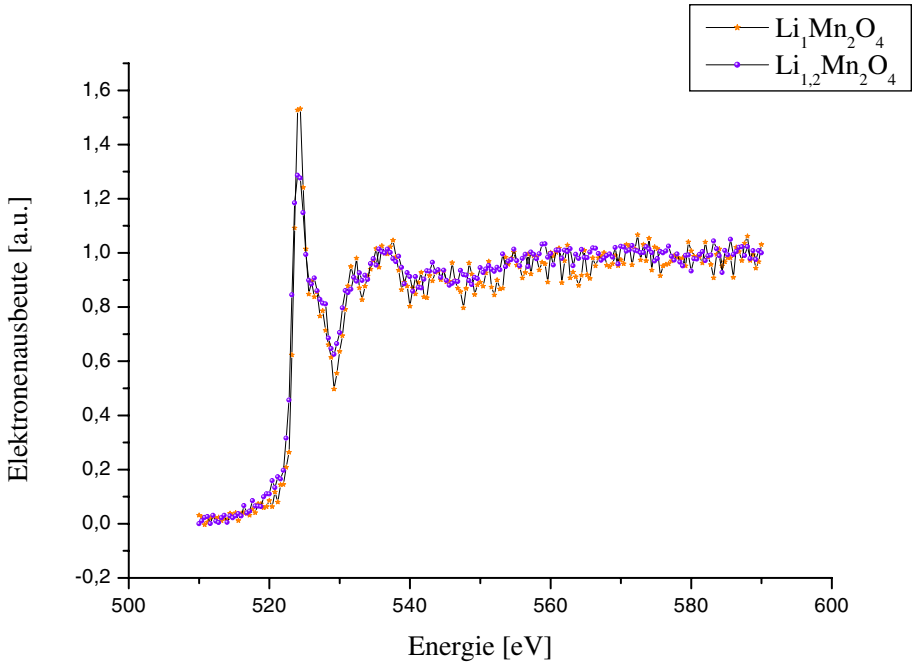

Abb. C.10: Vergleich der O K - Kante bei RT an Luft.

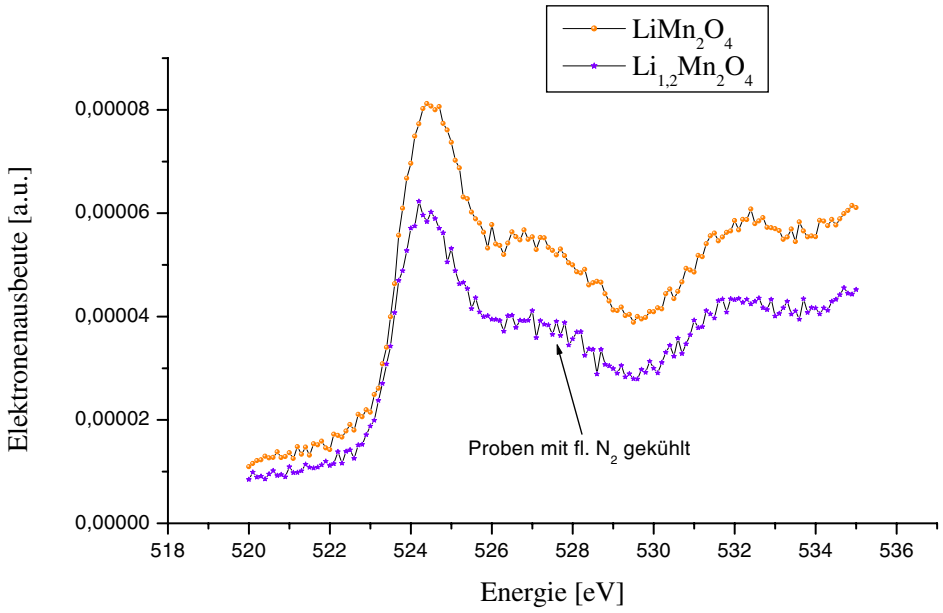

Abb. C.11: Vergleich der O K-Kante von $LiMn_2O_4$ bei ca. 80 K an Luft.

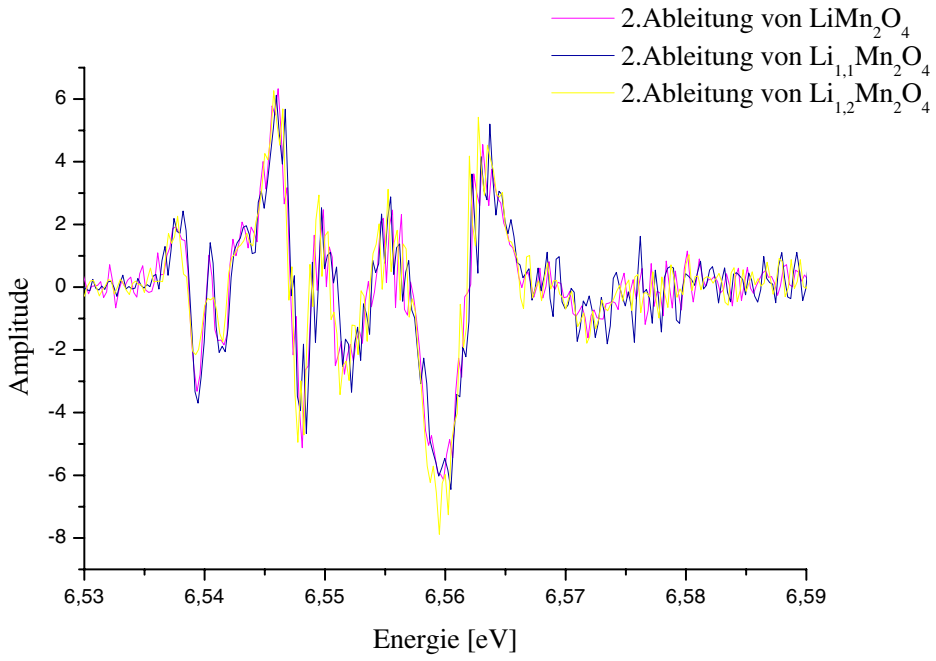

Abb. C.12: Vergleich der zweiten Ableitungen der Mn K-Kanten (Amplitudennormiert).

Anhang D

Diffraktogramme

D.1 Zersetzung und TG

Anmerkung: Die Diffraktogramme beginnen erst auf der folgenden Seite, um sie nicht unnötig aufgrund der Kapitelüberschrift verkleinern zu müssen.

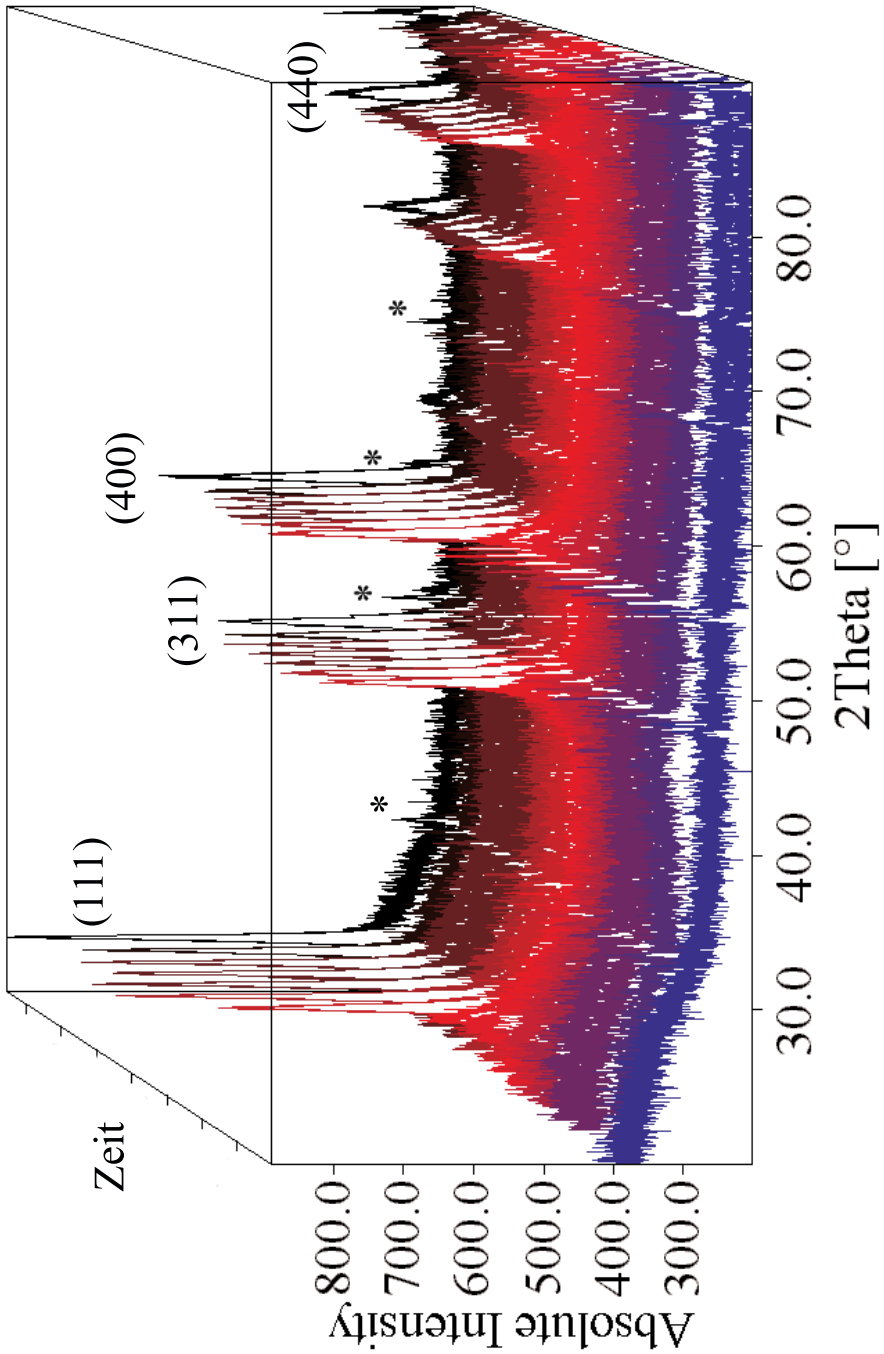

Abb. D.1: *In situ* Precursorzersetzung von $LiMn_2O_4$ unter Luftatmosphäre. Spinellreflexe sind mit Miller-Indices bezeichnet, Probenträgerreflexe (Korund) mit *.

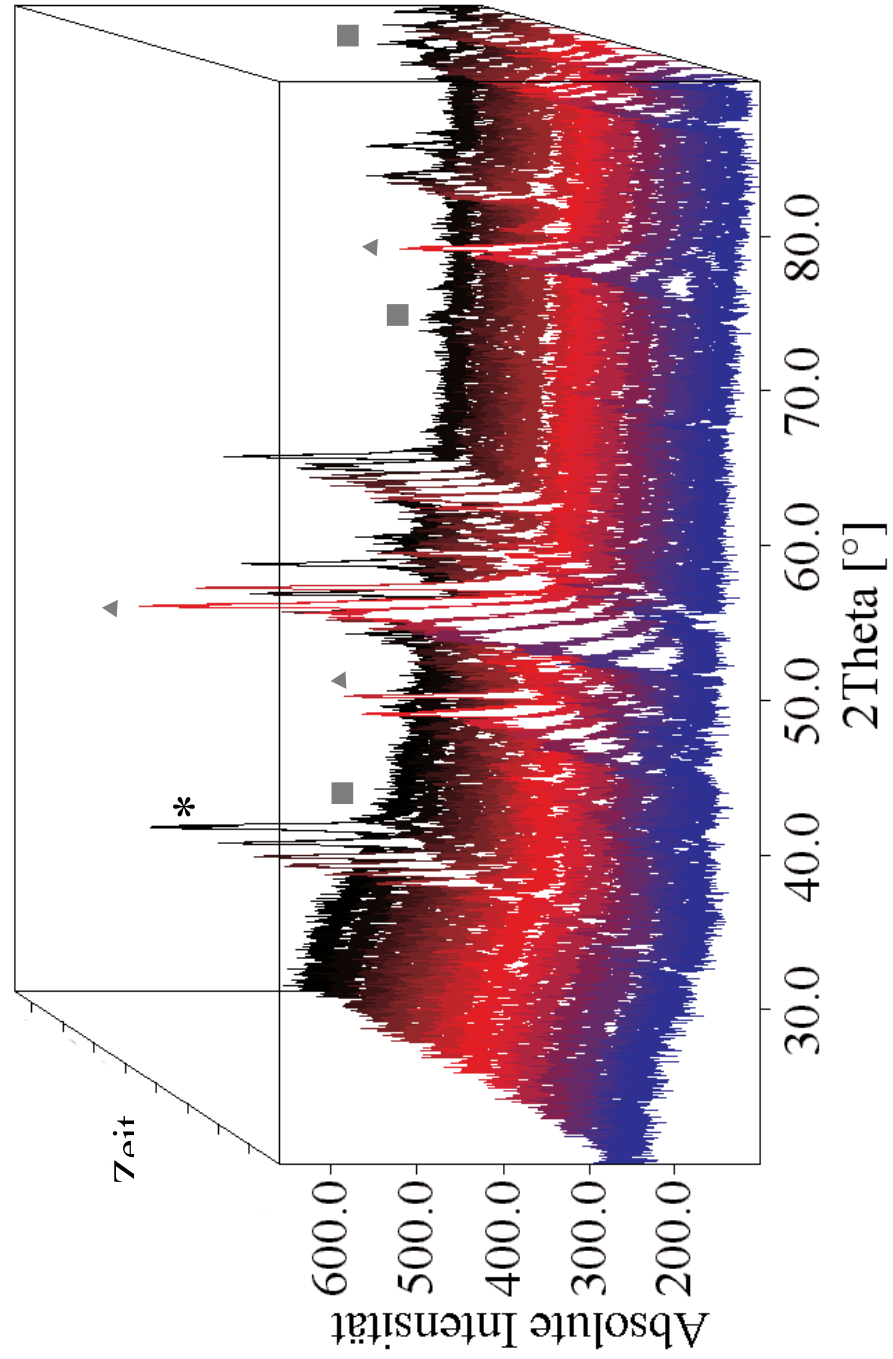

Abb. D.2: *In situ* Precursorzersetzung von $LiMn_2O_4$ $Li_{1,3}Mn_2O_4$ unter Luftatmosphäre. $*$ Spinellphase, $\triangle$ Korund (tief) $\square$ Korund aufgewölbt.

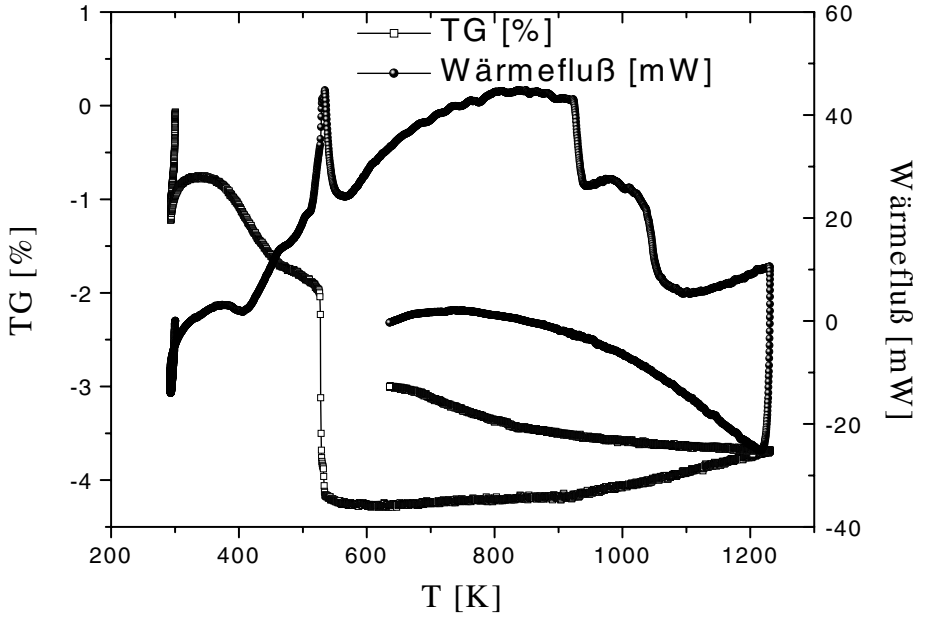

Abb. D.3: TG - Untersuchung an $LiMn_2O_4$.

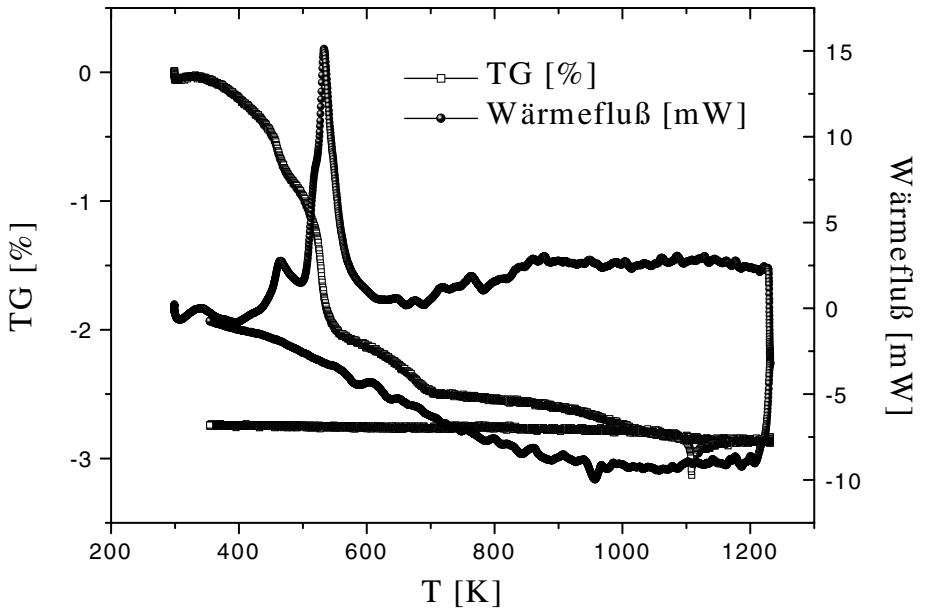

Abb. D.4: TG - Untersuchung an $Li_{1,3}Mn_2O_4$.

D.2 Phasenanalyse

Anmerkung: Die Diffraktogramme beginnen erst auf der folgenden Seite, um sie nicht aufgrund der Überschrift unnötig verkleinern zu müssen.

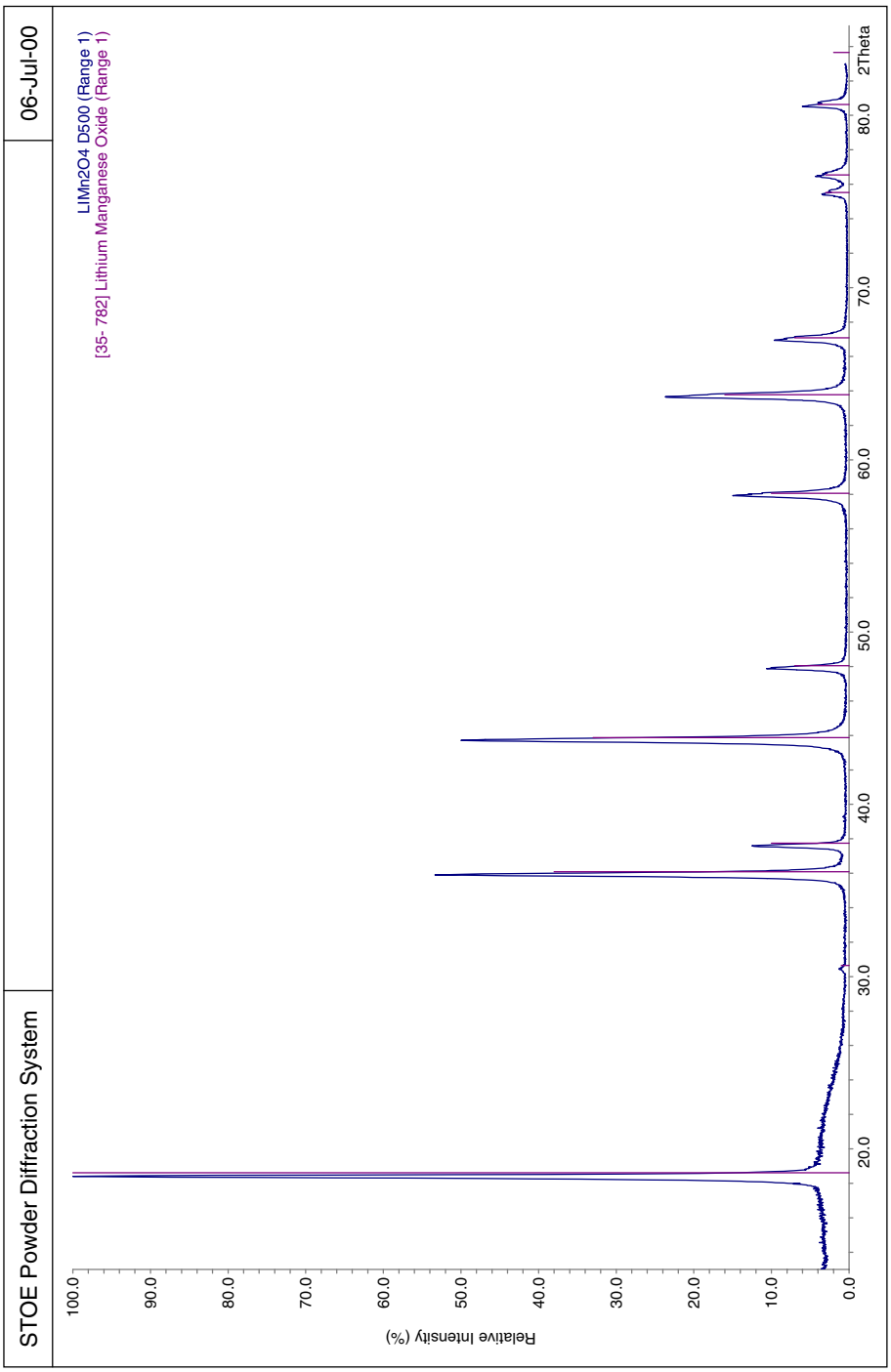

Abb. D.5: $LiMn_2O_4$ vermessen mit Cu - Strahlung auf einem Diffraktometer Siemens D500 in Bragg-Brentano-Geometrie.

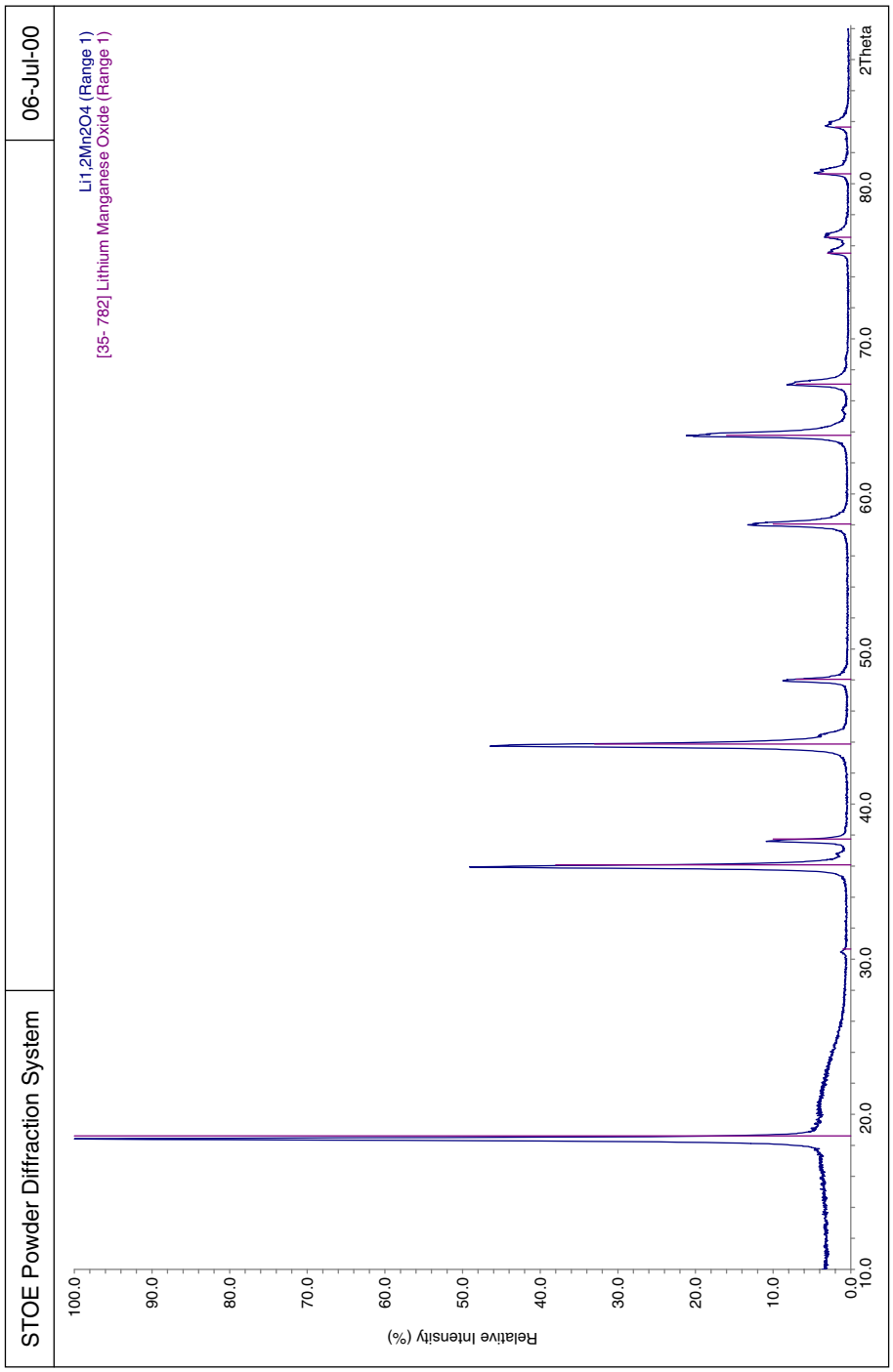

Abb. D.6: $Li_{1,2}Mn_2O_4$ vermessen mit Cu - Strahlung auf einem Diffraktometer Siemens D500 in Bragg-Brentano-Geometrie.

D.3 Meßplatz X3B1 (NSLS, Brookhaven)

Anmerkung: Die Diffraktogramme beginnen erst auf der folgenden Seite, um sie nicht aufgrund der Überschrift unnötig verkleinern zu müssen.

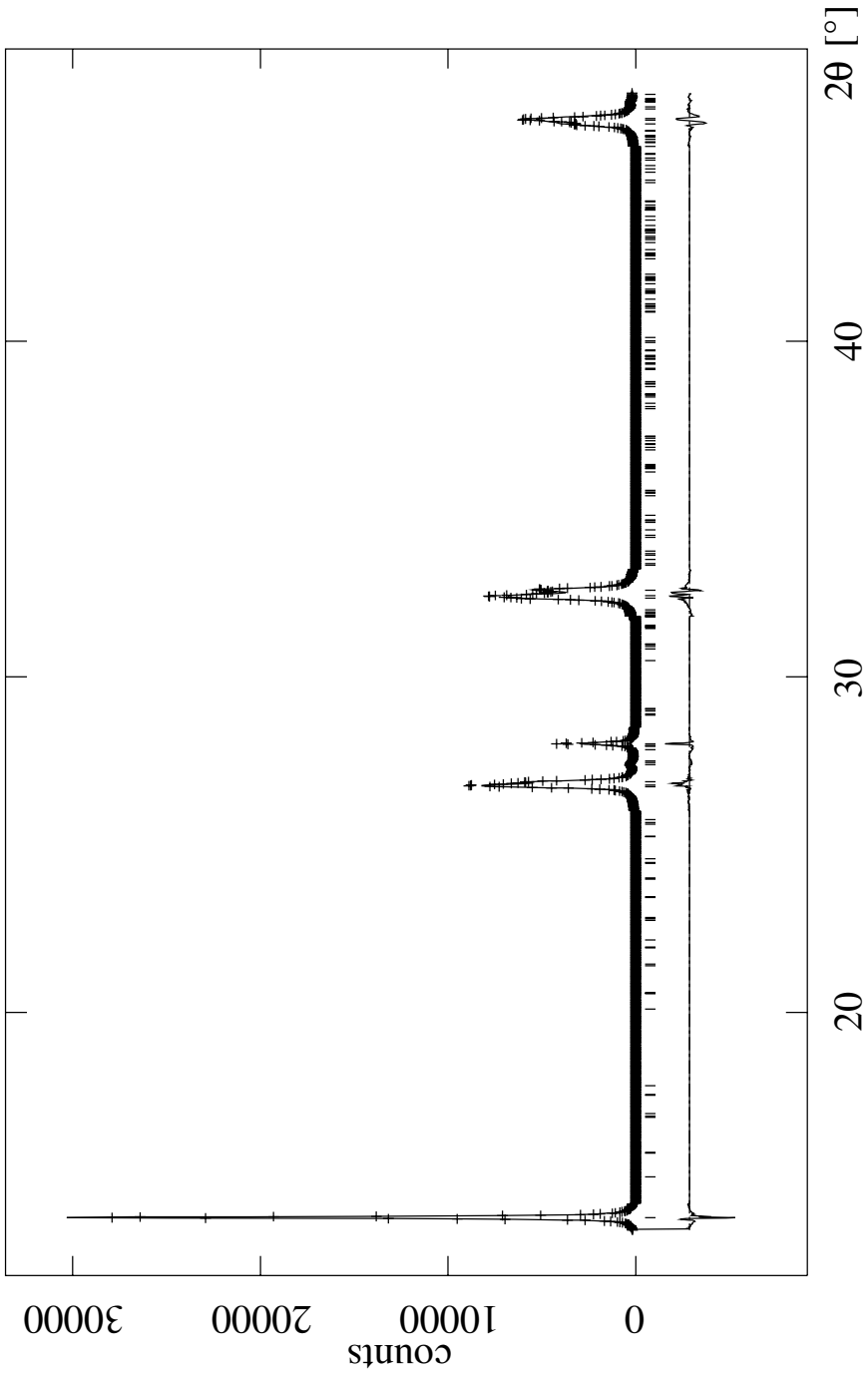

Abb. D.7: Diffraktogramm der Probe $LiMn_2O_4$ bei 31 K (Meßplatz X3B1, NSLS, Brookhaven).

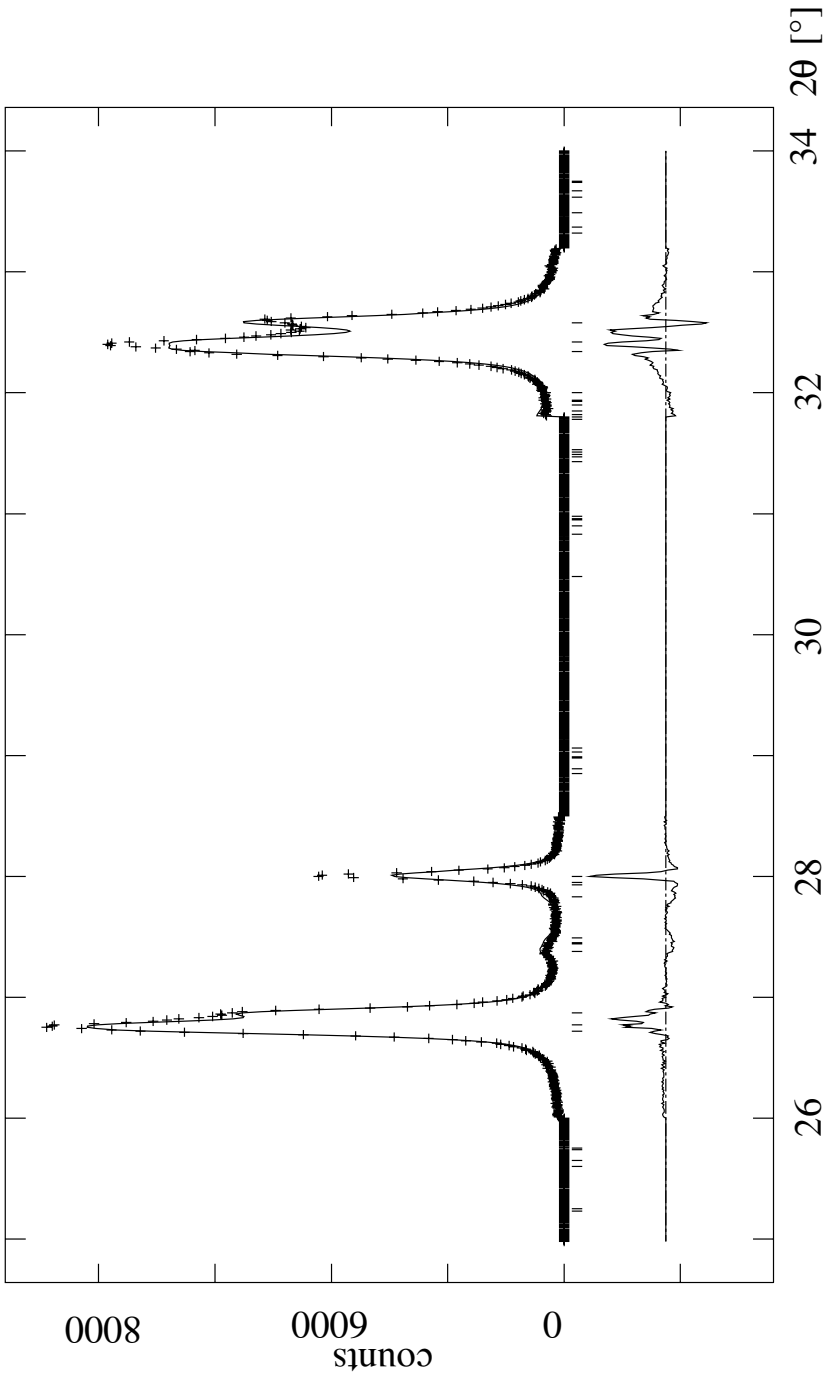

Abb. D.8: Diffraktogramm der Probe $LiMn_2O_4$ bei 31 K Detail(Meßplatz X3B1, NSLS, Brookhaven).

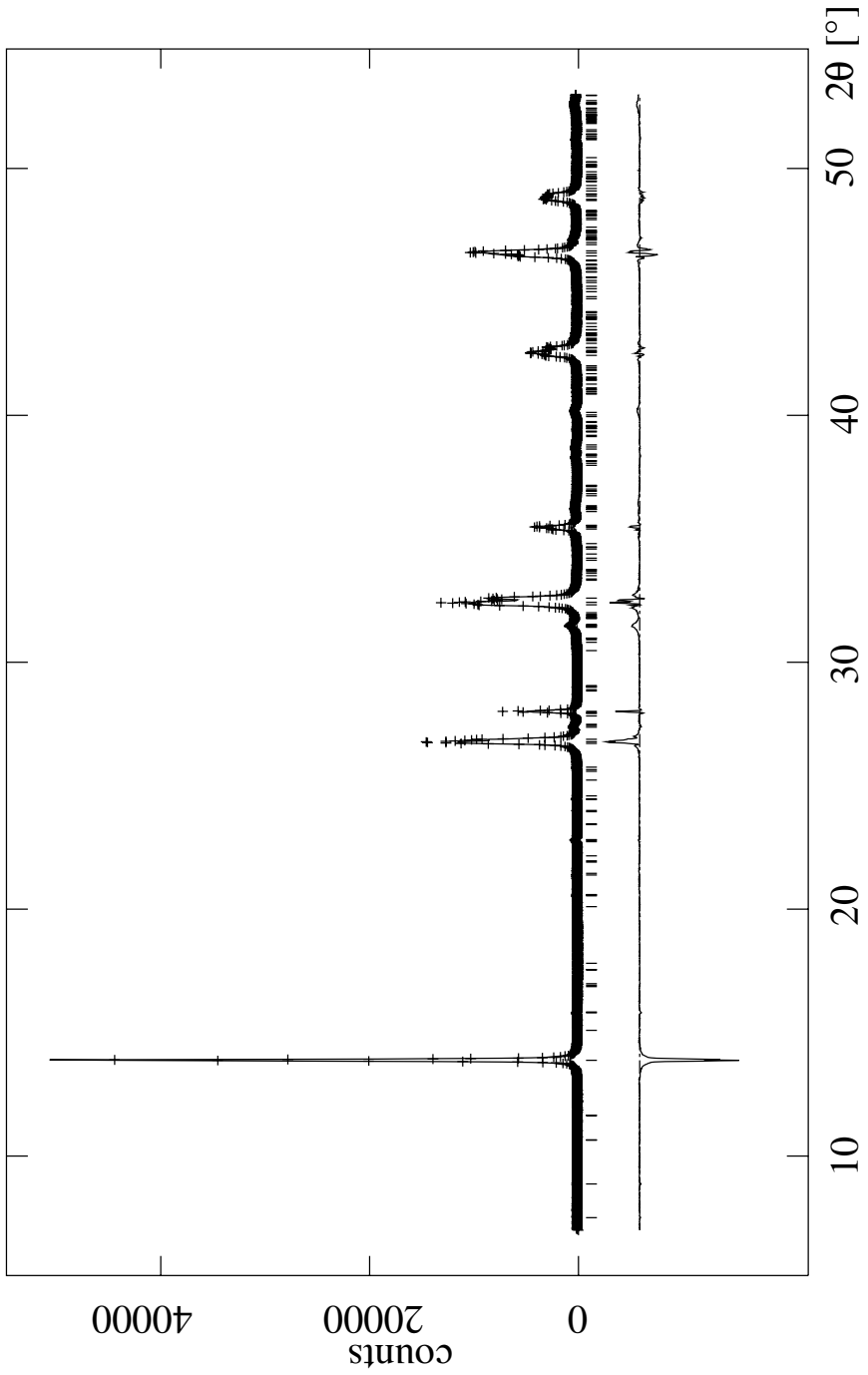

Abb. D.9: Diffraktogramm der Probe $LiMn_2O_4$ bei 70 K (Meßplatz X3B1, NSLS, Brookhaven).

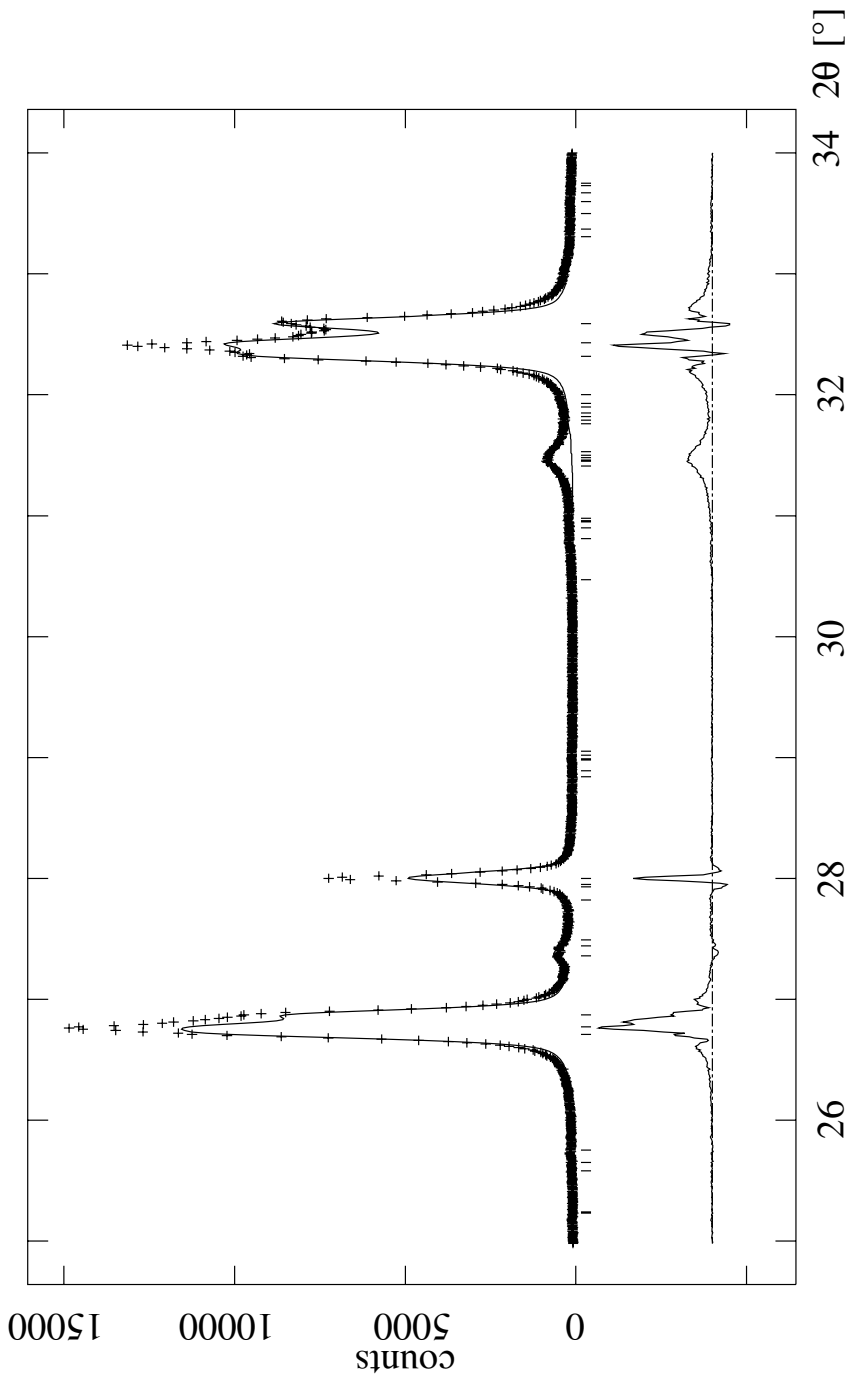

Abb. D.10: Diffraktogramm der Probe $LiMn_2O_4$ bei 70 K (Meßplatz X3B1, NSLS, Brookhaven).

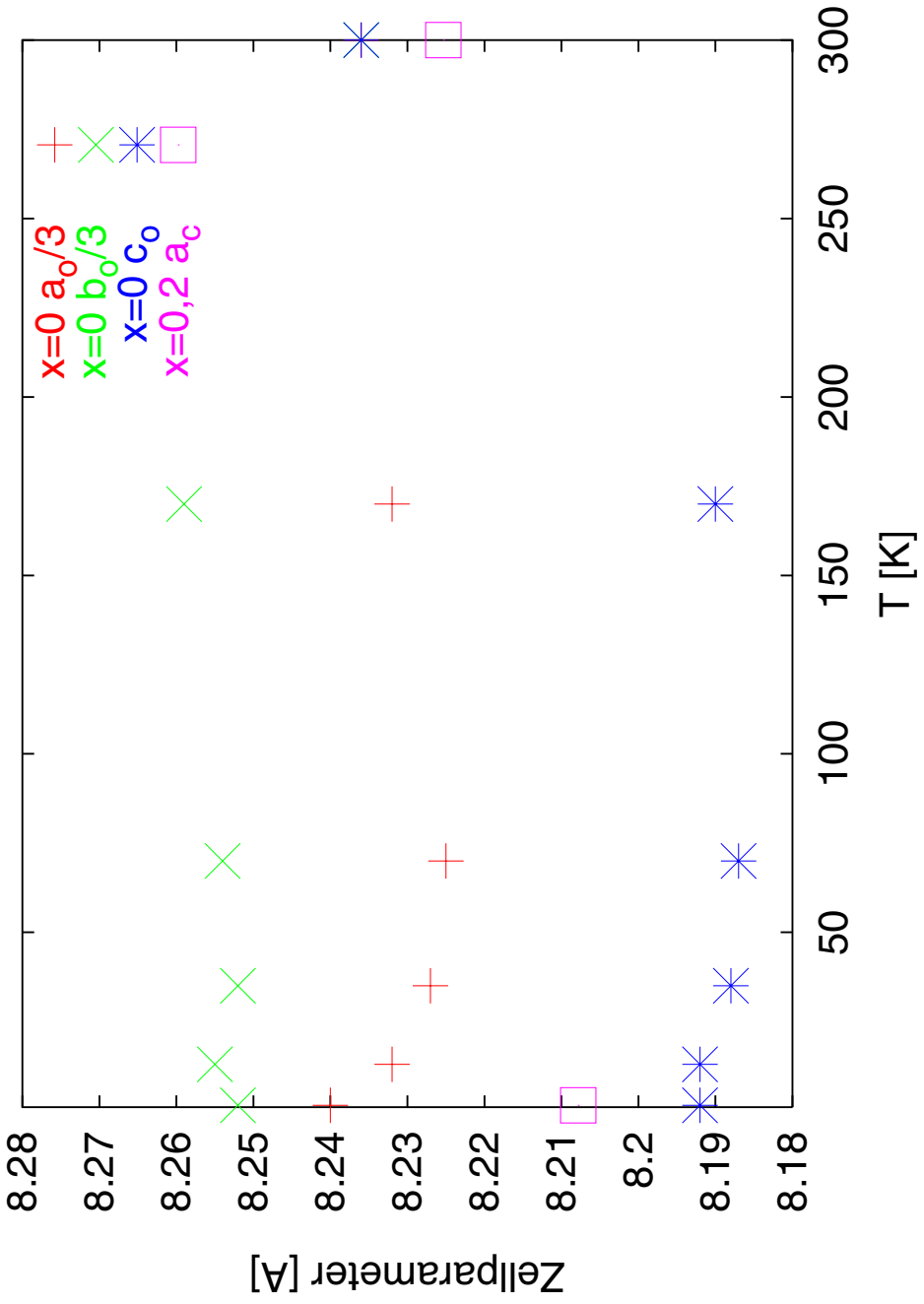

Abb. D.11: Temperaturabhängige Entwicklung der Gitterkonstanten von $LiMn_2O_4$ (Meßplatz X3B1, NSLS, Brookhaven).

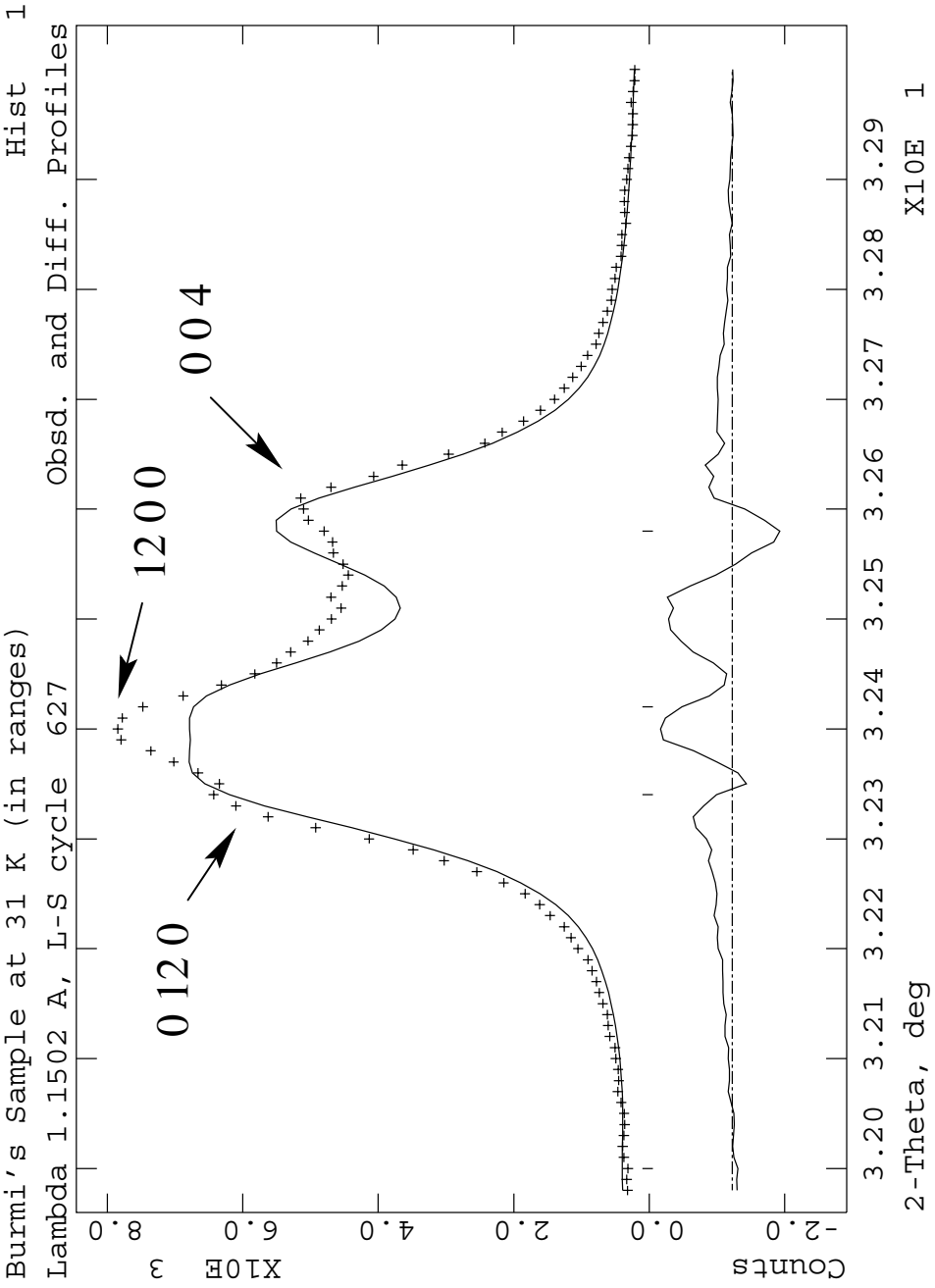

Abb. D.12: Ausschnittdiffraktogramm ($32° \leq (2\Theta) \leq 33°$, bei 31 K) von $LiMn_2O_4$ mit Beschriftung der Reflexe bzgl. der verdreifachten orthorhombischen Elementarzelle (Meßplatz X3B1).

D.4 Meßplatz B2 (HASYLAB, Hamburg)

Anmerkung: Die Diffraktogramme beginnen erst auf der folgenden Seite, um sie nicht aufgrund der Überschrift unnötig verkleinern zu müssen.

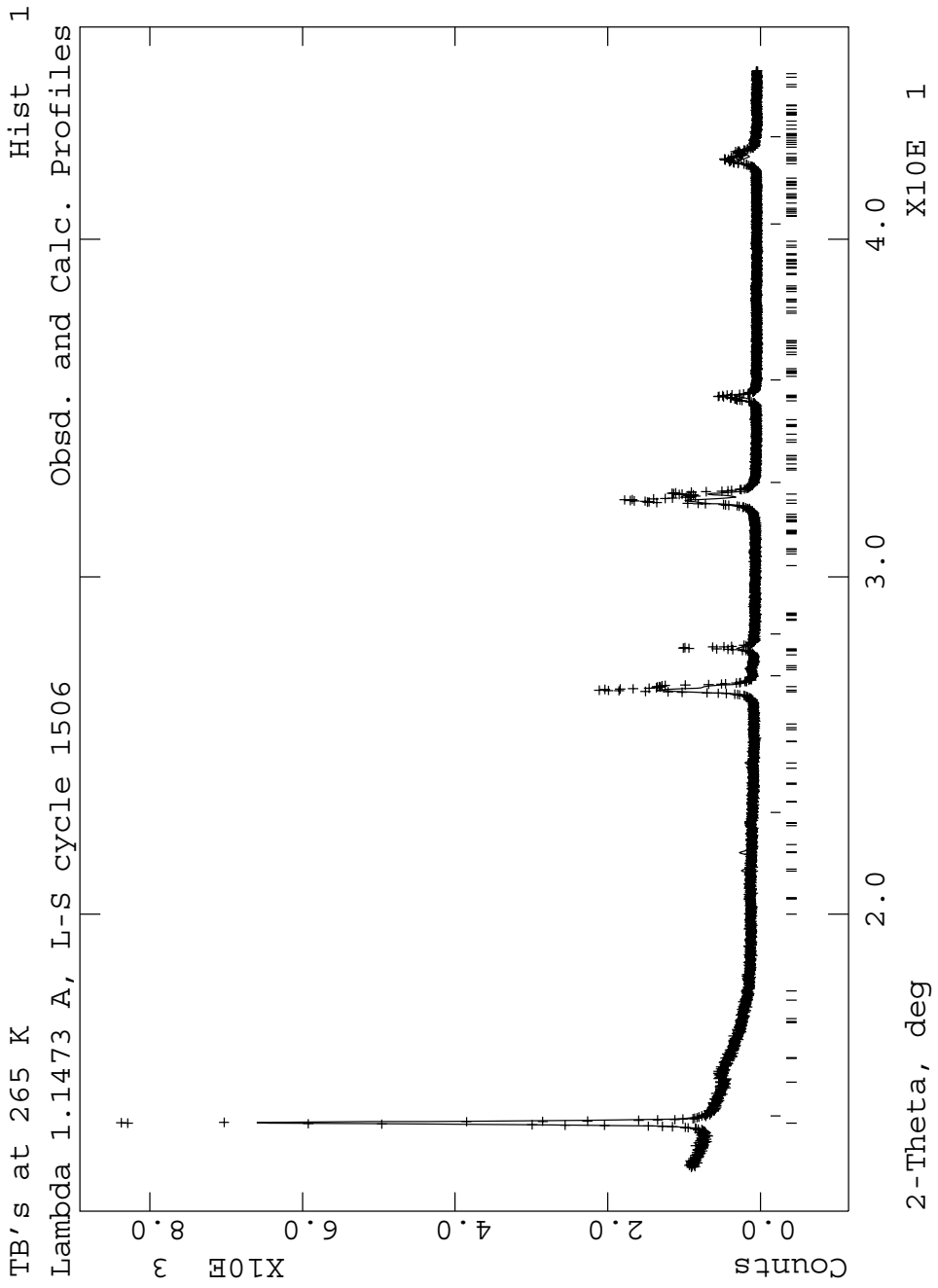

Abb. D.13: Diffraktogramm der Probe $LiMn_2O_4$ bei 15 K (Meßplatz B2, HASYLAB, Hamburg).

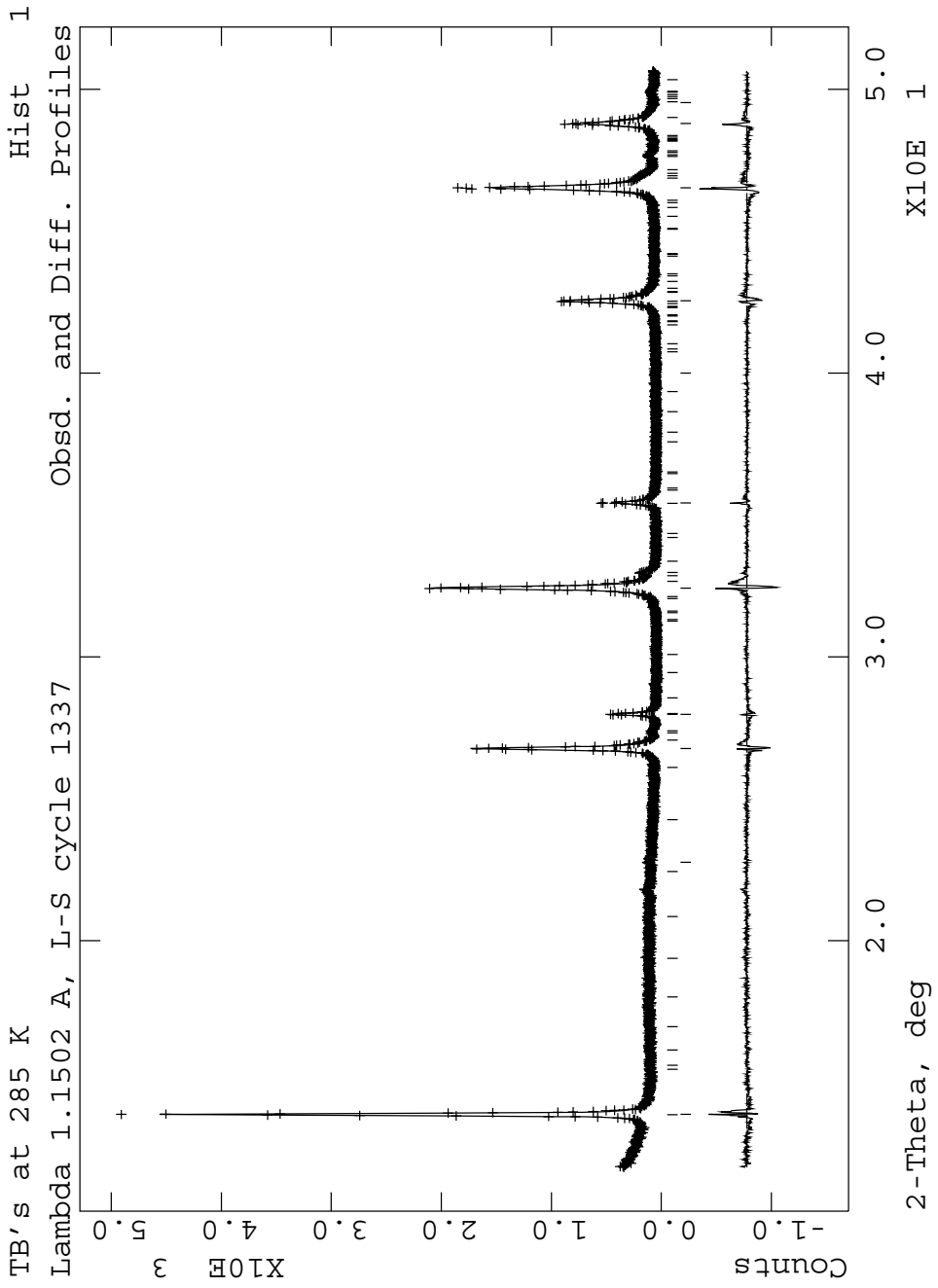

Abb. D.14: Diffraktogramm der Probe $Li_{1,2}Mn_2O_4$ bei 15 K (Meßplatz B2, HASYLAB, Hamburg).

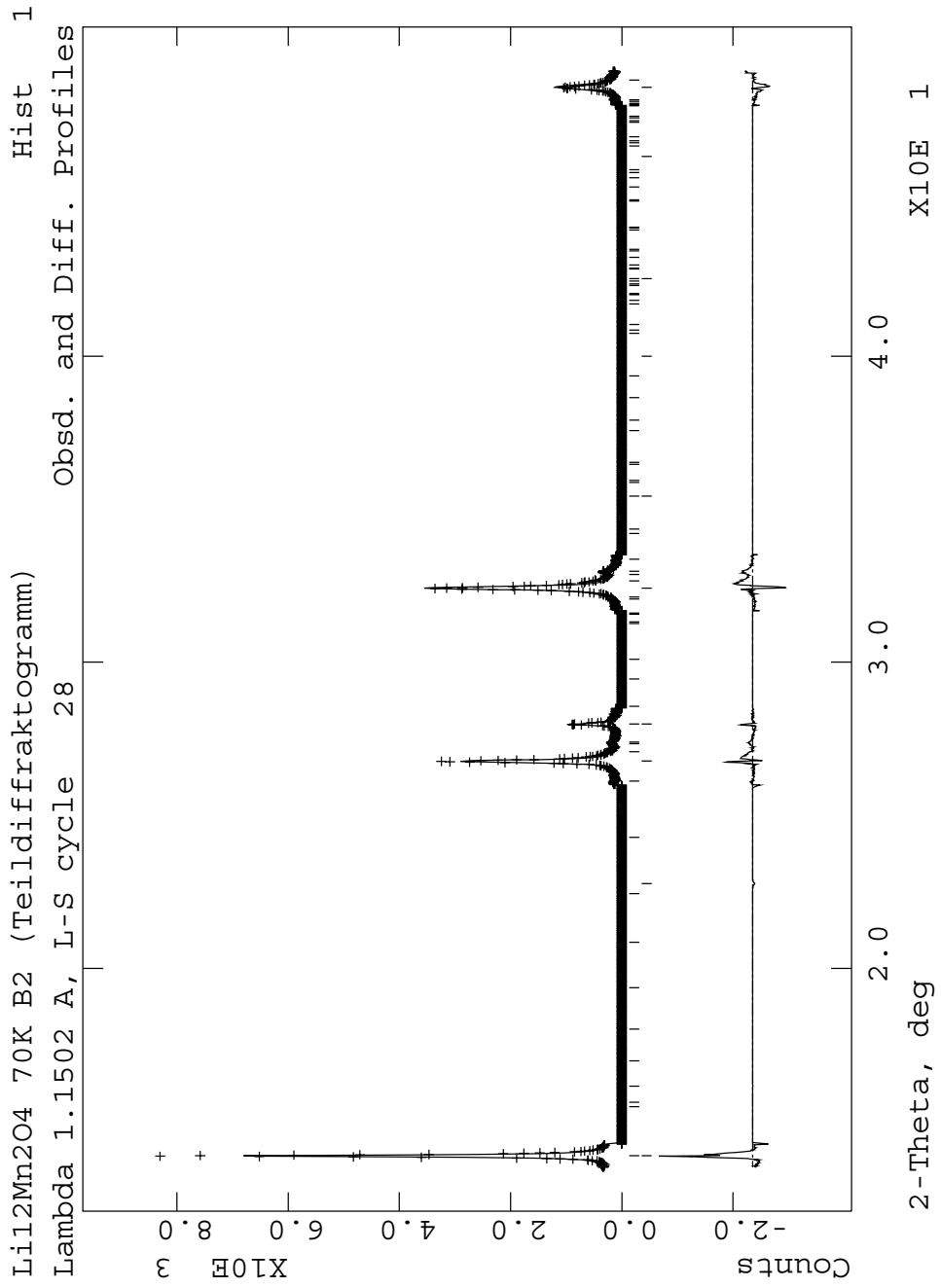

Abb. D.15: Diffraktogramm der Probe $Li_{1,2}Mn_2O_4$ bei 70 K (Meßplatz B2, HASYLAB, Hamburg).

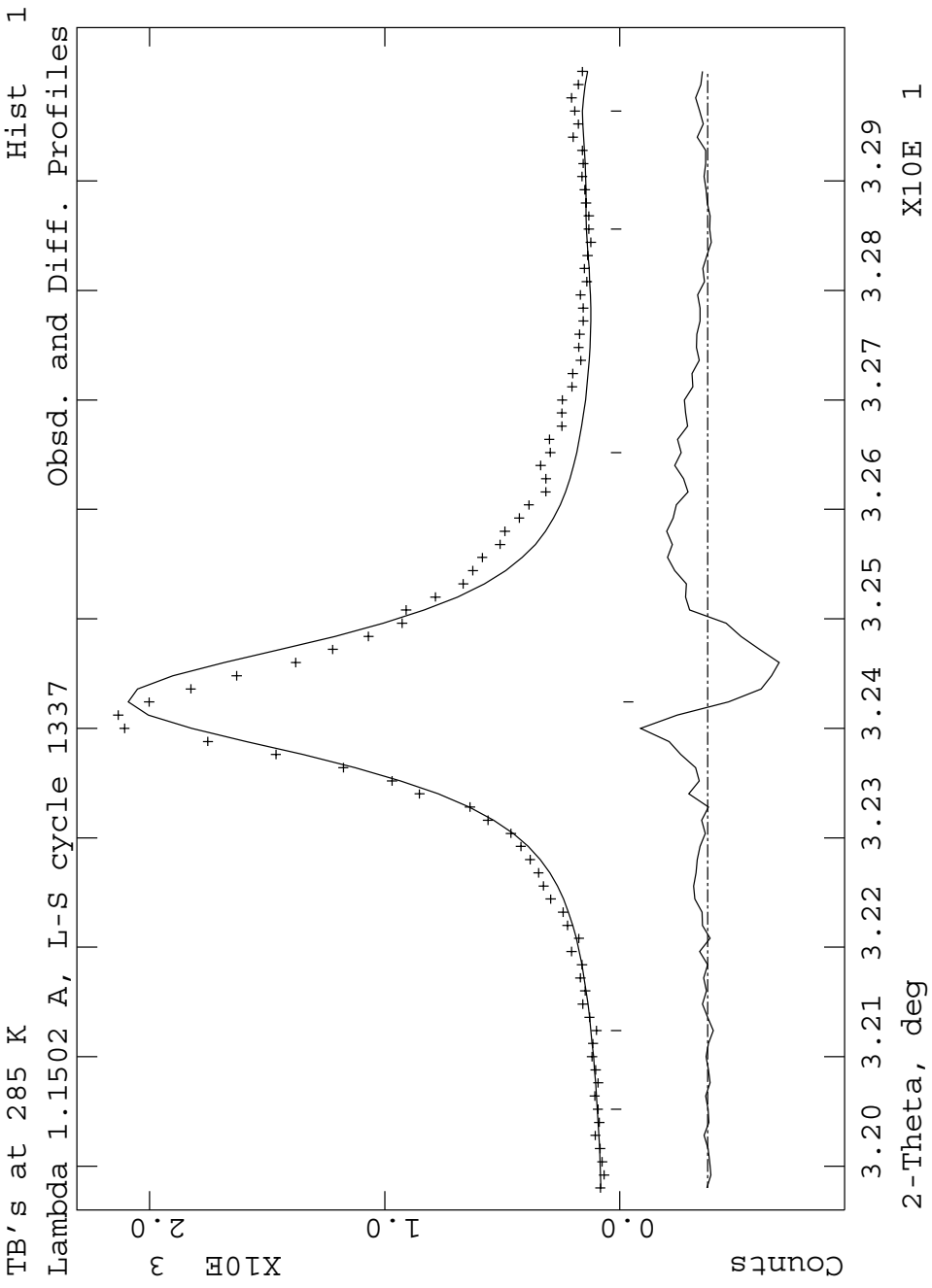

Abb. D.16: $Li_{1,2}Mn_2O_4$, (400)-Reflex bei 15 K (Ausschnitt, Meßplatz B2).

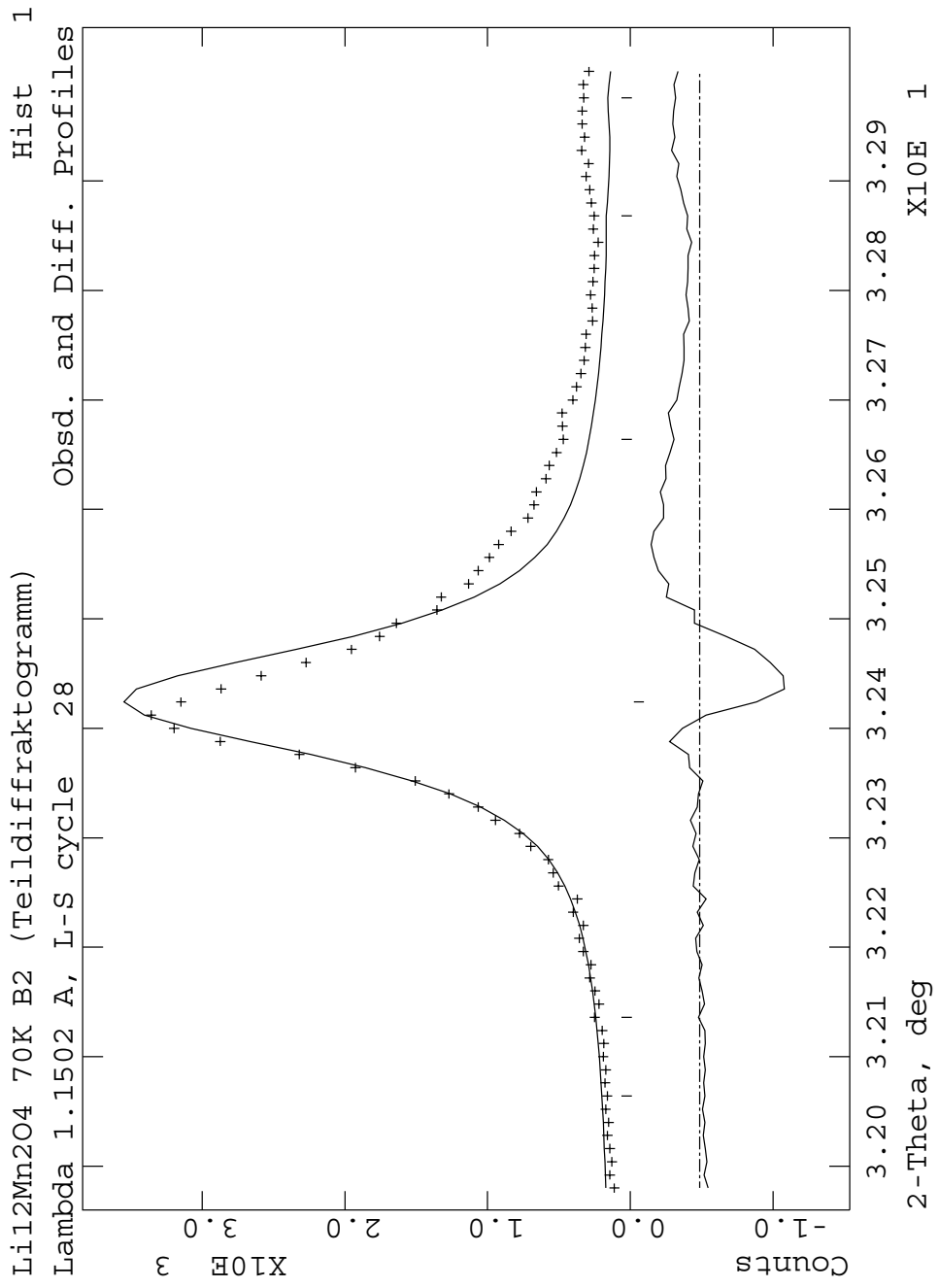

Abb. D.17: $Li_{1,2}Mn_2O_4$, (400)-Reflex bei 270 K (Ausschnitt, Meßplatz B2).

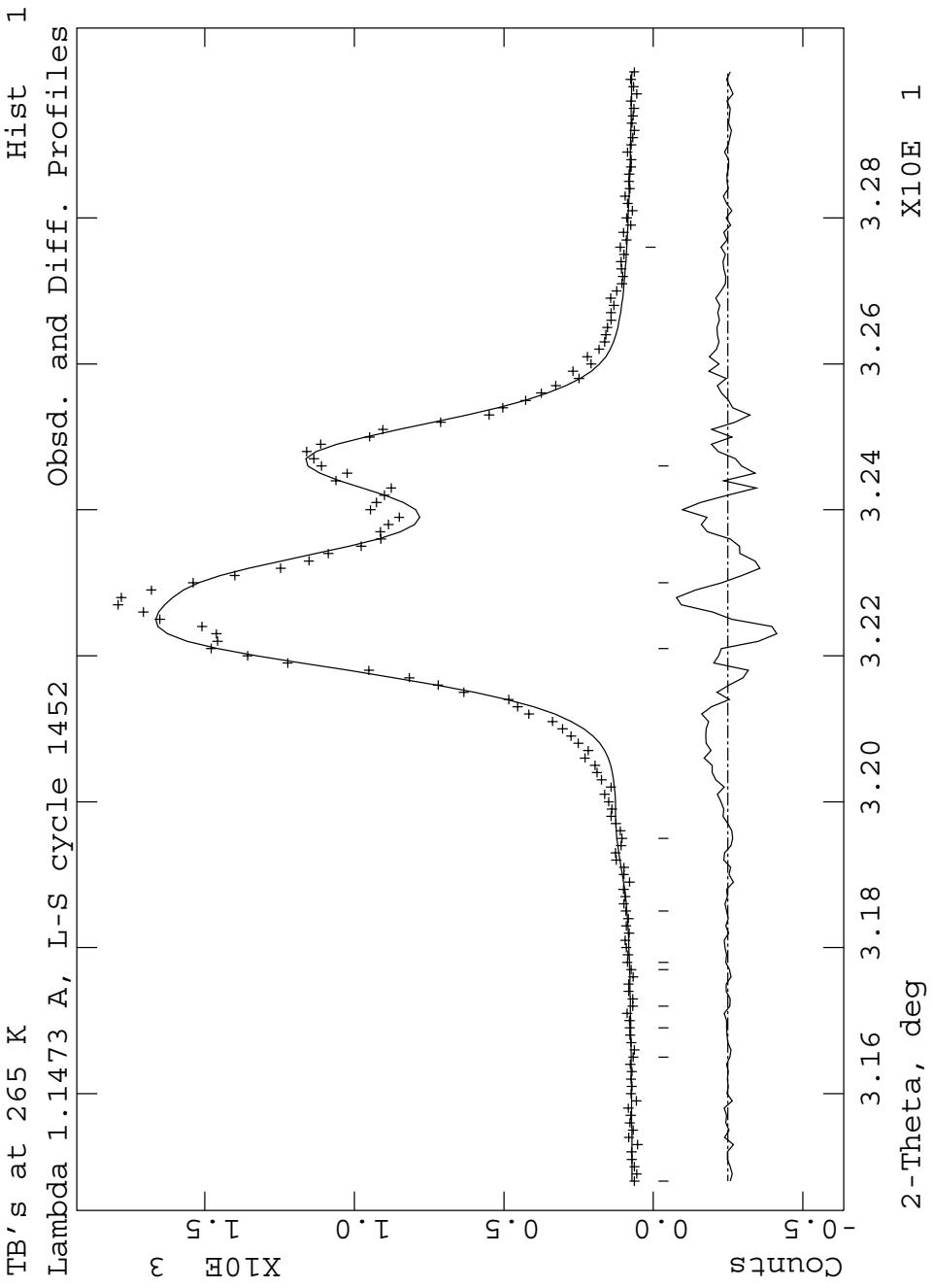

Abb. D.18: $LiMn_2O_4$, (400)-Reflex bei 15 K (Ausschnitt, Meßplatz B2).

D.5 Meßplatz D1A (ILL, Grenoble)

Anmerkung: Die Diffraktogramme beginnen erst auf der folgenden Seite, um sie nicht aufgrund der Überschrift unnötig verkleinern zu müssen.

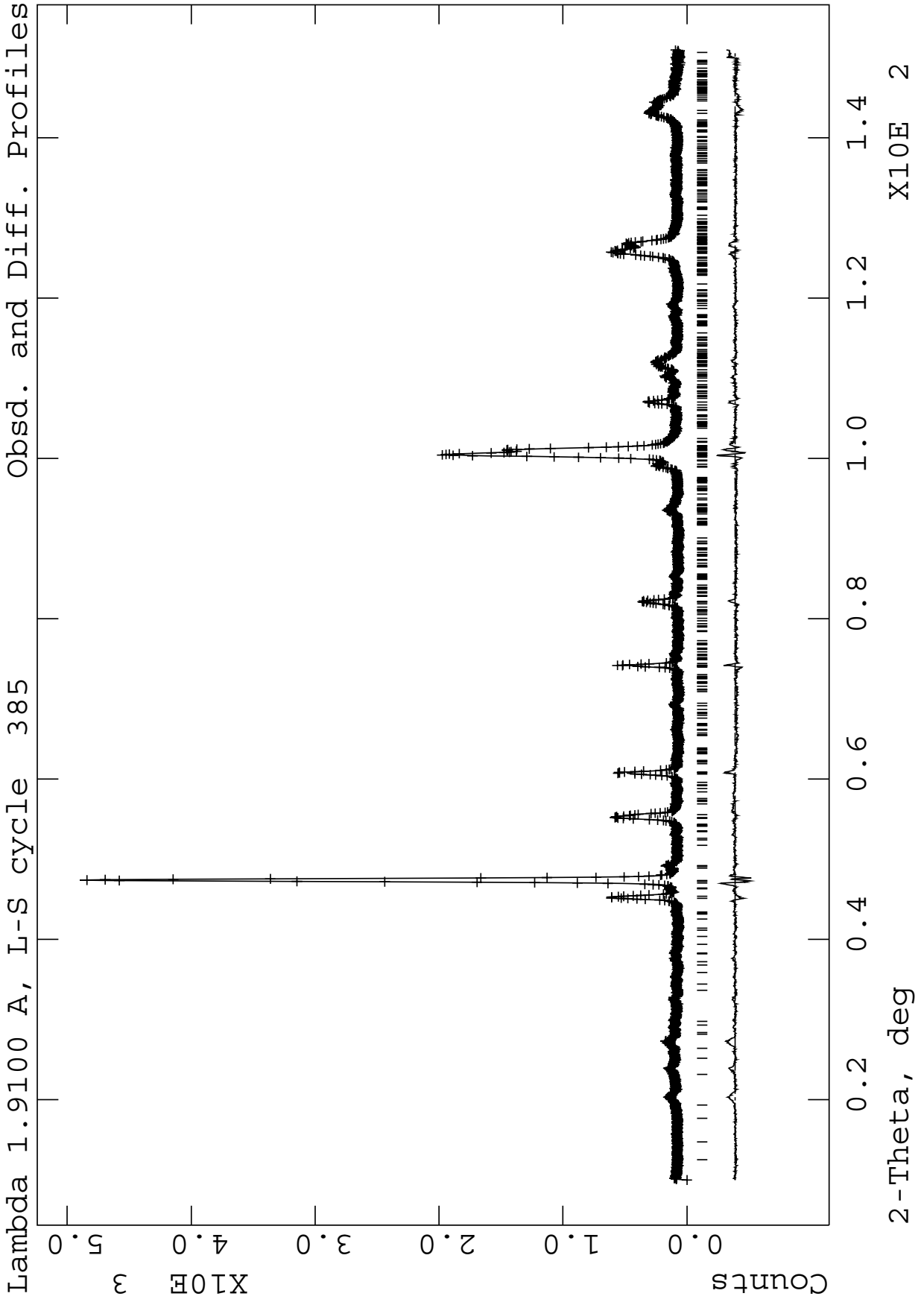

Abb. D.19: Übersichtsdiffraktogramm der Probe $LiMn_2O_4$ bei 15 K.

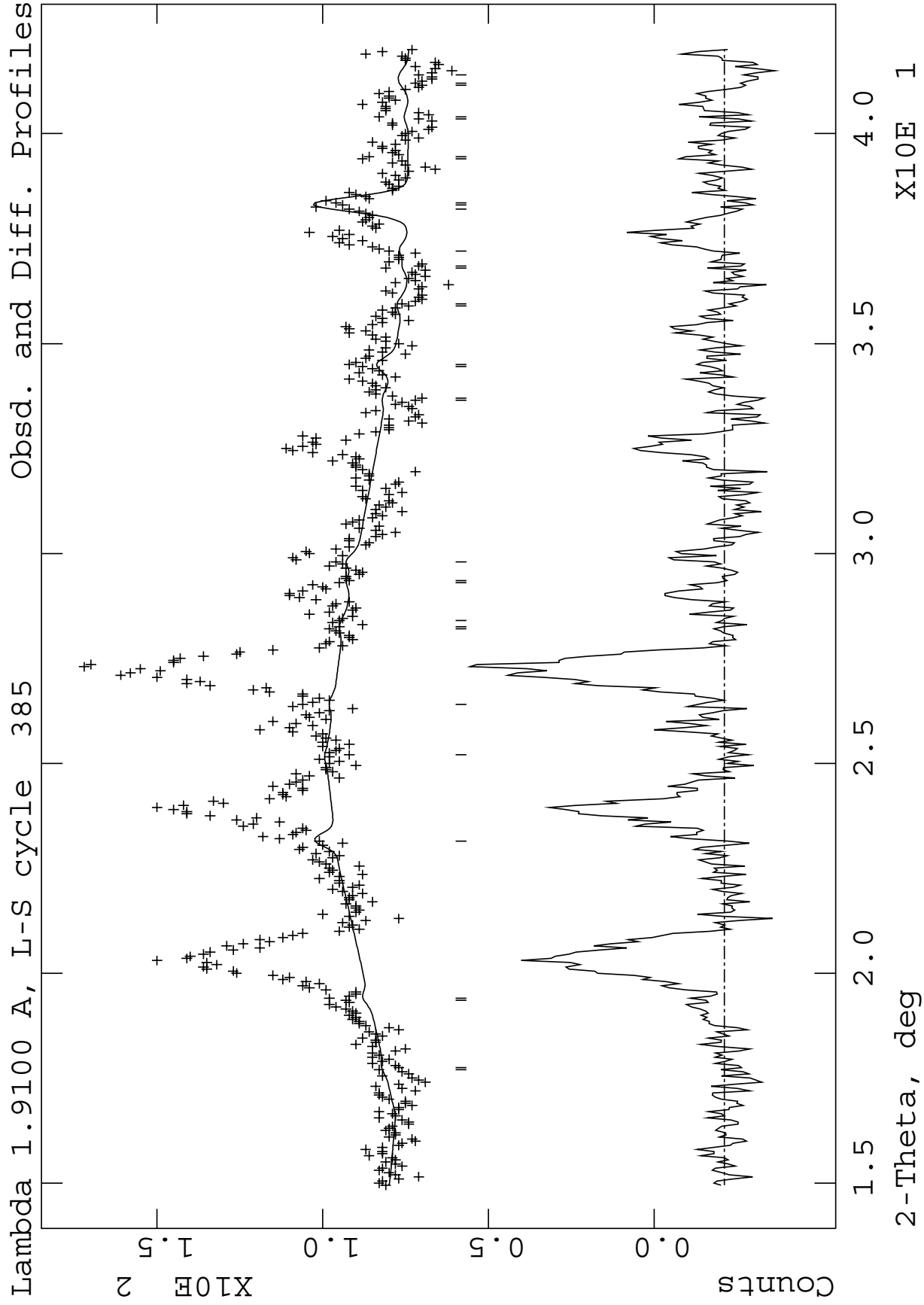

Abb. D.20: Magnetstrukturreflexe im Diffraktogramm der Probe $LiMn_2O_4$ bei 15 K.

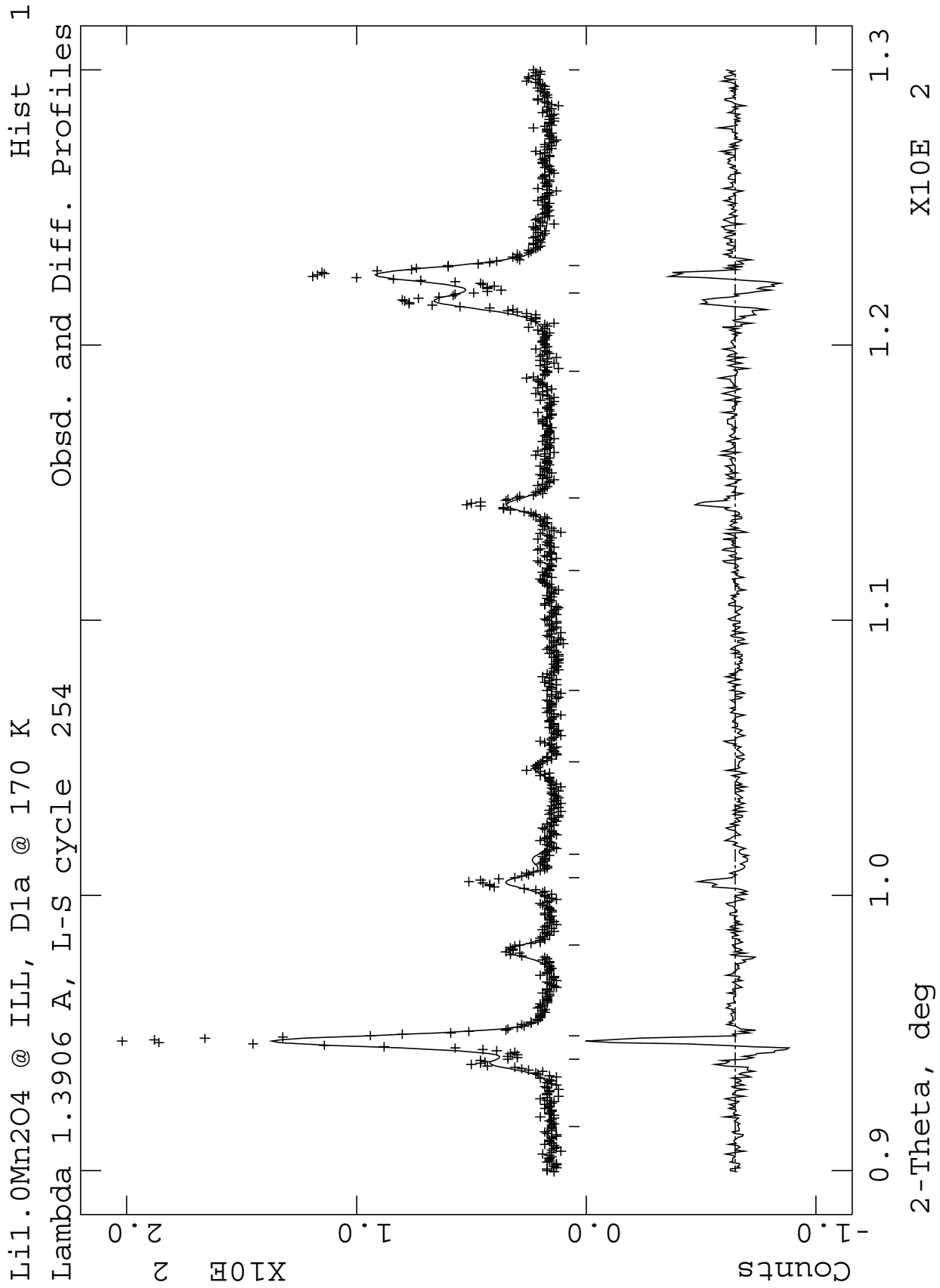

Abb. D.21: Diffraktogramm der Probe $Li_{1,04}Mn_2O_4$ bei 15 K.

D.6 Einzelreflexgruppenfits

D.6.1 Meßdaten vom Meßplatz B2, HASLYAB und X3B2, NSLS

Anmerkung: Die Diffraktogramme beginnen erst auf der folgenden Seite, um sie nicht aufgrund der Überschrift unnötig verkleinern zu müssen.

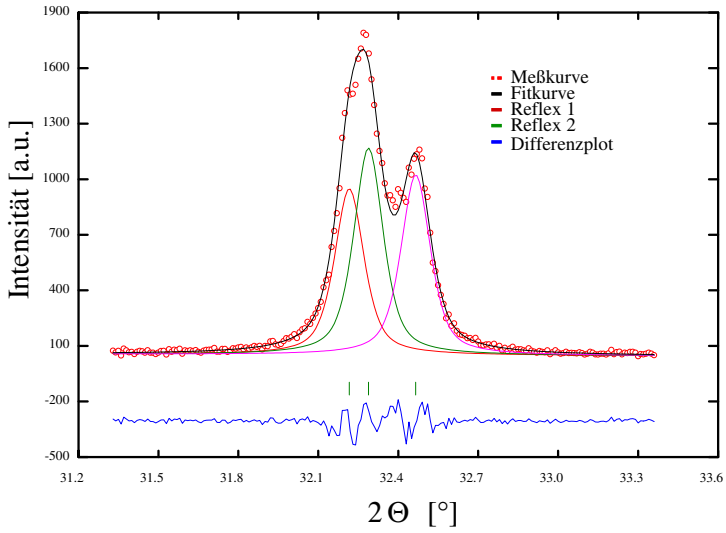

Abb. D.22: Einzelreflexgruppenfit (400) mit drei Reflexen, bei 15 K an der Probe $LiMn_2O_4$ am Meßplatz B2.

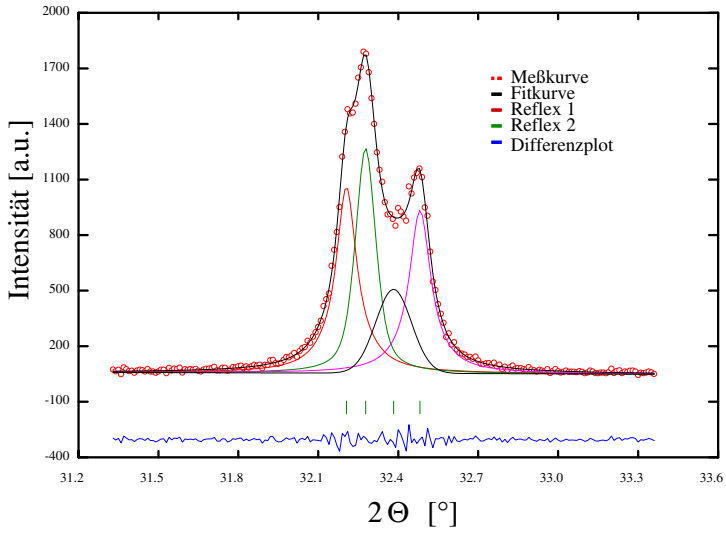

Abb. D.23: Einzelreflexgruppenfit (400) mit vier Reflexen, bei 15 K an der Probe $LiMn_2O_4$ am Meßplatz B2.

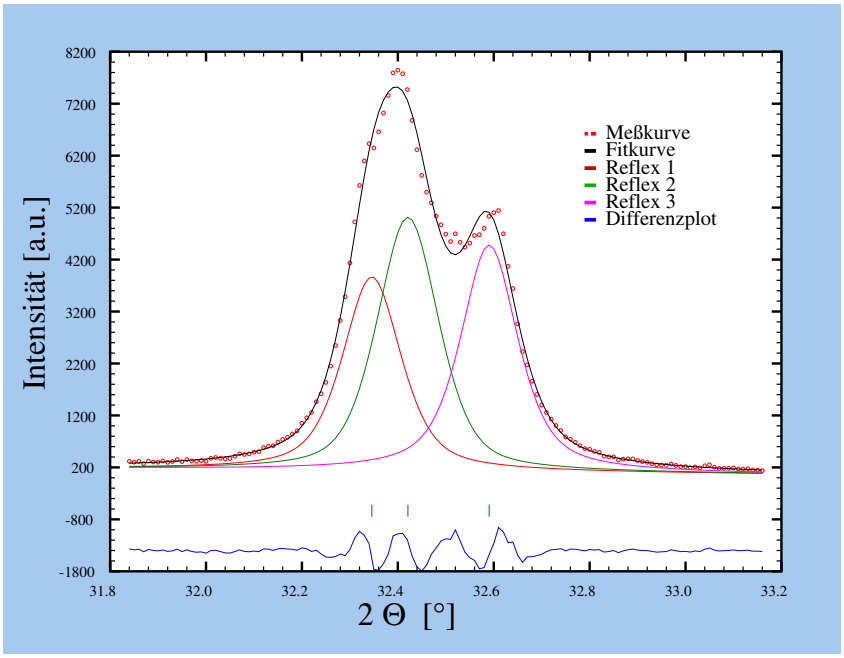

Abb. D.24: Einzelreflexgruppenfit (400) mit drei Reflexen bei 31 K an der Probe $LiMn_2O_4$ am Meßplatz X3B2.

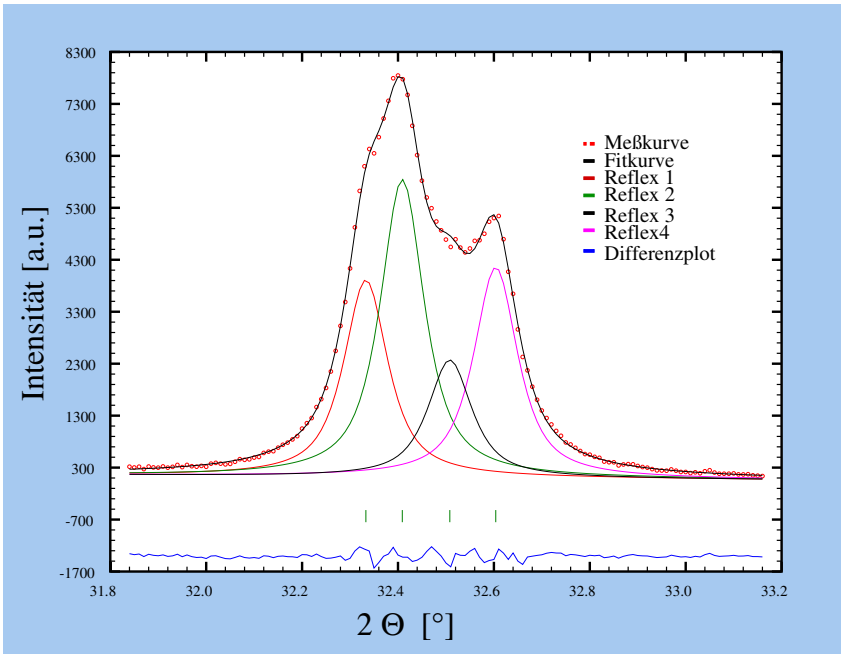

Abb. D.25: Einzelreflexgruppenfit (400) mit vier Reflexen bei 31 K an der Probe $LiMn_2O_4$ am Meßplatz X3B2.

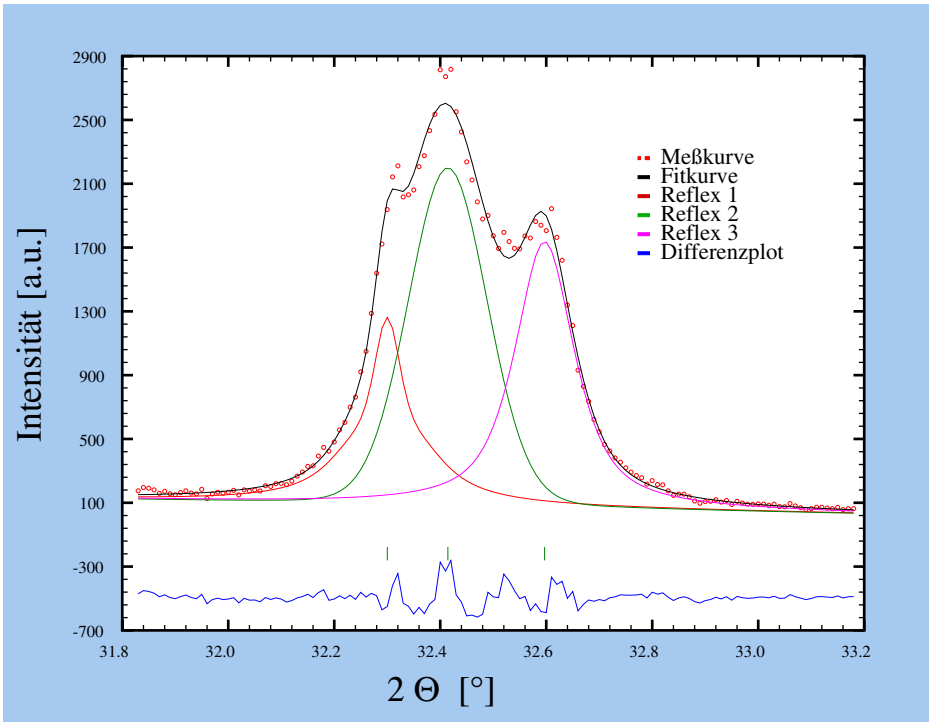

Abb. D.26: Einzelreflexgruppenfit mit drei Reflexen (400) bei 70 K an der Probe $LiMn_2O_4$ am Meßplatz X3B2.

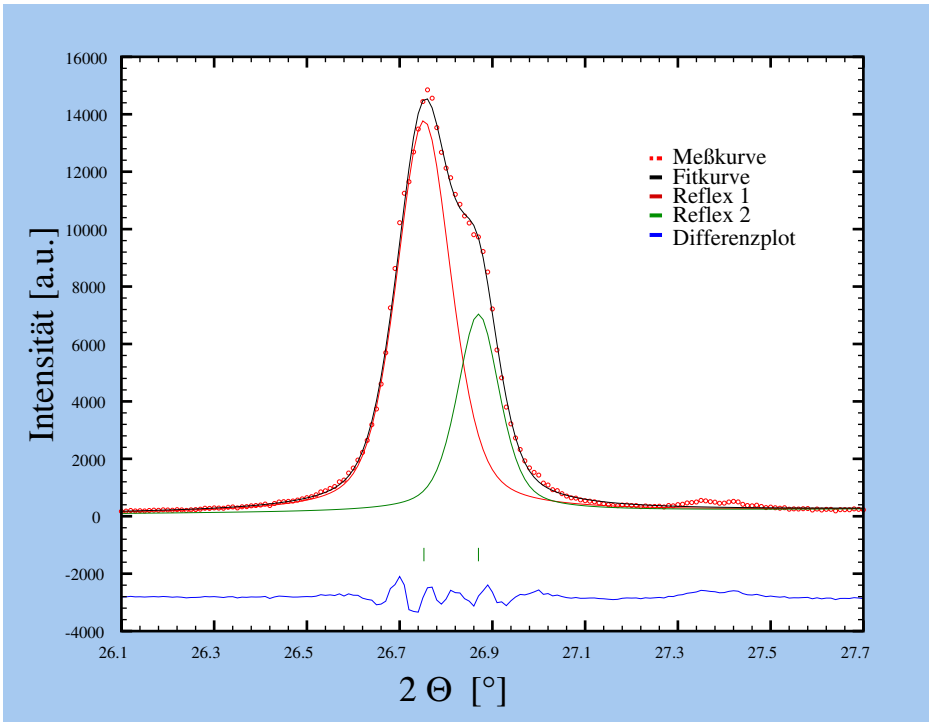

Abb. D.27: Einzelreflexgruppenfit (311) ohne zweite Spinellphase bei 70 K an der Probe $LiMn_2O_4$ am Meßplatz X3B2.

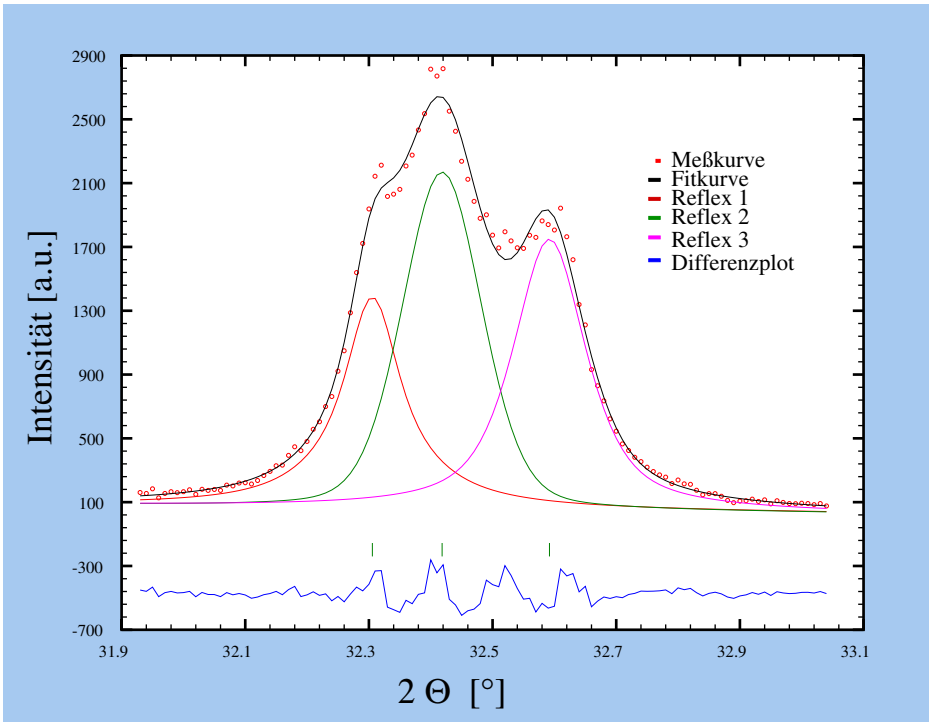

Abb. D.28: Einzelreflexgruppenfit (400) mit drei Reflexen bei 90 K an der Probe $LiMn_2O_4$ am Meßplatz X3B2.

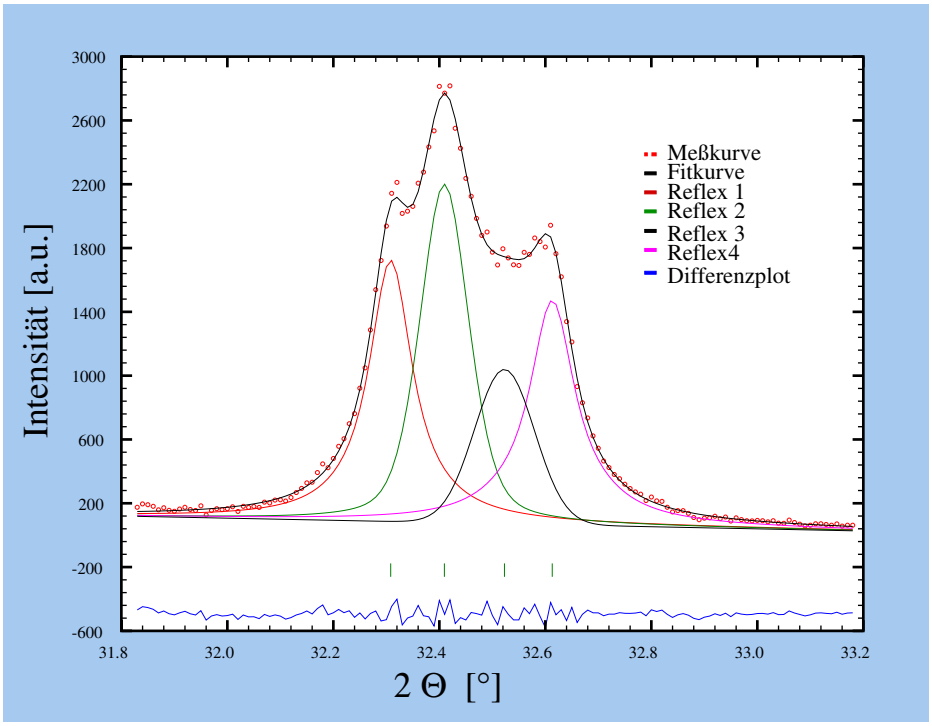

Abb. D.29: Einzelreflexgruppenfit (400) mit vier Reflexen bei 90 K an der Probe $LiMn_2O_4$ am Meßplatz X3B2.

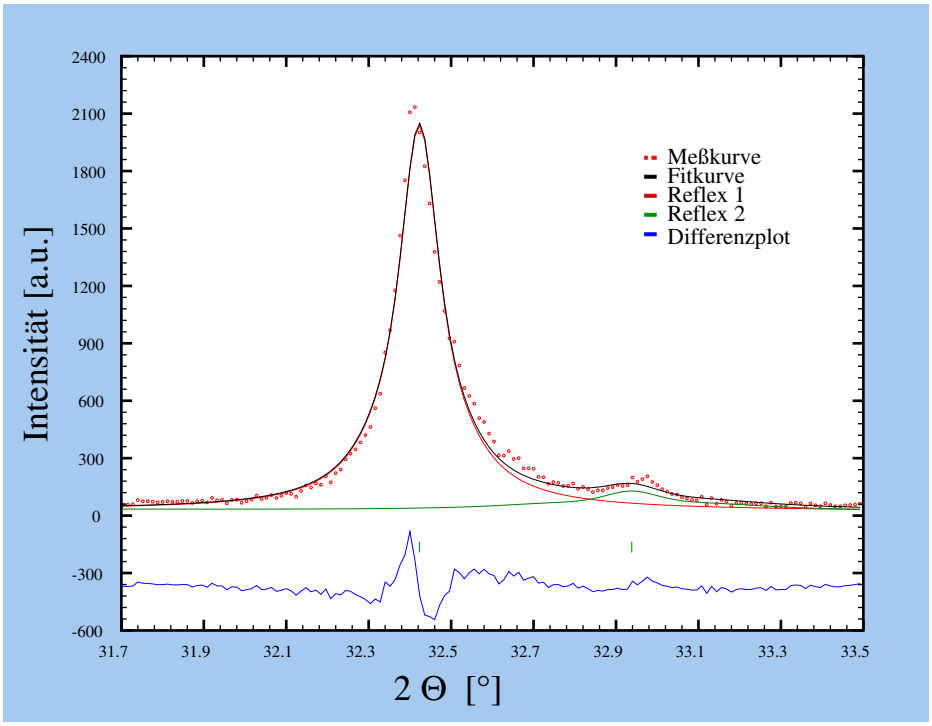

Abb. D.30: Einzelreflexgruppenfit (311) ohne zweite Spinellphase, bei 10 K an der Probe $Li_{1,2}Mn_2O_4$ am Meßplatz B2.

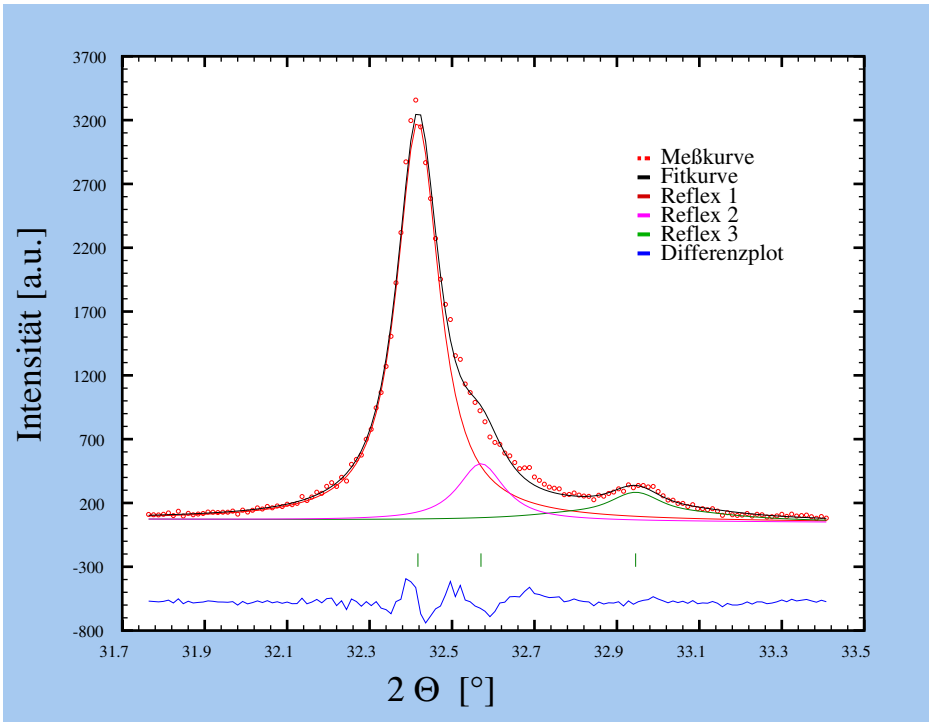

Abb. D.31: Einzelreflexgruppenfit (311) mit zweiter Spinellphase, bei 70 K an der Probe $Li_{1,2}Mn_2O_4$ am Meßplatz B2.

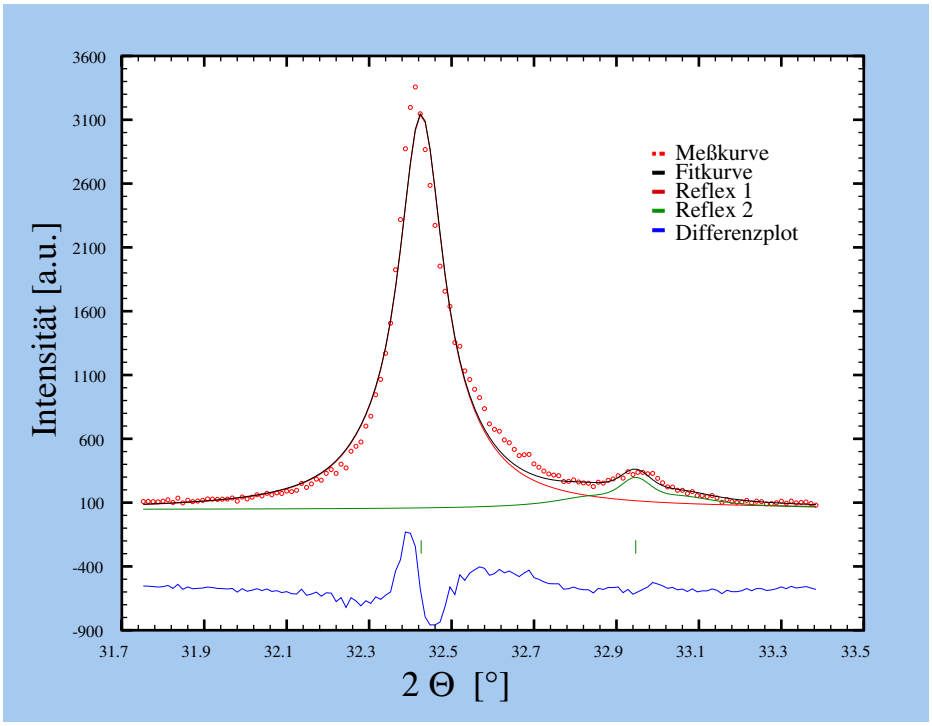

Abb. D.32: Einzelreflexgruppenfit (311) ohne zweite Spinellphase, bei 70 K an der Probe $Li_{1,2}Mn_2O_4$ am Meßplatz B2.

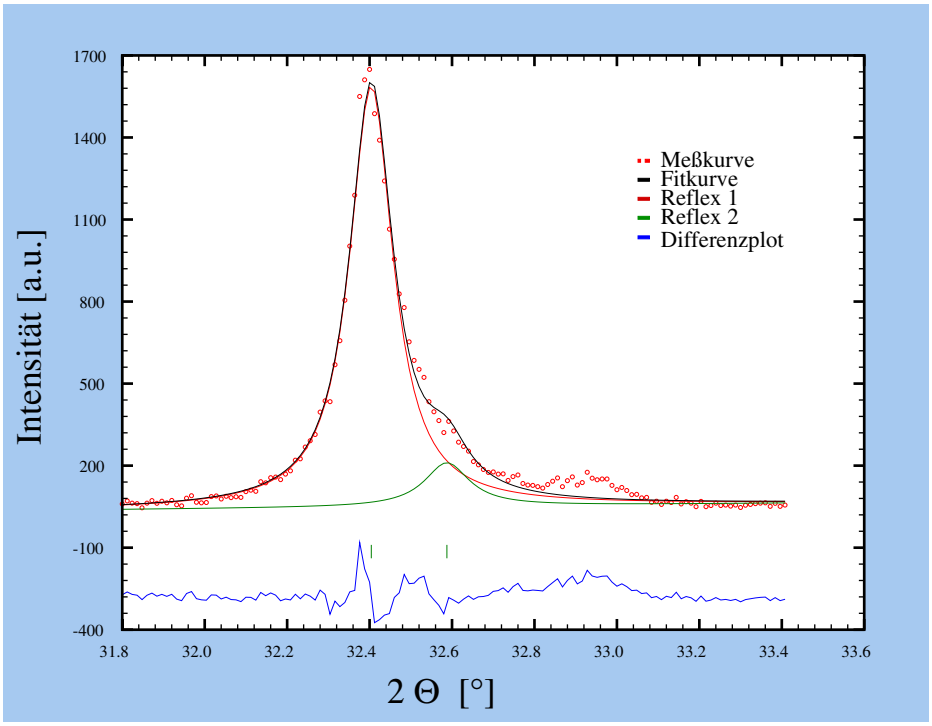

Abb. D.33: Einzelreflexgruppenfit mit zweiter Spinellphase bei 70 K an der Probe $Li_{1,2}Mn_2O_4$ am Meßplatz B2.

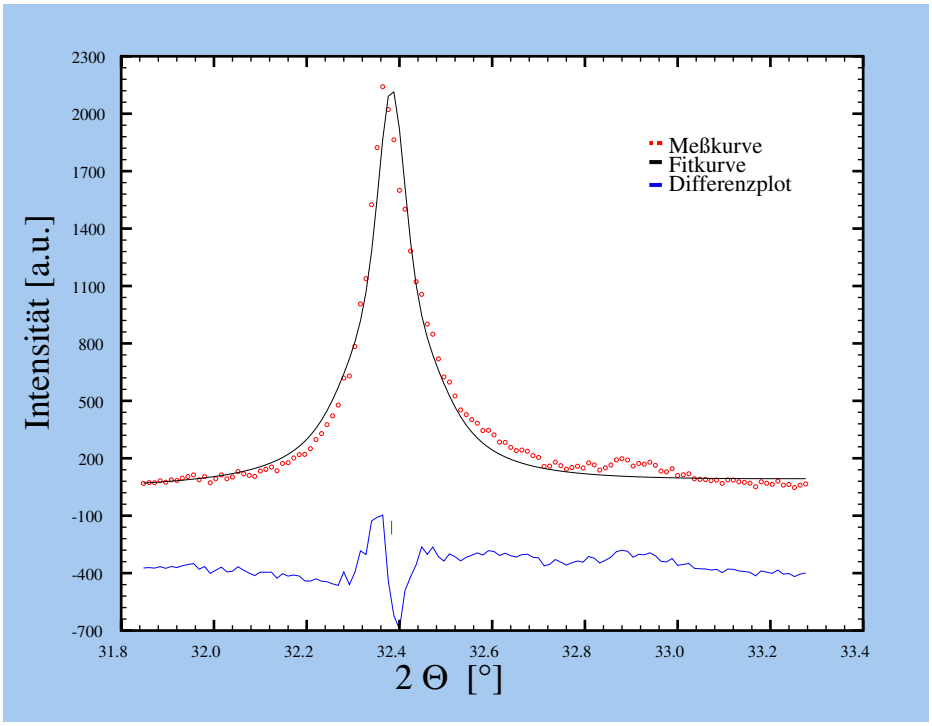

Abb. D.34: Einzelreflexgruppenfit ohne zweite Spinellphase bei 90 K an der Probe $LiMn_2O_4$ am Meßplatz B2.

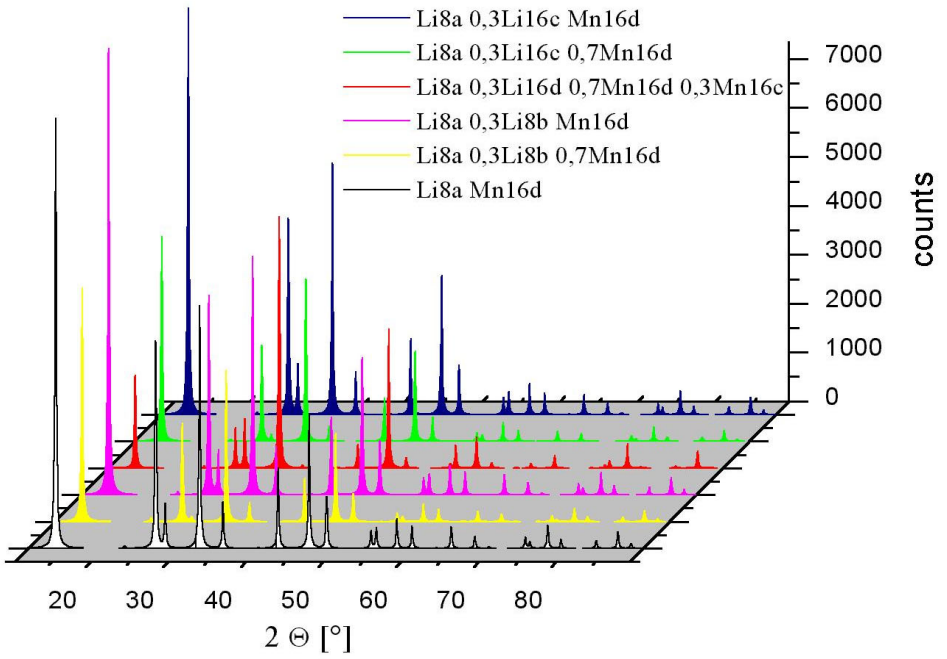

Abb. D.35: Berechnete Diffraktogramme des Lithiummanganoxidspinells mit unterschiedlichen Kationenverteilungen.

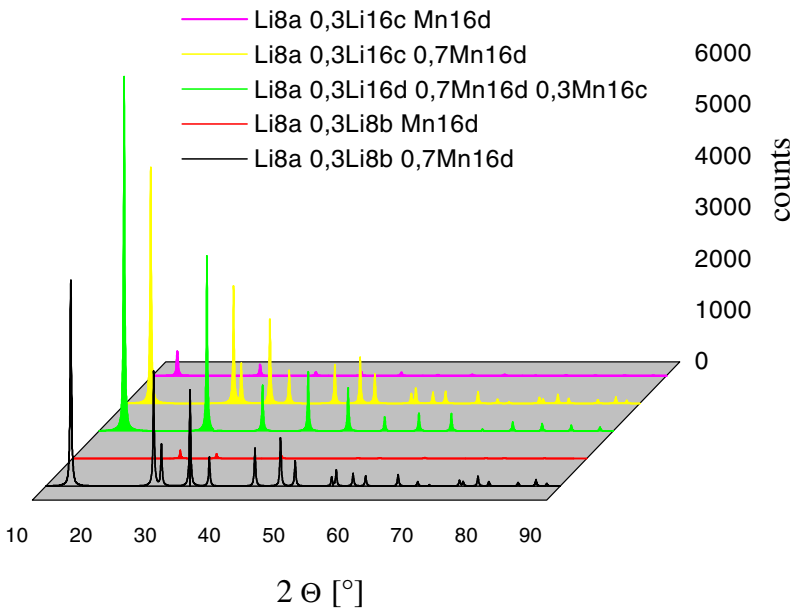

Abb. D.36: Differenz zwischen den für verschiedene Kationenverteilungen berechneten Diffraktogrammen und $LiMn_2O_4$.

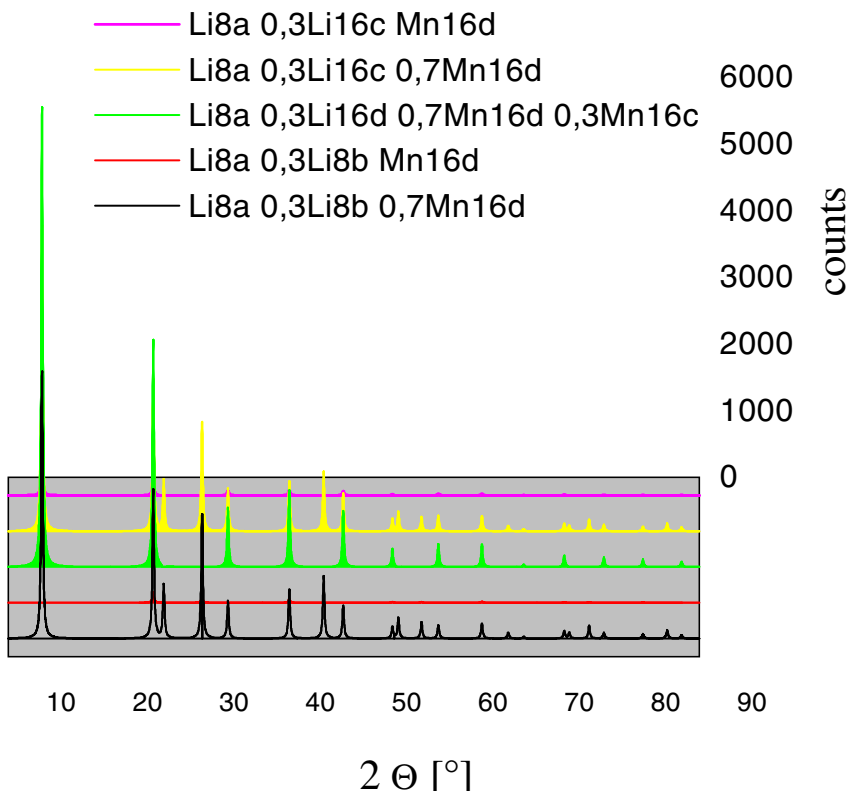

Abb. D.37: Differenz zwischen den für verschiedene Kationenverteilungen berechneten Diffraktogrammen und $LiMn_2O_4$. (Abbildung ohne perspektivische Darstellung)

Anhang E

Sonstiges

Column	Symbol	Unit	Quantity
1		Element	
2	Z		Atomic number
3	A		Mass number
4	I(π)		Spin (parity) of the nuclear ground state
5	c	%	Natural abundance (For radioisotopes the half-time is given instead)
6	b_c	fm	Bound coherent scattering length
7	b_i	fm	Bound incoherent scattering length
8	s_c	barn	Bound coherent cross section
9	s_i	barn	Bound incoherent cross section
10	s_s	barn	Total bound cross section
11	s_a	barn	Absorption cross section for 2200 m/s neutrons

E = 25,30 meV, k = 3,494 $Å^{-1}$, λ = 1,798 Å, 1 barn = 100 fm^2

Element	Z	A	I(π)	c	b_c	b_i	σ_c	σ_i	σ_s	σ_s
H	1				-3.7390(11)		1.7568(10)	80.26(6)	82.02(6)	0.3326(7)
		1	$\frac{1}{2}(+)$	99.985	-3.7406(11)	25.274(9)	1.7583(10)	80.27(6)	82.03(6)	0.3326(7)
		2	1(+)	0.015	6.671(4)	4.04(3)	5.592(7)	2.05(3)	7.64(3)	0.000519(7)
		3	$\frac{1}{2}(+)$	(12.32a)	4.792(27)	-1.04(17)	2.89(3)	0.14(4)	3.03(5)	0
Li	3				-1.90(2)		0.454(10)	0.92(3)	1.37(3)	70.5(3)
		6	1(+)	7.5	2.00(11)	-1.89(10)	0.51(5)	0.46(5)	0.97(7)	940.(4.)
					-0.261(1)i	+0.26(1)i				
		7	$\frac{3}{2}(-)$	92.5	-2.22(2)	-2.49(5)	0.619(11)	0.78(3)	1.40(3)	0.0454(3)
O	8				5.803(4)		4.232(6)	0.000(8)	4.232(6)	0.00019(2)
		16	0(+)	99.762	5.803(4)	0	4.232(6)	0	4.232(6)	0.00010(2)
		17	$\frac{5}{2}(+)$	0.038	5.78(15)	0.18(6)	4.20(22)	0.004(3)	4.20(22)	0.236(10)
		18	0(+)	0.200	5.84(7)	0	4.29(10)	0	4.29(10)	0.00016(1)
Mn	25	55	$\frac{5}{2}(-)$	100	-3.73(2)	1.79(4)	1.75(2)	0.40(2)	2.15(3)	13.3(2)

Aktivierungszeiten von Elementen bei Neutronenbeschuß

Symbol	Elementname	Masse [g]	Abklingdauer [h]	Spontante Aktivität [n Ci g^{-1}]	Dosis bei Kontakt [mr h^{-1} g^{-1} bei 3,6 cm Abstand
Li	Lithium	6.939	-	-	-
O	Sauerstoff	15.999	-	-	-
Mn	Mangan	54,938	38 !	$1,1 \cdot 10^5$	95

Die Werte gelten nach einer Bestrahlung von 1 g Probenmaterial in einem thermischen Neutronenfluß von $10^7\,s^{-1}\,cm^{-2}$ nach einem Tag.

Tab. E.1: Streuquerschnitte relevanter Isotope und deren Halbwertszeiten [75, 76].

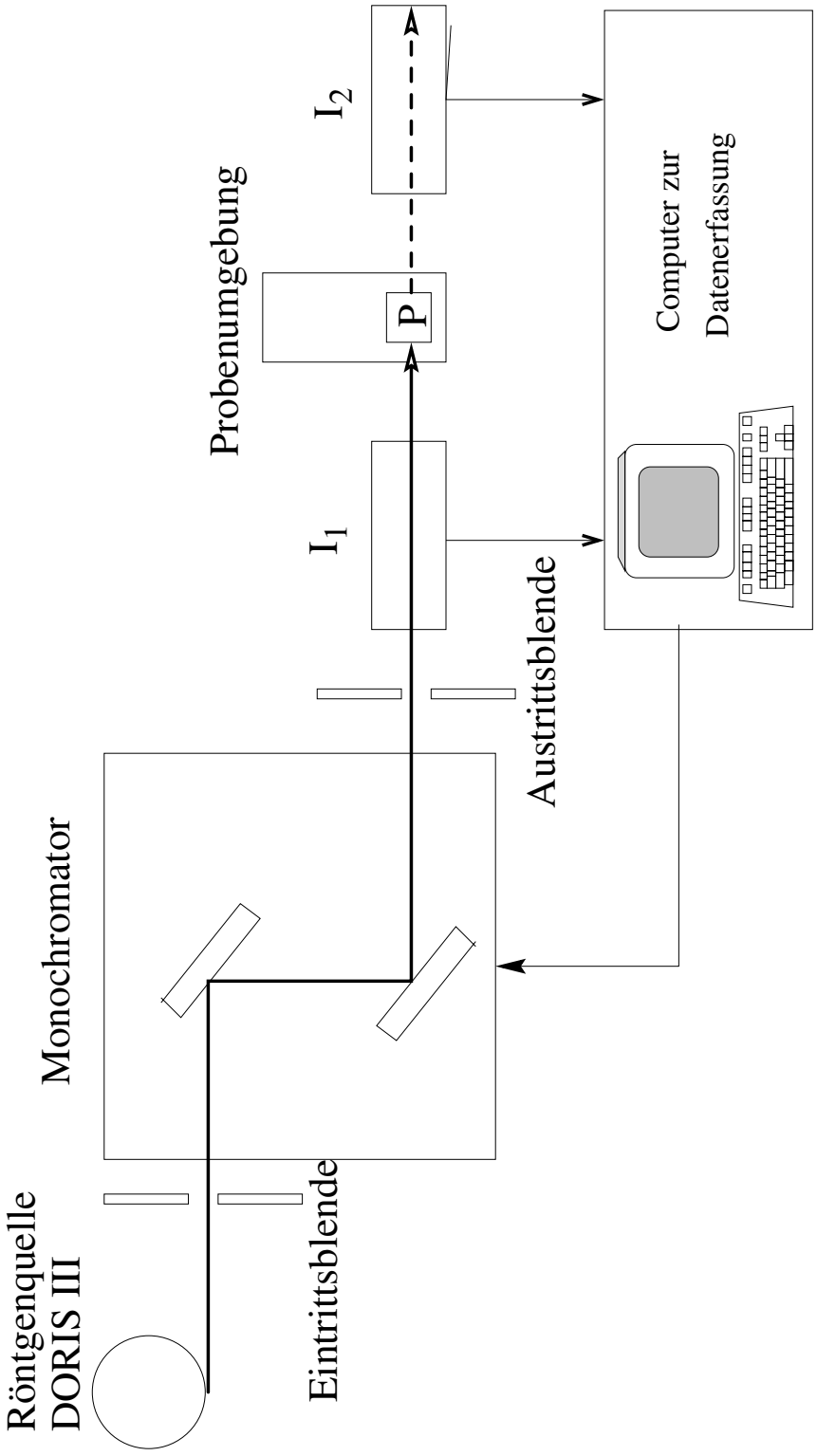

Abb. E.1: Schemazeichnung eines Röntgenabsorptionsexperimentes mit Steuereinheit.

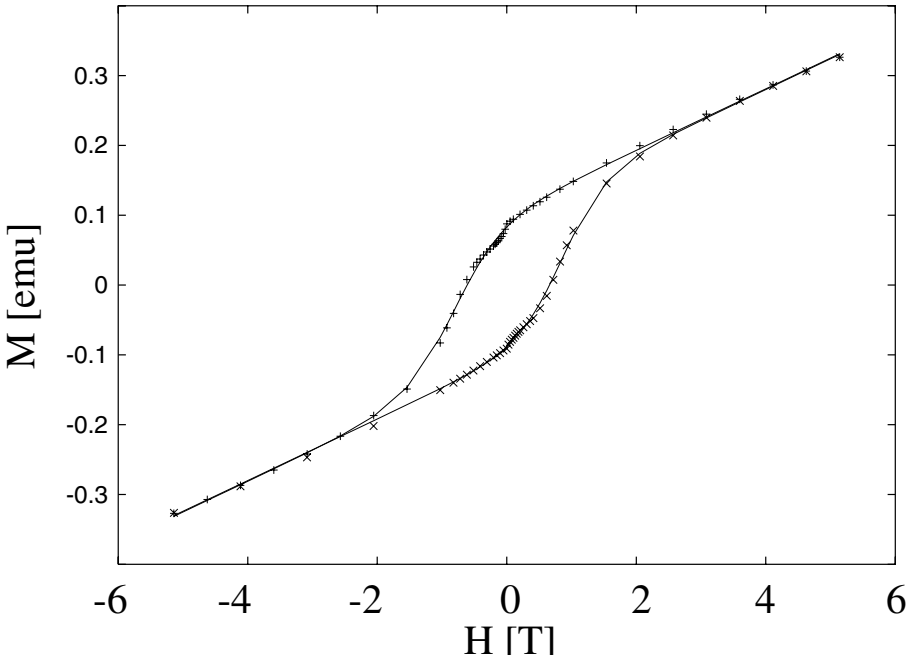

Abb. E.2: Magnetisierungsmessung bei 5 K. Probe: $Li_{0,95}Mn_2O_4$

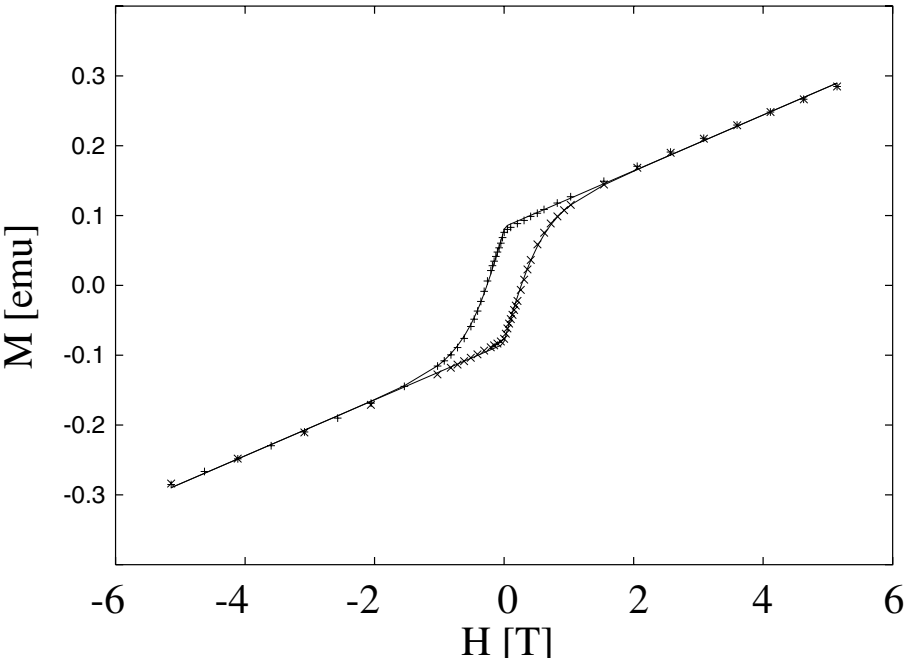

Abb. E.3: Magnetisierungsmessung bei 35 K. Probe: $Li_{0,95}Mn_2O_4$

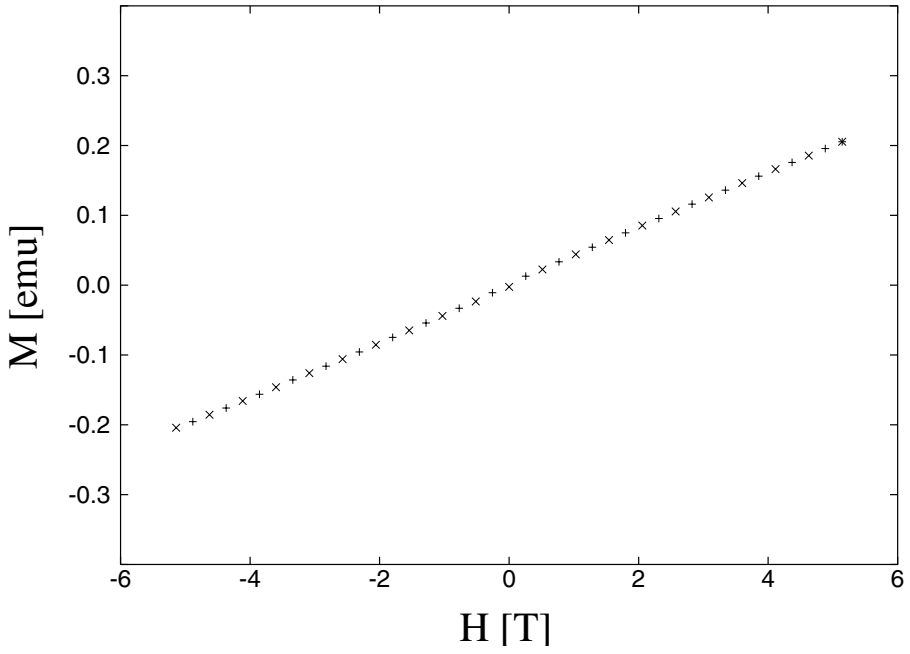

Abb. E.4: Magnetisierungsmessung bei 55 K. Probe: $Li_{0,95}Mn_2O_4$

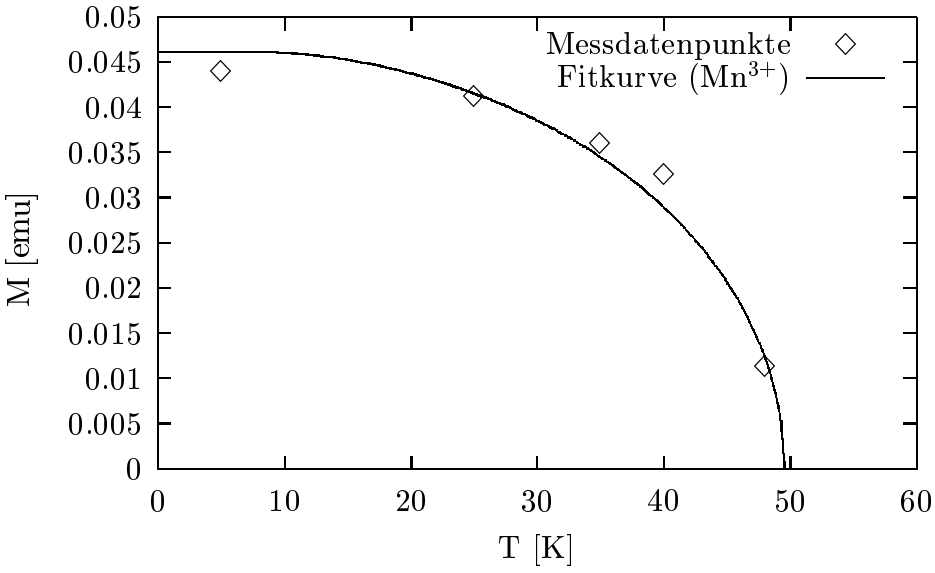

Abb. E.5: Brillouin - Typ - Fit der Ferrikomponente der Magnetisierungsmessung von Probe: $Li_{0,95}Mn_2O_4$.

T_n[K]	$(2\Theta)^\circ$	$\Delta[(2\Theta)_n \rightarrow (2\Theta)_{n-1}]$	$I(int)_n$	$\Delta[I(int)_n \rightarrow I(int)_{n-1}]$	$FHWM$	$\Delta[FHWM_n \rightarrow FHWM_{n-1}]$
300	23,823(5)		50,05		1,18	
	45,835(5)		52.51		5,87	
	56,782(5)		50,72		12,88	
400	23,869(5)	+0,039	81,36	+17,6	1,23	-0,05
	46,524(5)	+0,689	94,12	+41,6	2,17	-3,42
	56,726(5)	~ 0	74,62	+23,9	1,51	-11,37
500	23,873(5)	~ 0	124,95	+43,6	1,31	-0,08
	46,476(5)	-0,048	113,80	+19,7	1,88	-0,29
	56,696(5)	-0,03	119,24	+44,6	1,55	+0,04
600	23,786(5)	-0,09	200,61	+75,6	1,40	-0,09
	46,494(5)	0,02	220,01	+106,2	1,47	-0,41
	56,586(5)	-0,28	298,98	+180	1,45	-0,1
800	23,626(5)	-0,16	221,01	+20,4	0,78	-0,62
	46,101(5)	-0,39	197,07	-23	1,28	-0,19
	56,310(5)	-0,01	315,02	+17	1,50	+0,05
800	23,607(5)	-0,02	224,06	+3	0,71	-0,07
	46,081(5)	-0,02	201,85	+4	1,21	-0,07
	56,303(5)	-0,01	325,35	+10	1,49	-0,01
800	23,604(5)	~ 0	223,65	~ 0	0,69	-0,02
	46,063(5)	-0,02	200,44	~ 0	1,18	-0,03
	56,297(5)	0,01	336,92	+11	1,49	~ 0
800	23,601(5)	~ 0	222,02	~ 0	0,68	~ 0
	46,074(5)	0,01	203,02	+3	1,19	~ 0
	56,313(5)	~ 0	335,15	~ 0	1,48	~ 0
800	23,603(5)	~ 0	215,07	-7	0,66	~ 0
	46,056(5)	-0,02	195,57	-8	1,17	~ 0
	56,309(5)	~ 0	330,25	-5	1,49	~ 0
800	23,603(5)	~ 0	215,07	~ 0	0,66	~ 0
	46,056(5)	~ 0	195,57	~ 0	1,17	~ 0
	56,309(5)	~ 0	330,25	~ 0	1,49	~ 0

Tab. E.2: Entwicklung der integralen Intensitäten sowie der Halbwertsbreiten der Zersetzungsreaktion von $Li_{1,3}Mn_2O_4$

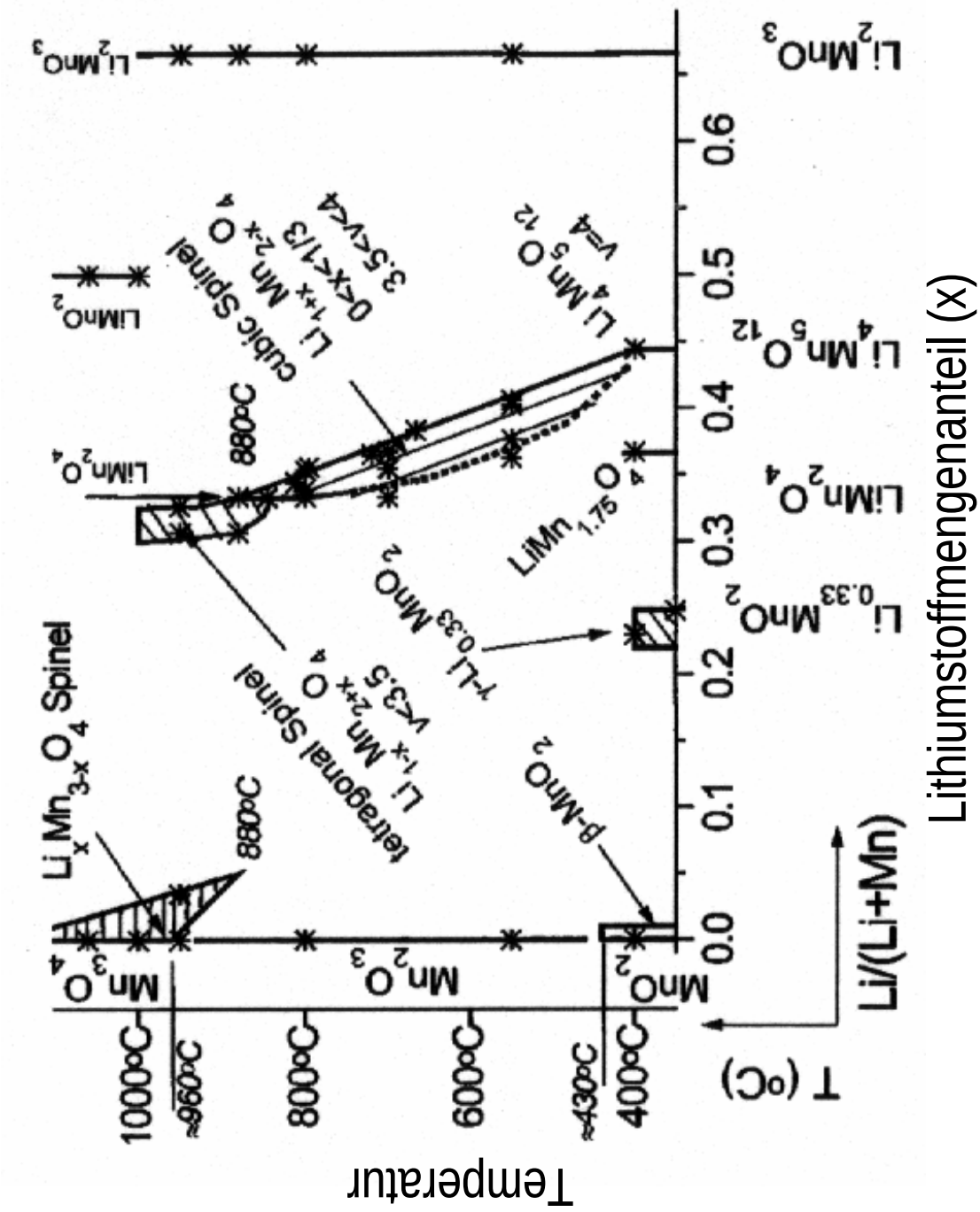

Abb. E.6: Phasendiagramm 2. Ordnung für das System Li - Mn - O [19].

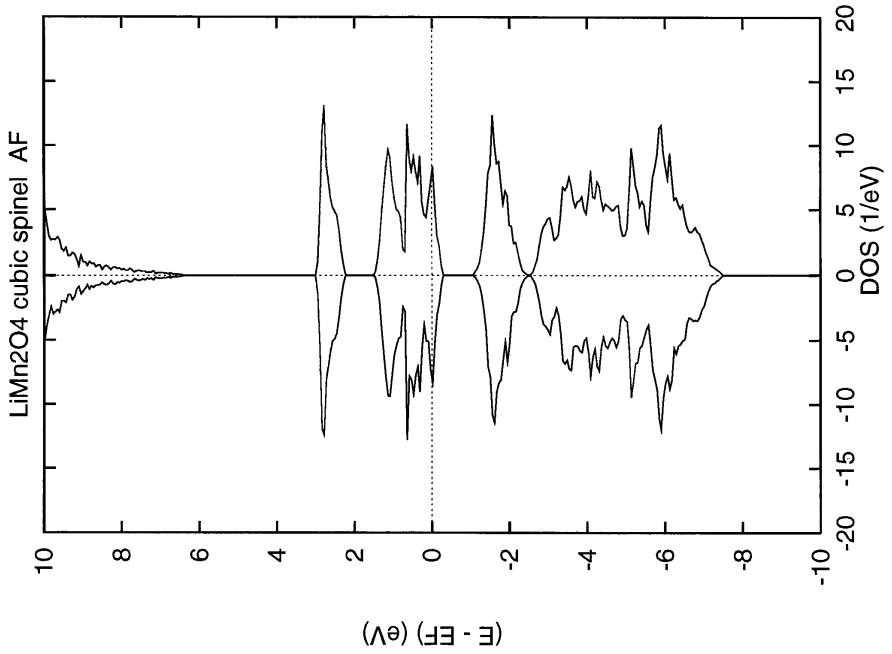

Abb. E.7: Ergebnis der DOS-Rechnung nach dem ASW Verfahren für das System $LiMn_2O_4$ bei antiferromagnetischer Betrachtung.

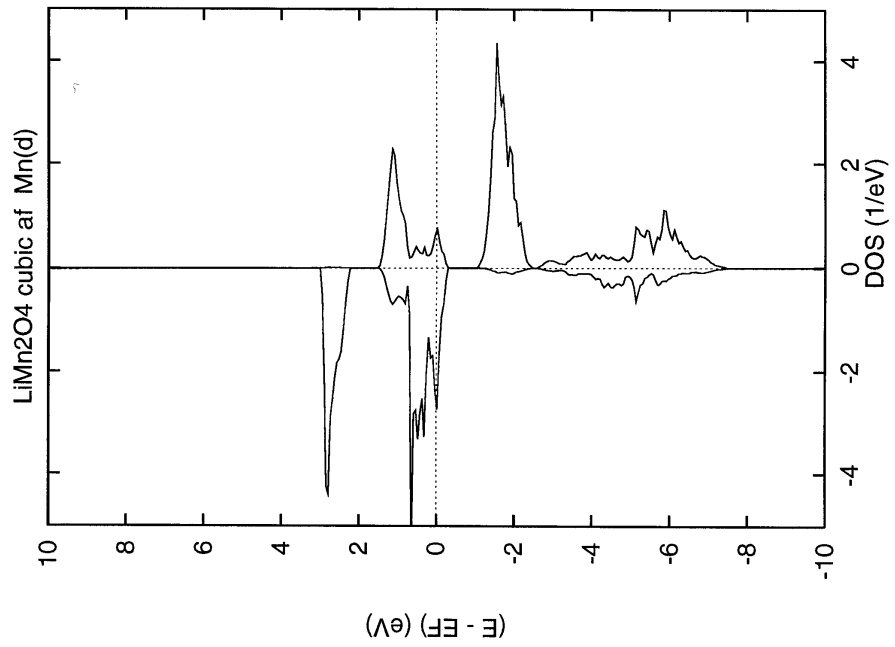

Abb. E.8: Darstellung der DOS der Mangan *d*-Orbitale für Abb. E.7.

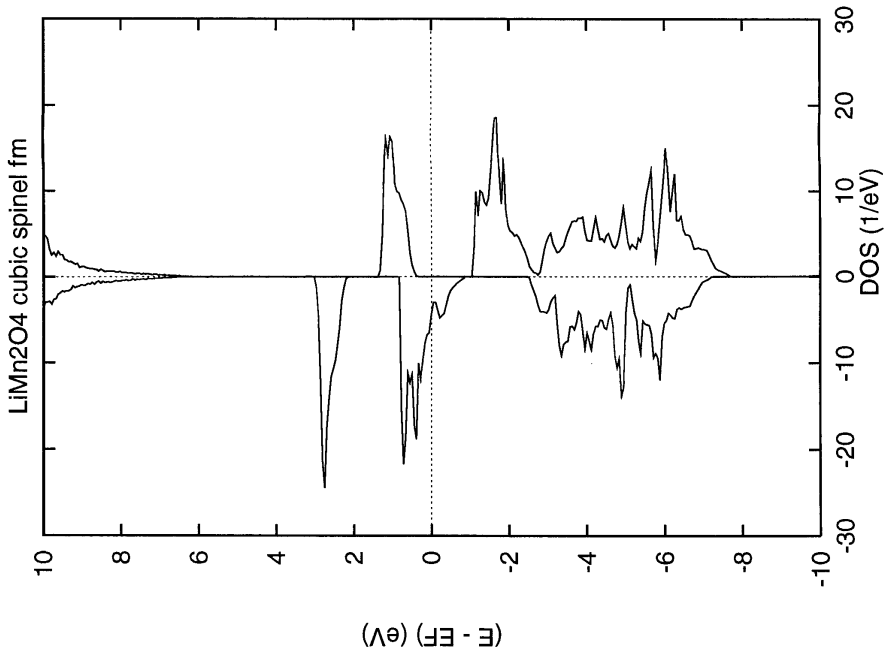

Abb. E.9: Ergebnis der DOS-Rechnung nach dem ASW Verfahren für das System $LiMn_2O_4$ bei ferromagnetischer Betrachtung.

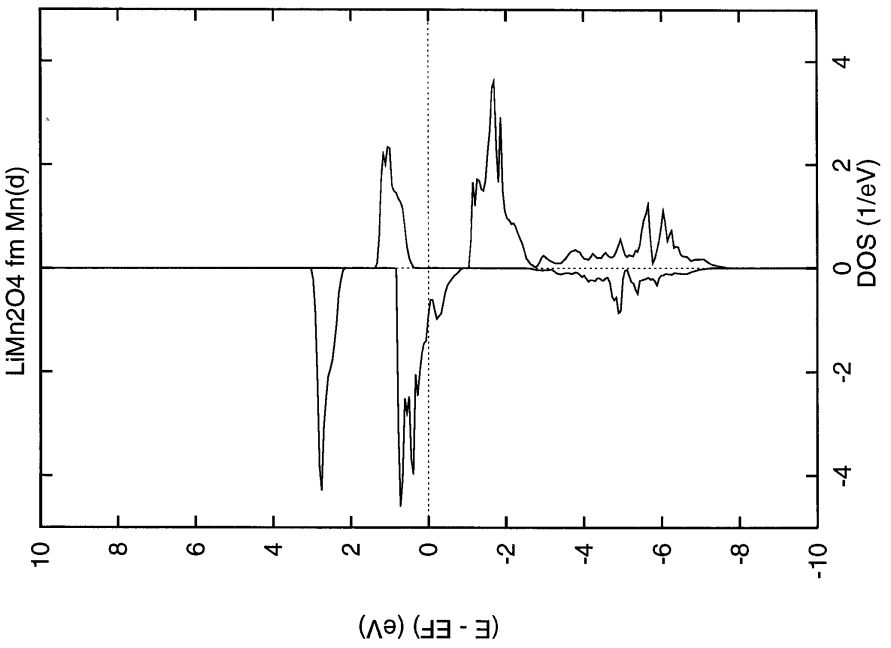

Abb. E.10: Darstellung der DOS der Mangan *d*-Orbitale für Abb. E.9.

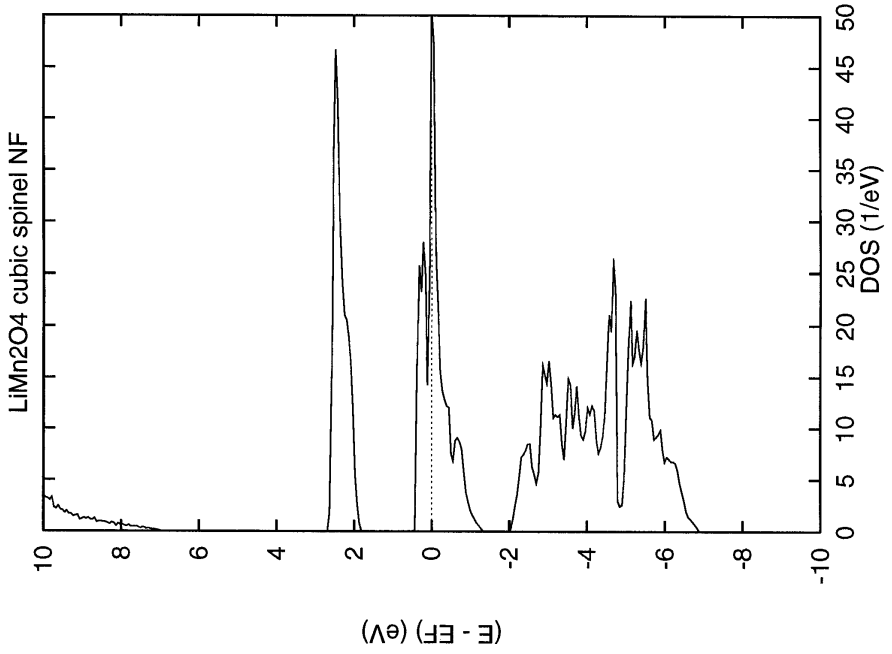

Abb. E.11: Ergebnis der DOS-Rechnung nach dem ASW Verfahren für das System $LiMn_2O_4$ bei nicht-ferromagnetischer Betrachtung.

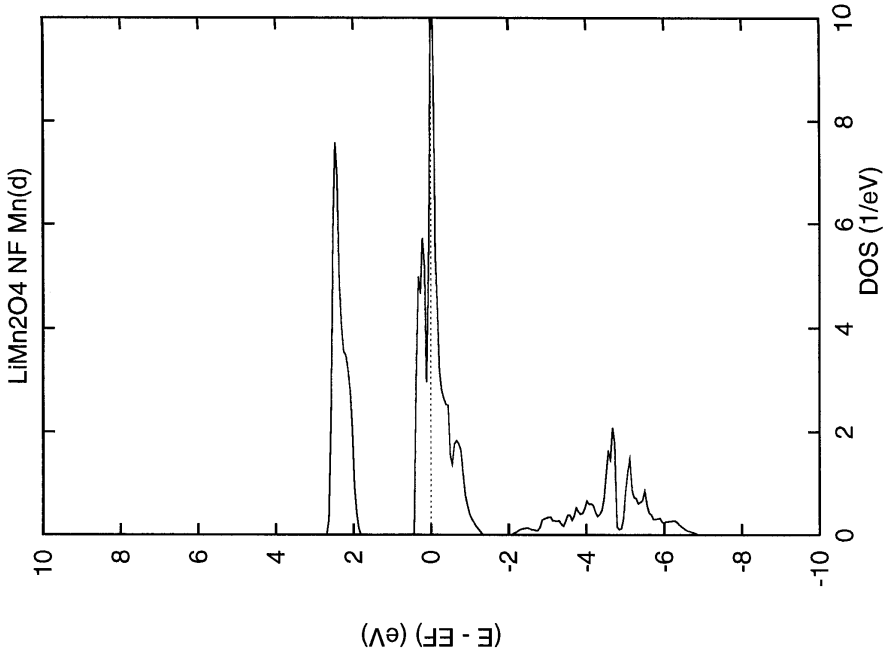

Abb. E.12: Darstellung der DOS der Mangan *d*-Orbitale für Abb. E.11.