

**Elektrochemische und spektroskopische
Untersuchung von Aktivmaterialien für die
Anwendung in Lithium- und Natrium-Ionen-
Batterien**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktorin der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

Katharina Niniane Varena Koch geb. Bösebeck, M. Sc.

2019

Referent: Prof. Dr. Paul Heitjans
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
Leibniz Universität Hannover

Korreferent: Prof. Dr. Michael Binnewies
Institut für Anorganische Chemie
Leibniz Universität Hannover

Tag der Promotion: 30. September 2019

Kurzzusammenfassung

Eine der größten Herausforderungen für den nachhaltigen technologischen Fortschritt der nächsten Jahre ist die Nutzung und Speicherung erneuerbarer Energien. Hierbei spielen sowohl die Weiterentwicklung portabler als auch stationärer Speichertechnologien eine entscheidende Rolle. In Hinblick auf die Anwendung in mobilen Endgeräten und die Entwicklung der Elektromobilität steht die Lithium-Ionen-Batterie in besonderem Fokus. Durch die erhöhte Nachfrage sind der Lithiumpreis und der Preis der anderen in Elektroden eingesetzten Elemente in den letzten Jahren stark angestiegen. Eine bisher weniger erforschte, kostengünstigere Alternative zu Lithium-Ionen-Batterien stellen Natrium-Ionen-Batterien dar. Durch ihre vergleichsweise geringere Leistung und eine im Vergleich zu Lithium herabgesetzte Energiedichte eignet sich diese Technologie insbesondere zur Anwendung als stationärer Energiespeicher. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit sowohl Aktivmaterialien für die Anwendung in Lithium- als auch in Natrium-Ionen-Batterien untersucht. Hierbei wurden unter anderem Zyklovoltammetrie, Impedanzspektroskopie und verschiedene Methoden der NMR-Spektroskopie verwendet.

Für die Weiterentwicklung des Anodenmaterials Graphit wurde eine von dem Arbeitskreis Professor Binnewies der Leibniz Universität Hannover entwickelte Synthesemethode für Kupfermodifikation auf einen natürlichen (*flake*) und auf einen synthetischen Kugelgraphit angewendet. Hierbei konnte eine Verbesserung von Lebensdauer, Kapazität und Leistung des Materials erzielt werden. Mithilfe elektrochemischer und spektroskopischer Methoden konnten die Wirkmechanismen hinter diesen Phänomenen aufgeklärt werden.

Des Weiteren wurde die Machbarkeit für den Einsatz von metal-organic frameworks (MOFs) als Elektrodenmaterialien in Natrium-Ionen-Batterien gezeigt. Es konnte nachgewiesen werden, dass eine elektrochemische Reaktion der organischen *Linker*-Moleküle zu einer teilreversiblen Einlagerung von Natrium führt. Dies bildet eine vielversprechende Grundlage für die weitere Forschung an MOFs zur Anwendung in Natrium-Ionen-Batterien.

Für die Charakterisierung zur Tauglichkeit von $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ als Anodenmaterial für Natrium-Ionen-Batterien konnte eine gute Reversibilität der Reaktion als Natriumionen-Elektrode gezeigt werden. Der Vergleich mit einem mit Kupfer modifizierten Material zeigte in der Zyklovoltammetrie deutlich andere Einflüsse als sie für Graphitanoden in Lithium-Ionen-Batterien nachgewiesen wurden. Mittels ^{23}Na -MAS NMR konnte eine mögliche Position des zusätzlich eingelagerten Natriums bestimmt werden.

Stichworte: Lithium-Ionen-Batterien, Graphit, Festkörper-NMR-Spektroskopie

Abstract

One of the major challenges for a sustainable technological progress over the next few years is the use and storage of renewable energies. Therefore, it is important to further develop the technology of both stationary and portable energy storage. For applications in mobile devices and the development of electromobility the focus is mainly on lithium-ion batteries. Due to increased demand the price of lithium and other elements used in lithium-ion batteries have risen sharply in recent years. A cheaper alternative to lithium-ion batteries are sodium-ion batteries, which so far have not been the center of research activities. This technology is particularly suitable for use as stationary energy storage due to comparatively lower performance and reduced energy density. Therefore, active materials for use in lithium and sodium ion batteries were investigated in this work. Cyclic voltammetry, impedance spectroscopy and various methods of NMR spectroscopy were used.

In order to further enhance the anode material a copper modification was applied to a flake and a spheroidal graphite based on a synthesis method developed by the research group of Professor Binnewies. As a result, an improvement in cycle life, capacity, and performance of the material has been achieved. Using electrochemical and spectroscopic methods the mechanisms behind these phenomena were elucidated.

Furthermore, the feasibility of using metal-organic frameworks (MOFs) as electrode materials in sodium-ion batteries was demonstrated. It was shown that an electrochemical reaction of the organic linker molecules leads to a partially reversible incorporation of sodium. This provides a promising basis for further research on MOFs for use in sodium ion batteries.

For the characterization of $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, a good reversibility of the reaction as a sodium ion electrode was proven. Copper-modified material showed significantly different influences in cyclic voltammetry compared to the measurements for graphite anodes in lithium-ion batteries. By using ^{23}Na -MAS NMR a possible position of the additionally stored sodium was determined.

Keywords: Lithium-ion batteries, graphite, solid-state NMR spectroscopy

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen und Methoden	3
2.1	Diffusion in Festkörpern	3
2.2	Grundlagen elektrochemischer Energiespeicher	8
2.2.1	Elektrochemisches Potential	8
2.2.2	Berechnung von Elektrodenpotentialen, Nernst'sche Gleichung	9
2.2.3	Galvanische Zellen	10
2.2.4	Überspannungseffekte	11
2.3	Lithium-Ionen-Batterien	12
2.3.1	Graphit-Anoden	15
2.3.1.1	Meso Carbon Micro Beads (MCMB)	19
2.3.1.2	Modifikationen	19
2.3.2	Solid Elektrolyte Interface (SEI)	20
2.4	Natrium-Ionen-Batterien	21
2.4.1	Metal-organic frameworks (MOF)	22
2.4.2	Natriumtitanat $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	23
2.5	Impedanzspektroskopie	24
2.6	Elektrochemische Messungen	28
2.6.1	Zyklovoltammetrie	28
2.6.2	Zyklisierungen	31
2.7	Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)	33
2.7.1	Strukturbestimmung	35
2.7.2	Untersuchung der Ionendynamik	36
3	Experimentalteil Lithium-Ionen-Batterien	39
3.1	Herstellung von Elektroden	39

3.1.1	Elektrodenfolien	40
3.1.2	Elektrodenpellets	41
3.1.3	Assemblierung von <i>Swagelok</i> -Zellen	41
3.2	Synthese und Struktur metalldekorierter Graphite	44
3.3	Elektrochemische Charakterisierung metalldekorierter Graphite	47
3.3.1	Voruntersuchungen an Lamellengraphit	48
3.3.2	Meso Carbon Micro Beads (MCMB).....	49
3.3.2.1	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	53
3.3.2.2	Herstellung elektrochemisch interkalierter Materialien.....	55
3.3.2.3	Festkörper-NMR	56
3.4	Diskussion und Zusammenfassung Metalldekorierter Graphite.....	62
4	Experimentalteil Natrium-Ionen-Batterien	64
4.1	Metall-Organic Framework (MOF).....	64
4.1.1	Struktur und Synthese	64
4.1.2	Elektrochemische Charakterisierung.....	66
4.2	Natriumtitanat $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (NTO).....	68
4.2.1	Festkörpersynthese und Charakterisierung	68
4.2.2	Elektrochemische Charakterisierung.....	70
4.2.3	Impedanzmessungen	79
4.2.4	NMR-Messungen	81
4.3	Diskussion und Zusammenfassung Natrium-Ionen-Batterien.....	84
5	Zusammenfassung und Ausblick	86
	Materialverzeichnis	89
	Abbildungsverzeichnis	90
	Literaturverzeichnis.....	97
	Lebenslauf	105

1 Einleitung

Eine der größten Herausforderungen der nächsten Jahre ist die Nutzung und Speicherung erneuerbarer Energien. Ein wesentlicher Motivationsgrund sind die Folgen der Energiegewinnung aus fossilen Brennstoffen für die Umwelt: Der Klimawandel wird auf den erhöhten CO₂-Ausstoß zurückgeführt [1]. Im Pariser Klimaabkommen des Jahres 2015 wurden daher Ziele zur Reduktion des CO₂-Ausstoß vereinbart, um die weltweite Temperaturerhöhung auf weniger als 2 °C zu begrenzen [2]. Zudem sind die bekannten Erdöl- und Erdgas-Vorkommen sowie die vorhandenen Braunkohle-Reserven begrenzt. Die Expertenschätzungen weichen allerdings stark voneinander ab und die Prognosen bis zur Ausschöpfung fossiler Ressourcen liegen zwischen 100 und bis zu 1000 Jahren [3, 4, 5, 6].

Erneuerbare Energiequellen sind heutzutage zum Beispiel Solarenergie, Windenergie und Wasserkraftwerke. Der Anteil erneuerbarer Energien zur Stromerzeugung machte 2016 in Deutschland bereits knapp 34% aus [7] und liegt damit deutlich über dem weltweiten Durchschnitt von ca. 24% [8].

Die Energiegewinnung aus Wind, Sonne und Wasser ist zeitlich nicht steuerbar. Daher sind sowohl zum Ausgleich von zeitlichen Verschiebungen zwischen Stromerzeugung und -nutzung wie auch für portable Anwendungen Energiespeicher zwingend erforderlich. Bekannte, kommerziell nutzbare Speicher sind zum Beispiel elektrochemische Speicher wie Brennstoffzellen, Redox-Flow-Batterien und Lithium-Ionen-Batterien, die Speicherung in Form von Wasserstoff oder stationäre Energiespeicher wie Druckluftspeicher, Pumpspeicher und Schwunräder [9].

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Forschung an elektrochemischen Energiespeichern, da diese einen sehr breiten Anwendungsbereich haben und derzeit als eine der vielversprechendsten Speichertechnologien angesehen werden. Eine hauptsächliche Unterscheidung von Speichertechnologien ergibt sich durch den gewünschten Anwendungsfall als stationärer oder als mobiler Energiespeicher. Im Hinblick auf Energie- und Leistungsdichte sind die Anforderungen an stationäre Speicher deutlich geringer als an mobile Speicher. Im Gegenzug gewinnen die Kosten an Bedeutung. Insbesondere als Lösung für die Elektromobilität werden extrem leistungs- und energiedichte Speicher benötigt, um die Reichweiten zu erhöhen und das Gesamtgewicht der Fahrzeuge zu reduzieren.

Aufgrund dieser Unterscheidung bieten sich, je nach Anwendungszweck, unterschiedliche Technologien an. Für die Anwendung als mobile Stromspeicher sind Lithium-Ionen-Batterien heutzutage Stand der Technik. Um die geforderten Energie- und Leistungsdichten kurzfristig erzielen zu können, wird konstant an Verbesserungen von bereits genutzten Materialien geforscht. Oft sind hierbei zwar mögliche Modifikationen bekannt, die Hintergründe für die eintretenden Verbesserungen jedoch weitgehend unbekannt. Insbesondere die Untersuchung ionischer Transportprozesse in diesen Materialien kann die Grundlagenkenntnis und die Weiterentwicklung dieser Technologien stark vorantreiben.

Eine Problematik von Lithium-Ionen-Batterien (LIBs) stellt die Ressourcenknappheit der benötigten Elemente (Co, Ni, Mn) dar. So hat sich auch der Preis für Lithium seit 2016 bereits verdoppelt [10]. Aus diesem Grund ist zum Beispiel die Nutzung von Natrium-Ionen-Batterien (NIBs) für die Anwendung als stationäre Energiespeicher besonders interessant.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher sowohl mit den Grundlagen der LIB- als auch der NIB-Technologie. Hierbei wurden im Hinblick auf die LIB-Technologie vor allem modifizierte Anodenmaterialien betrachtet. Mit Hilfe verschiedener elektrochemischer und spektroskopischer Methoden sollten die Grundlagen der verschiedenen auftretenden Phänomene geklärt werden. Für die Weiterentwicklung von Natrium-Ionen Speichern wurde als neues Anodenmaterial die Anwendung von metall-organic frameworks (MOFs) in NIBs untersucht. Des Weiteren wurden Lithiumtitanate für die Anwendung sowohl in NIBs als auch LIBs betrachtet.

2 Grundlagen und Methoden

2.1 Diffusion in Festkörpern

Die Diffusionsmechanismen in Festkörpern sind eng mit Defekten verknüpft. Bei den simpelsten Defekten handelt es sich um Punktdefekte und Zwischengitteratome. Diese führen oft zur Diffusion, wie in Abbildung 2-1 gezeigt. Dislokationen, Korngrenzen und Phasengrenzen können wie ein "Diffusionskurzschluss" wirken, da an diesen Stellen die Atombeweglichkeit gegenüber dem Gitter verbessert ist [11].

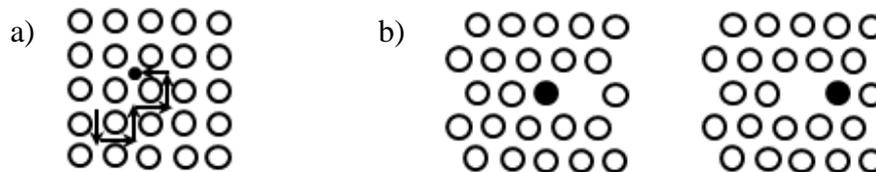


Abbildung 2-1: Verschiedene Diffusionsmechanismen in Festkörpern, a) Diffusion über Zwischengitterplätze, b) Diffusion über Fehlstellen.

Das erste Fick'sche Gesetz (2.1) beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Diffusionsstrom j und dem Gradienten der Konzentration c .

$$j = -D\nabla c \quad (2.1)$$

Hierbei ist D der Diffusionskoeffizient, welcher die Dimensionalität Länge²·Zeit⁻¹ besitzt und in m²s⁻¹ angegeben wird. Gleichung 2.1 ist zu entnehmen, dass D richtungsabhängig ist. Nur in isotropen Medien ist der Diffusionsstrom antiparallel zum Konzentrationsgradienten. Bei einer nicht stationären Betrachtung variieren Diffusionsstrom und die Konzentration abhängig von der Position x und der Zeit t . Für Teilchen, die keine weiteren Reaktionen eingehen, gilt die Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla j = 0. \quad (2.2)$$

Zusammen mit Gleichung (2.1) ergibt sich das zweite Fick'sche Gesetz zu:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla(D\nabla c). \quad (2.3)$$

Hieraus geht hervor, dass die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D nur über Informationen zu den anfänglichen Diffusionsbedingungen und über die Bedingungen an den Korngrenzen möglich ist.

Tabelle 2.1: Direkte und indirekte Methoden zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten (erstellt nach [12]).

Methoden	direkt/indirekt	Kurzbeschreibung
Tracer Diffusion	direkt, makroskopisch	Direkte und akkurate Methode, welche die chemische Zusammensetzung des Materials kaum beeinflusst. Als Tracer werden z.B. radioaktive Isotope oder Fremdatome (Sekundärionen-Massenspektrometrie SIMS) oder auch Kernspins (Feldgradienten NMR (FG-NMR)) genutzt.
Mössbauer-Spektroskopie (MS)	indirekt, mikroskopisch	Sensitive, indirekte Methode, basierend auf dem Mössbauer-Effekt, detektiert Änderungen des Atomkerns (z.B. chemische Verschiebung, Zeeman-Effekt) in Abhängigkeit der Umgebung des Kerns
Quasi-elastische Neutronenstreuung (QENS)	indirekt, mikroskopisch	Indirekte Methode, welche sowohl zur strukturellen Aufklärung als auch zur dynamischen Untersuchung von Diffusionsprozessen genutzt werden kann. Diese basiert auf nicht-elastischen Streuprozessen, welche im Neutronenspektrum zu einer Linienverbreiterung führen.
Festkörper NMR	indirekt, mikroskopisch & makroskopisch	Die Festkörper NMR umfasst eine breite Anzahl an Methoden, welche das gesamte Spektrum mikroskopischer und makroskopischer Diffusionsprozesse abdecken können. Vgl. Kapitel 2.7
Impedanz	indirekt, mikroskopisch & makroskopisch	Mit Hilfe der Impedanzspektroskopie ist es möglich, sowohl mikros- als auch makroskopische Diffusionsprozesse zu untersuchen, es handelt sich um eine indirekte Methode, welche die frequenzabhängige Wechselspannungsantwort eines Materials zur Charakterisierung nutzt. Vgl. Kapitel 2.5

Methoden zur Bestimmung können in zwei Hauptkategorien, direkte und indirekte Methoden, unterteilt werden. Direkte Methoden basieren auf phänomenologischen Diffusionsprozessen und den Fick'schen Gesetzen. Indirekte Methoden nutzen atomistische Modelle von Sprungprozessen und die Einstein-Smoluchowski-Beziehung, um Diffusionskoeffizienten zu bestimmen (vgl. Kapitel 2.5 und 2.6). In Tabelle 2.1 ist ein Auszug verschiedener direkter und indirekter Methoden zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten dargestellt [12].

Die empirische Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D ist häufig über einen Arrhenius-Zusammenhang möglich:

$$D(T) = A_0 \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad (2.4)$$

mit dem präexponentiellen Faktor A_0 und der molaren Aktivierungsenthalpie ΔH . Liegt ein extrinsisch aktivierter Diffusionsmechanismus vor, so entspricht ΔH der Aktivierungsenergie für diesen.

Die Selbstdiffusion von Teilchen in einem Gitter wird nach Einstein-Smoluchowski über das mittlere Verschiebungsquadrat R^2 beschrieben. Bei einer Anzahl von Einzelsprüngen r_i ergibt sich der Verschiebungsvektor R aus der Summe der Einzelvektoren (vgl. Abbildung 2-2).

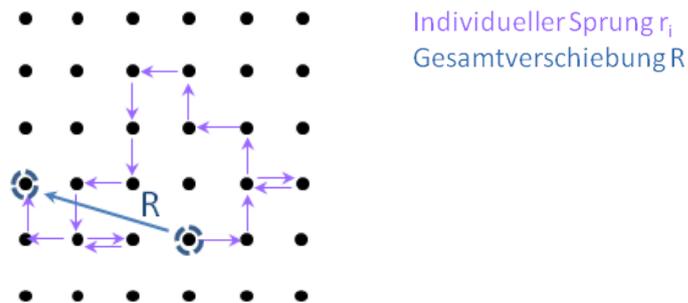


Abbildung 2-2 Selbstdiffusion von Teilchen. Die Gesamtverschiebung R ergibt sich aus vielen Einzelsprüngen r_i .

Für die Betrachtung eines langen Zeitraums t mit $\lim_{t \rightarrow \infty}$ gilt die Einstein-Smoluchowski Relation über das mittlere Verschiebungsquadrat:

$$D = \frac{1}{6t} \langle R^2 \rangle \quad (2.5)$$

Für Sprünge zwischen benachbarten Plätzen ergibt sich in einem kubischen Gitter hieraus:

$$D = \frac{l^2}{2d\tau} \langle R^2 \rangle, \quad (2.6)$$

mit der Sprunglänge l und der mittleren Verweildauer τ . Gültig ist dieser Zusammenhang allerdings nur dann, wenn die Sprungserie nicht korreliert stattfindet. Der Korrelationsfaktor f kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen und sinkt mit steigendem Korrelationsgrad. Für eine völlig unkorrelierte Bewegung, einen *random walk*, ist $f = 1$ [11]. Wird die Bewegung von geladenen Teilchen im elektrischen Feld betrachtet, so ergibt sich nach Nernst-Einstein die Leitfähigkeit σ des diffundierenden Teilchens j aus dem Diffusionskoeffizienten D_j , der Dichte der Ladungsträger n_j und der Ladung q_j des Teilchens. Die Gesamtleitfähigkeit σ ergibt sich aus der Summe der Einzelleitfähigkeiten. Der Nernst-Einstein-Diffusionskoeffizient kann also aus der Gesamtleitfähigkeit über folgende Beziehung bestimmt werden (vgl. Kapitel 2.5, Gl. 2.29):

$$D_j = \frac{\sigma \cdot k_B \cdot T}{n_j \cdot q_j^2} \quad (2.7)$$

Die Dimensionalität des Wirtsgitters hat maßgeblichen Einfluss auf diffusive Prozesse im Material.

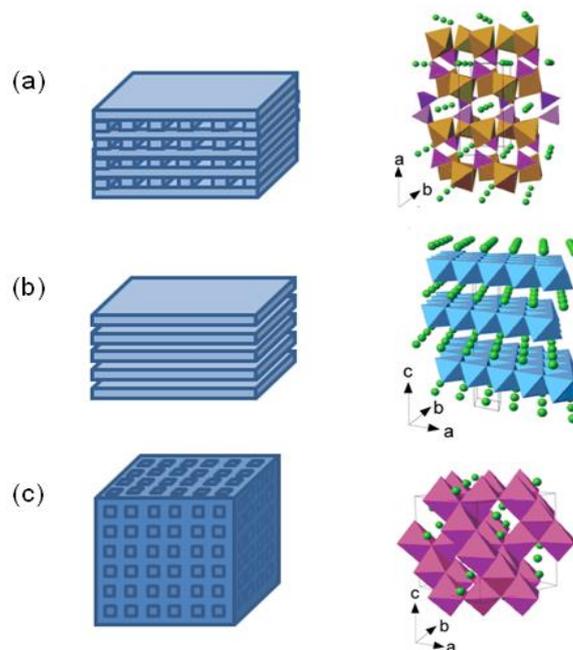


Abbildung 2-3: Darstellung klassischer 1D-, 2D- und 3D-Strukturen anhand von gängigen Kathodenmaterialien. Grün dargestellt sind jeweils die beweglichen Lithium-Ionen.(a)1D-Tunnelstruktur in der Olivinstruktur von LiFePO_4 (b) 2D-Schichtstruktur am Beispiel von LiCoO_2 (c) 3D-Spinellstruktur anhand von LiMn_2O_4 (LMO). Abbildung nach M.S Islam und M.S Whittingham [13, 14].

In Abbildung 2-3 sind Wirtsgitter verschiedener Dimensionalität anhand von schematischen Darstellungen und Kristallstrukturen von Kathodenmaterialien dargestellt. Mit der Erhöhung der Dimensionalität des Gitters erhöht sich auch die Anzahl der Freiheitsgrade der Bewegung der Lithium-Ionen. Somit liegt die Annahme nahe, dass die Diffusion in höherdimensionalen Gittern schneller ist. Für viele Anwendungsbeispiele bestätigt sich diese Annahme [15, 16], jedoch gibt es auch Beispiele wo dies nicht bestätigt werden kann. W. Kuchler *et al* fanden eine bessere *Quasi 2D-Diffusion* von Lithium in LiTiS_2 im Vergleich zur 3D-Diffusion [17]. Auch A. Kuhn *et al* fanden eine bessere Diffusivität für die Quasi 1D-Diffusion im Vergleich zur 3D-Diffusion von Lithium in $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ [18].

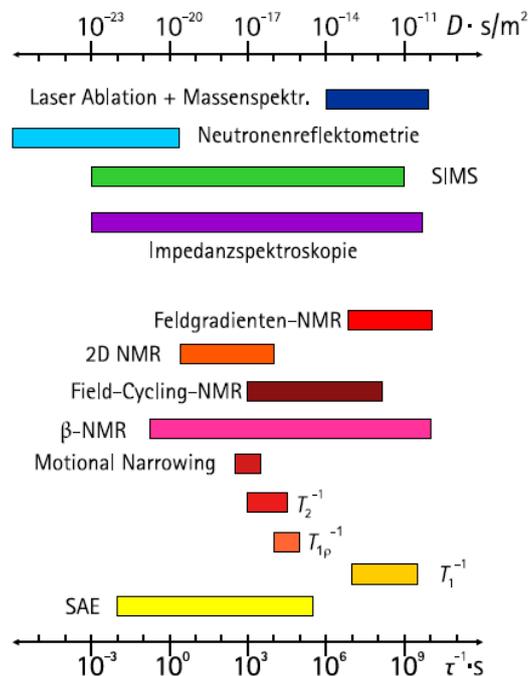


Abbildung 2-4: Vergleich verschiedener Methoden zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten und Teilchensprungraten für verschiedene dynamische Bereiche. Abbildung von B. Ruprecht [19].

Wie in Abbildung 2-4 dargestellt, werden mit unterschiedlichen Methoden Diffusionskoeffizienten verschiedener Größenordnung zugänglich. Auffällig ist hierbei, dass verschiedene Methoden der NMR-Spektroskopie kleine dynamische Bereiche abdecken, und in Kombination Zugriff auf einen weiten Bereich von Transportvorgängen liefern.

In der vorliegenden Arbeit werden die indirekten Methoden der Impedanzspektroskopie und verschiedene Ansätze aus der NMR-Spektroskopie zur Charakterisierung von Diffusionsprozessen in Festkörpern verwendet (vgl. Kapitel 2.7).

2.2 Grundlagen elektrochemischer Energiespeicher

Im folgenden Kapitel werden die grundlegenden Mechanismen und Phänomene von elektrochemischen Energiespeichern, sogenannter Galvanischer Elemente, erklärt.

2.2.1 Elektrochemisches Potential

Die Grundlage für die Funktion von Galvanischen Elementen bilden die unterschiedlichen elektrochemischen Potentiale einzelner Komponenten. Die Bildung des elektrochemischen Potentials wird im Folgenden erklärt.

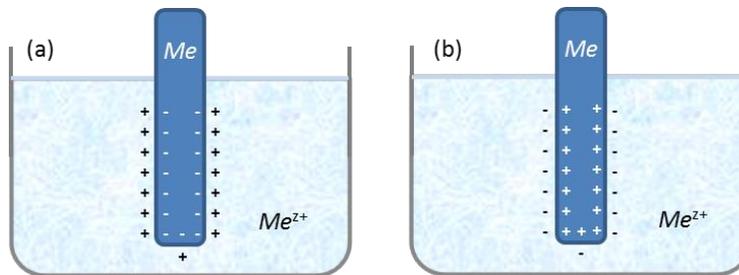


Abbildung 2-5: Einstellung des Gleichgewichts und Aufbau einer Potentialdifferenz für den Fall (a) $\mu_{Me^{z+}}(Lsg.) > \mu_{Me^{z+}}(fest)$ und für den Fall (b) $\mu_{Me^{z+}}(Lsg.) < \mu_{Me^{z+}}(fest)$.

Das chemische Potential μ_j beschreibt die nötige Energiemenge um 1 mol der Komponente j aus einer wechselwirkungsfreien Umgebung in Mischung zu bringen:

$$\mu_j = \mu_j^0 + RT \cdot \ln(a_j) \quad (2.8)$$

mit dem chemischen Standardpotential μ_j^0 und der Aktivität a_j . Zwei unterschiedliche Mischphasen (I) und (II) befinden sich dann im chemischen Gleichgewicht, wenn für alle Unterkomponenten die chemischen Potentiale in beiden Mischphasen gleich sind:

$$\mu_j(I) = \mu_j(II). \quad (2.9)$$

Wird eine Gleichgewichtseinstellung am Beispiel eines festen Metalls Me und einer Lösung dieses Metalls betrachtet, so muss für die Einstellung des Gleichgewichts eine Ladungsübertragung stattfinden:

$$0 = \mu_{Me^{z+}}(Lsg.) - \mu_{Me^{z+}}(fest) \quad (2.10)$$

Abhängig von den energetischen Verhältnissen in dem System bedeutet dies entweder eine Metallauflösung oder Abscheidung, wie in Abbildung 2-5 dargestellt [20].

Da die Einstellung des Gleichgewichts eine Ladungsübertragung beinhaltet, bilden sich hierbei elektrostatische Rückhaltekräfte aus. Dies führt dazu, dass zusätzlich zu dem chemischen Potential der Komponente j auch die elektrische Arbeit $z_j F \varphi$ für die Umsetzung eines Mols der z -fach geladenen Komponente j berücksichtigt werden muss:

$$\mu_j(I) + z_j F \varphi(I) = \mu_j(II) + z_j F \varphi(II). \quad (2.11)$$

Hierbei ist φ das Galvani-Potential der jeweiligen Phase. Aus dieser Beziehung ergibt sich das elektrochemische Potential μ_j^* :

$$\mu_j^* = \mu_j + z_j F \varphi = \mu_j^0 + RT \cdot \ln(a_j) + z_j F \varphi. \quad (2.12)$$

2.2.2 Berechnung von Elektrodenpotentialen, Nernst'sche Gleichung

Bei der Betrachtung eines zweiphasigen Systems gilt für die Galvani-Spannung $\Delta\varphi$:

$$\Delta\varphi = \varphi(I) - \varphi(II). \quad (2.13)$$

Für den stromlosen Fall folgt $\Delta\varphi = \Delta\varphi_0$. Hieraus ergibt sich, mit φ_{ME} für das Galvani-Potential in der Elektrode und φ_L für das Galvani-Potential der Lösung:

$$0 = \mu_{Me^{z+}}^0 + RT \ln(a_{Me^{z+}}) + zF \varphi_L - (\mu_{Me}^0 + RT \ln(a_{Me}) + zF \varphi_{Me}). \quad (2.14)$$

Unter Betrachtung des Gleichgewichtsfalls kann zu

$$\Delta\varphi_0 = \varphi_{Me} - \varphi_L = \frac{\mu_{Me^{z+}}^0 - \mu_{Me}^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{a_{Me^{z+}}}{a_{Me}}\right) \quad (2.15)$$

umgeformt werden. Da das Galvani-Potential des Lösungsinnenen nicht messbar ist, ergibt sich für den bezuglosen Fall, unter Berücksichtigung der Regel der Aktivität für reine Phasen $a_{Me} = 1$:

$$\varphi_0 = \varphi_{00} + \frac{RT}{zF} \ln(a_{Me^{z+}}) \quad (2.16)$$

mit $\Delta\varphi_{00} = (\mu_{Me^{z+}}^0 - \mu_{Me}^0)/zF$. Diese Gleichung ist als Nernst'sche Gleichung bekannt. Auch für Redoxelektroden, also inerte Elektroden die als Elektronendonator- oder Akzeptor für eine Redoxreaktion einer Spezies innerhalb der Lösung wirken, bilden sich ein Gleichgewicht und eine Doppelschicht aus. Hierbei werden die elektrochemischen Potentiale der Elektronen im Metall und in der gelösten Spezies betrachtet. Für den bezugslosen Fall gilt:

$$\Delta\varphi_0 = \varphi_{00} \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (2.17)$$

2.2.3 Galvanische Zellen

Galvanische Zellen setzen sich aus zwei Elektroden mit zugehörigem Elektrolytsystem, einem Separator und einem elektrischen Leiter zwischen den Elektroden zusammen, wie am Beispiel des Daniell-Elements in Abbildung 2-6 dargestellt. Die erste Galvanische Zelle, welche als kontinuierliche Stromquelle genutzt wurde, war die von Alessandro Volta im Jahre 1800 entwickelte Voltasche Säule, der Vorgänger heutiger Batterien [21]. Das heute als Daniell-Element bekannte Galvanische Element aus Zink und Kupfer, beruht auf demselben Prinzip wie die Voltasche Säule. Sie wurde im Jahr 1836 entwickelt und zeigt bereits einen ähnlichen Aufbau im Vergleich zu heutigen Batterien.

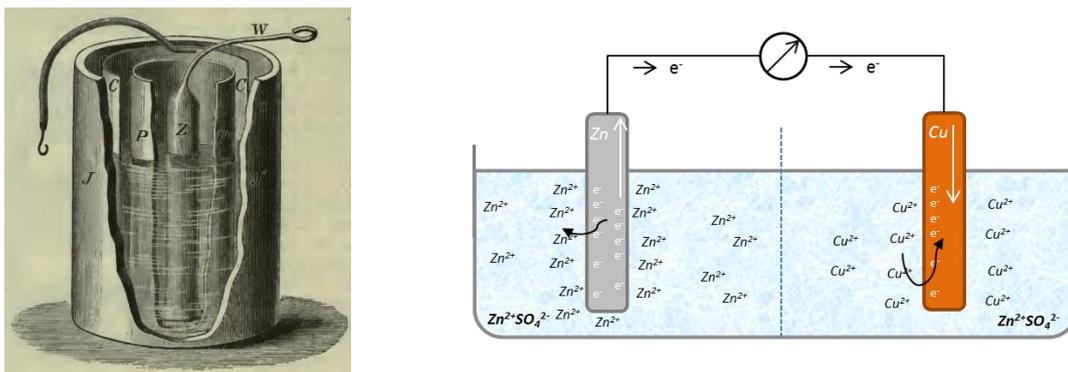


Abbildung 2-6: links Daniell-Element, Diaphragma = Tonzylinder [22] rechts: Wirkprinzip eines Daniell-Elements, eigene schematische Darstellung nach Hamann und Vielstich [20].

Das Wirkprinzip Galvanischer Elemente liegt in der Umwandlung von chemischer in elektrische Energie. Dies funktioniert über die unterschiedlichen elektrochemischen Potentiale der einzelnen Halbzellen (vgl. Kapitel 2.2.1). Für den Fall des Daniell-Elements ergeben sich die Potentiale aus den Halbzell-Gleichungen nach Gl. 2.15 wie folgt:

$$\Delta\varphi_{0(Zn/Zn^{2+})} = \varphi_{00} \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn}} \quad (2.18)$$

$$\Delta\varphi_{0(Cu/Cu^{2+})} = \varphi_{00} \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu}} \quad (2.19)$$

Unter Berücksichtigung von $a_i = 1$ für feste Phasen ergibt sich für die Spannung U zwischen den beiden Halbzellen

$$U = \Delta\varphi_{0(Zn/Zn^{2+})} - \Delta\varphi_{0(Cu/Cu^{2+})} \quad (2.20)$$

für den Gleichgewichtsfall $i = 0$. Der stromlose Fall wird bei einer Messung meist durch den Einsatz eines hochohmigen Voltmeters realisiert.

Für verschiedene Methoden zur Charakterisierung von elektrochemischen Reaktionen, wie zum Beispiel der Zyklovoltammetrie, ist allerdings ein Stattfinden der Reaktion mit einem Strom $i \neq 0$ Voraussetzung. Hierbei treten die in Kapitel 2.2.4 beschriebenen Überspannungseffekte auf.

2.2.4 Überspannungseffekte

Bei Stromfluss unterscheidet sich das Elektrodenpotential φ vom Elektrodenpotential φ^0 des Gleichgewichtsfalls um die sogenannten Überspannungseffekte η_{ges} . Diese werden grundsätzlich in drei verschiedene Effekte unterteilt:

Durchtrittsüberspannung η_D , Konzentrationsüberspannung η_c und Diffusionsüberspannung η_{IR} , somit gilt:

$$\varphi - \varphi_0 = \eta_{ges} = \eta_D + \eta_K + \eta_{IR} \quad (2.22)$$

Die Durchtrittsüberspannung ist gegeben durch die limitierte Geschwindigkeit der Ladungsübertragung durch die Phasengrenze. Die Konzentrationsüberspannung ergibt sich durch ein lokales Konzentrationsgefälle im Elektrolyten, welches sich durch eine sehr hohe oder sehr niedrige Konzentration der aktiven Spezies an der Elektrode äußert. Somit ergibt

sich ein lokal geändertes elektrochemisches Potential des Elektrolyten. Die Diffusionsüberspannung η_{IR} liegt dem Innenwiderstand des Elektrolyten und des Separators zugrunde und ist damit ein linearer Effekt ηIR . Dieser führt insbesondere bei hohen Strömen zu einem verlangsamten Ladungsaustausch zwischen den Halbzellen und damit zu einer gehemmten Reaktion. Überspannungseffekte treten sowohl an der Anode als auch an der Kathode auf und summieren sich insgesamt zum Spannungsverlust des Galvanischen Elements.

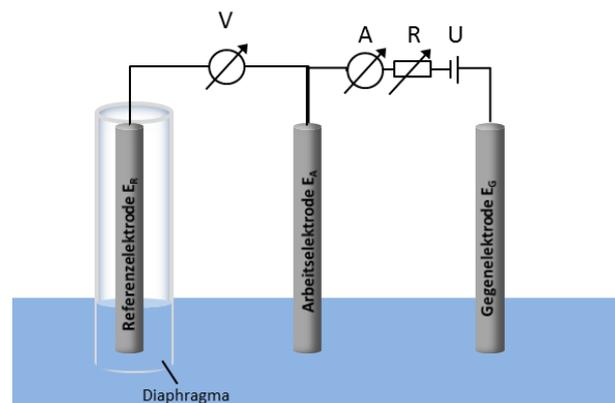


Abbildung 2-7: Drei-Elektroden-Aufbau zur elektrochemischen Charakterisierung von Elektrodenreaktionen. Eigene Darstellung nach [20].

Aufgrund dieser Effekte wird bei elektrochemischen Messungen häufig ein Dreielektroden-Messaufbau gewählt. Hierbei wird die zu untersuchende Elektrode als Arbeitselektrode und die zweite stromführende Elektrode als Gegenelektrode bezeichnet. Um die Überspannungseffekte der Gegenelektrode als Einflussfaktor auf das zu bestimmende Reaktionspotential ausschließen zu können, wird eine dritte, stromlose Referenzelektrode eingeführt (vgl. Abbildung 2-7). In wässrigen Systemen werden als Referenzelektroden häufig Elektroden zweiter Art verwendet, wie z.B. die Kalomel-Elektrode. Für nicht wässrige Systeme gibt es solche etablierten Elektroden bisher nicht. Als Referenzelektrode für die Charakterisierung von Lithium-Ionen-Insertionsmaterialien wird gängigerweise metallisches Lithium verwendet [23].

2.3 Lithium-Ionen-Batterien

Der erste kommerzielle Lithium-Ionen-Akkumulator, ein Lithium-Cobaltoxid-Akkumulator, basiert auf dem Machbarkeitsnachweis von John B. Goodenough und wurde 1980 entwickelt [24]. Heutzutage sind Lithium-Ionen-Batterien der Stand der Technik, sowohl für die

Anwendung als mobile Energiespeicher, wie zum Beispiel Mobiltelefone oder Laptops, als auch für die Anwendung in der Elektromobilität [25, 26].

In der Batterietechnik wird generell zwischen primären und sekundären Energiespeichern unterschieden. Ein primärer Energiespeicher kann ausschließlich entladen werden, da der Prozess der Energieabgabe irreversibel ist. Ein Beispiel der Lithium-Ionen-Technik ist hier die Lithium-Mangandioxid-Zelle, welche als nicht wieder aufladbare Batterie bekannt ist. Sekundäre Energiespeicher, auch als Akkumulatoren bezeichnet, haben einen reversiblen Einlagerungsprozess, wodurch Energie sowohl abgegeben als auch erneut gespeichert werden kann. Klassische Lithium-Ionen-Batterien fallen in diese Kategorie.

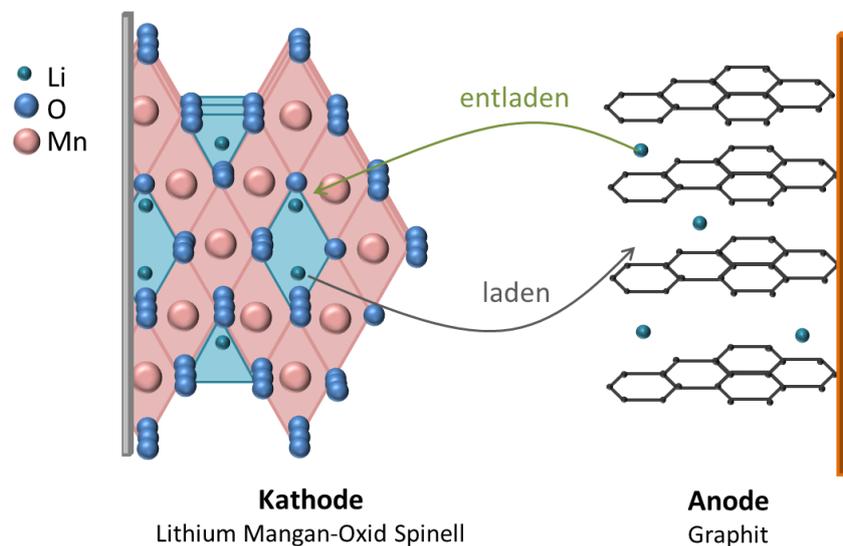


Abbildung 2-8: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines LIB; anhand des Beispiels LMO als Kathoden- und Graphit als Anodenmaterial. In Entladerichtung, also Stromentnahme, werden Lithium-Ionen aus den Graphitschichten ausgelagert und in die Kristallstruktur des LMO eingelagert. Es handelt sich hierbei um eine reversible Reaktion und somit um einen sekundären Energiespeicher.

Die Elektroden werden am Beispiel des Entlade-Falls definiert und diese Definition bleibt durchgängig erhalten, somit ist zum Beispiel die Graphitelektrode immer als Anode und das Übergangsmetalloxid, wie LMO, immer als Kathode bezeichnet. Dies gilt auch für den Lade-Fall, obwohl sich hier die Verhältnisse umdrehen. Ein Schema einer Lithium-Ionen Zelle ist anhand von Abbildung 2-8 dargestellt. Die Funktion einer LIB entspricht den in Kapitel 2.2.3 dargelegten Mechanismen, mit dem Unterschied, dass keine Metallelektroden verwendet werden. Anstatt der Abscheidung/Auflösung eines Metalls werden Kristallstrukturen bzw. Insertionsmaterialien verwendet.

Wie in Abbildung 2-8 gezeigt werden beim Ladeprozess anodenseitig Lithium-Ionen in die Graphitschichten eingelagert. Im vollen Ladezustand hat die Anode eine Zusammensetzung von LiC_6 . Die Einlagerung findet hierbei schrittweise statt, wie im nächsten Kapitel näher erläutert wird.

Aus der Kathode hingegen werden während des Ladeprozesses Lithium-Ionen ausgelagert. Entscheidend für gute Kathodenmaterialien sind also der Lithiumgehalt, die entnehmbare Menge an Lithium, die Gitterstabilität wie auch das elektrochemische Potential des Materials. Die kommerziell gängigsten Kathodenmaterialien heutzutage sind Nickel-Mangan-Cobaltoxid (NMC) und Lithium-Eisenphosphat (LFP) [25]. Die Unterschiede der Materialien liegen bereits in ihrer Struktur begründet. Bei LFP handelt es sich um einen Ionenleiter mit einer Olivin-Struktur während NMC, wie auch das eng verwandte Lithium-Cobaltoxid, eine Schichtstruktur aufweist und ein 2D-Ionenleiter ist. LFP wird hauptsächlich eingesetzt, wenn viele Lade- und Entladezyklen benötigt werden. Dies ist zum Beispiel der Fall bei Lithium-Ionen Starterbatterien oder Antriebstrangbatterien in Taxis [26]. LFP bietet in Kombination mit Graphit vor allem eine sehr sichere Technologie, da wenige Zersetzungsreaktionen des Materials auftreten. NMC wird vor allem für Bereiche eingesetzt, die eine besonders hohe Energie- und Leistungsdichte erfordern, wie der Einsatz in rein elektrischen Fahrzeugen.

Neben den eingesetzten Elektrodenmaterialien spielen auch der Binder, der Separator, das verwendete Leitsalz, die Lösemittel und die verwendeten Ableiter eine große Rolle für die Leistungsfähigkeit der Batterie. Der wohl am weitesten verbreitete Binder für Elektroden ist Polyvinylidenfluorid (PVDF). Gelöst in N-Methyl-2-Pyrrolidon (NMP) entsteht ein gelartiges Gemisch. Dieses bildet eine gleichmäßige Polymer-Matrix, die Aktivmaterialien und Leitzusätze bindet. Für die Anwendung als anodenseitiger Binder kann auch Carboxy-Methyl-Cellulose (CMC) verwendet werden. Als Lösemittel bietet sich hier Wasser an. Wie anhand des Beispiels des Daniell-Elements (Kapitel 2.2.3) gezeigt, wurde ein Tonzylinder als Separator genutzt, welcher allerdings durch den sehr hohen Innenwiderstand zu einer sehr schlechten Leistungsfähigkeit des Elements führte (vgl. Kapitel 2.2.4 Überspannungen).

Heutzutage werden sehr dünne Separatoren aus zumeist Polyethylen verwendet. Um die Sicherheitseigenschaften und die Beständigkeit der Separatoren zu gewährleisten, werden diese häufig mit Keramiken beschichtet [27, 28]. Gemeinhin wird die Kombination von Leitsalz, Additiven und Lösemitteln als Elektrolyt bezeichnet und findet hier so auch weiter

seine begriffliche Verwendung. Die gängigsten Lösemittel für den Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien sind Ethylencarbonat (EC), Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC) und Polyethylencarbonat (PC). Letzteres wird in der Regel nur als Zusatz verwendet, da PC eine sehr hohe Viskosität und damit schlechte Temperaturperformance besitzt. Das häufigste Leitsalz ist LiPF_6 , welches eine besonders gute Ionenmobilität in den verwendeten Lösemitteln zeigt. Bei der Zersetzung von LiPF_6 kann in Verbindung mit Wasser Flusssäure entstehen, welche zwar schädigend auf die Elektroden einwirkt und generell ein hohes Gesundheitsrisiko aufweist, jedoch auch die Bildung des nötigen AlF_3 auf dem Stromsammler ermöglicht [29].

Konventionell wird als Additiv vor allem Vinylencarbonat (VC) eingesetzt. Es wird in Carbonatlösungen sofort reduziert und homolytisch gespalten [30, 31], hierbei werden ungesättigte Lithium-Dicarbonatkomplexe gebildet. Diese unterstützen wiederum die Bildung einer Solid Elektrolyte Interface (SEI, Vgl. Kapitel 2.3.2), die besonders gute Transporteigenschaften für Lithium besitzt [32, 33, 34]. Als Ableiter werden anodenseitig dünne Kupferfolien eingesetzt, da Kupfer eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit besitzt und leicht ist. Kathodenseitig lässt sich Kupfer aufgrund seines Zersetzungspotentials nicht nutzen, daher wird Aluminium verwendet. Da das Augenmerk dieser Arbeit auf der Erforschung von Anodenmaterialien und insbesondere Graphit liegt, wird auf diese im Weiteren näher eingegangen. Aufgrund der hohen Bedeutung der SEI-Schicht für die Eigenschaften der Anode wird auch diese im Folgenden tiefergehend betrachtet.

2.3.1 Graphit-Anoden

Graphit ist, neben Diamant, Fullerenen und Nanoröhren eine der Modifikationen des Kohlenstoffs [35]. Die Nutzung von verschiedenen Graphiten als Anodenmaterial ist der aktuelle Stand der Technik [25, 26, 36]. Gründe hierfür sind vor allem der geringe Preis, die vergleichsweise hohe Kapazität und die recht gute Reversibilität der Reaktion. Aufgrund dieser Eigenschaften wird Graphit als Modifikation des Kohlenstoffs im Folgenden weiter betrachtet, obwohl zum Beispiel auch der Einsatz von Nanoröhren als Anodenmaterial denkbar wäre [37]. Graphit ist aus Graphen-Schichten oder auch Basalebene genannt, parallelen kristallinen Schichten aufgebaut. In den Basalebene sind die Kohlenstoffatome kovalent gebunden und bilden eine sechseckige, wabenartige Struktur.

In Abbildung 2-9 ist eine Schichtstruktur im A-B-Typ eines Graphits zusammen mit der Orbitalstruktur der vorliegenden sp^2 -Hybridisierung gezeigt. Hierdurch sind die π -Elektronen entlang der Schichten delokalisiert. Aufgrund dieser Struktur weist Graphit innerhalb der Graphen-Schichten eine hohe mechanische Stabilität und eine sehr gute elektrische und thermische Leitfähigkeit auf. Orthogonal zu den basalen Schichten hingegen ist die Leitfähigkeit sehr schlecht.

In der Natur kommt Graphit makrokristallin, als sogenannter *flake* Graphit, auch *Lamellen*-Graphit bezeichnet, oder als amorpher Kohlenstoff vor. Synthetisch kann Graphit in der natürlichen *flake* Form hergestellt werden. Es ist aber auch möglich andere Strukturen wie zum Beispiel kugelförmige Partikel zu synthetisieren.

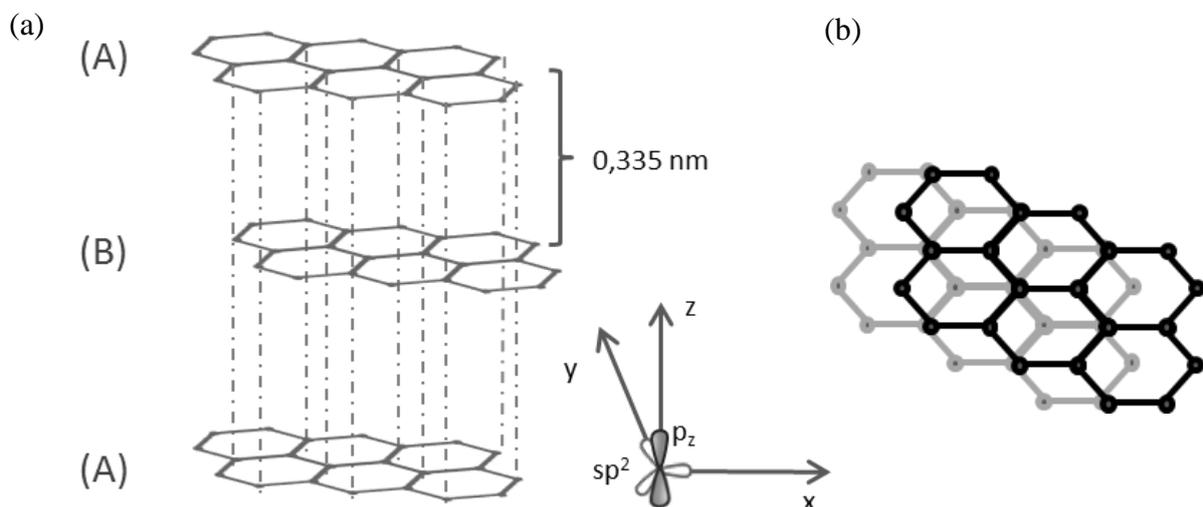


Abbildung 2-9: (a) Schichtaufbau von Graphit und Darstellung der sp^2 -Orbitale. Eigene Darstellung nach [38]. (b) Draufsicht auf die Struktur zur Verdeutlichung der Schichten-Anordnung.

Die elektrochemischen Eigenschaften von Graphit sind, wie bereits erwähnt, gut. Graphit bildet, mit einem niedrigen elektrochemischen Standardpotential gegen Lithium von 0,1 V [39], eine große Potentialdifferenz in Kombination mit gängigen Kathodenmaterialien. Dies führt zu einer besonders guten Energiedichte der Zellen, da die nominale Spannung U_{nom} somit sehr hoch liegt. Des Weiteren liegt die Kapazität des Materials mit 370 Ah/kg, berechnet durch Faraday'sche Gesetze mit einer vollständigen Reaktion zu LiC_6 , vergleichsweise hoch. Hierbei wird Lithium zwischen den basalen Schichten eingelagert beziehungsweise interkaliert. Die Interkalation in die Graphitstruktur findet schrittweise, meist über die Kanten und nicht über die basalen Flächen statt.

Die Einlagerungsschritte werden als Stufen bezeichnet und sind in Abbildung 2-10 dargestellt. Für die Interkalation müssen sich die solvatisiert vorliegenden Lithium-Ionen zunächst dem Graphit-Gitter nähern und beim Eintreten in die Schicht die Solvathülle abstreifen. Es folgt die Diffusion in das Wirtsgitter. Die sogenannte 4. Interkalationsstufe hat das Verhältnis von Lithium zu Kohlenstoff von 1 zu 24. Mit Fortschreiten des Interkalationsgrades erhöht sich der Lithiumgehalt pro Stufe um den Faktor 6, somit ergeben sich die folgenden Zusammensetzungen mit absteigender Stufe: LiC_{24} , LiC_{18} , LiC_{12} und LiC_6 [40]. Auf diese Weise entstehende Materialien, die Interkalationsprodukte von zum Beispiel Lithium, aber auch von anderen Alkalimetallen in Graphit werden als Graphite Intercalation Compounds (GICs) bezeichnet.

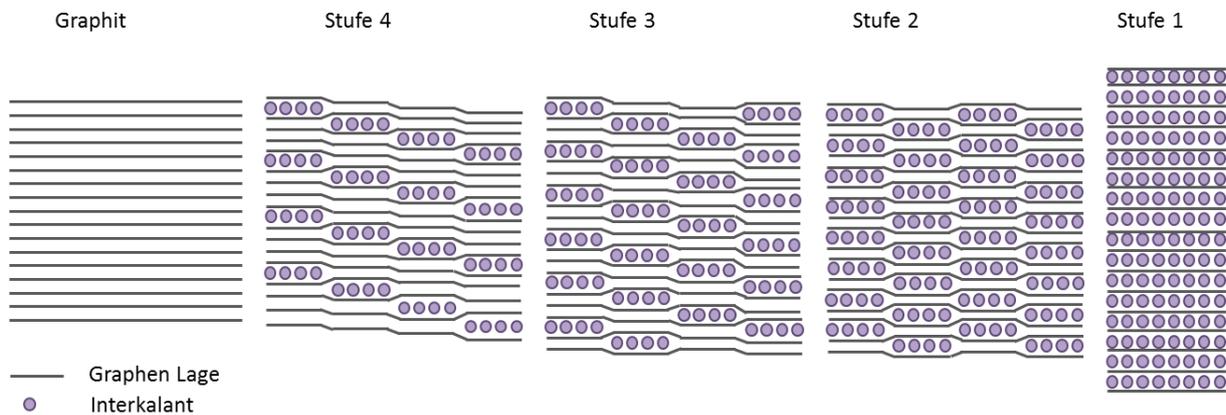


Abbildung 2-10: Darstellung der verschiedenen Interkalationsstufen von Graphit. Eigene Darstellung nach [40].

Bekannte Nachteile beim Einsatz von Graphiten als Anodenmaterialien sind insbesondere das schwer zu kontrollierende Wachstum des *Solid Electrolyte Interface* (SEI, vgl. Kapitel 2.3.2 [41]) und die Volumenausdehnung des Graphits während der Interkalation. Diese beiden Phänomene sind miteinander verknüpft und können durch unterschiedliche Maßnahmen beeinflusst werden. Gängige Methoden, um die elektrochemischen Eigenschaften von Graphit zu verbessern, sind zum Beispiel Modifikationen (vgl. Kapitel 2.3.1.2), die Änderung der Partikelgröße und die Änderung des Formierungsschrittes [41]. Eine der Hauptursachen für unkontrolliertes SEI-Wachstum liegt in der Bildung von Rissen im Graphit, welches zu einer SEI-Neubildung in diesen führt. Verursacht werden solche Risse durch extreme Volumenausdehnung, wie sie zum Beispiel bei der Co-Interkalation von solvatisierten Lithium-Ionen vorkommt (siehe Abbildung 2-11).

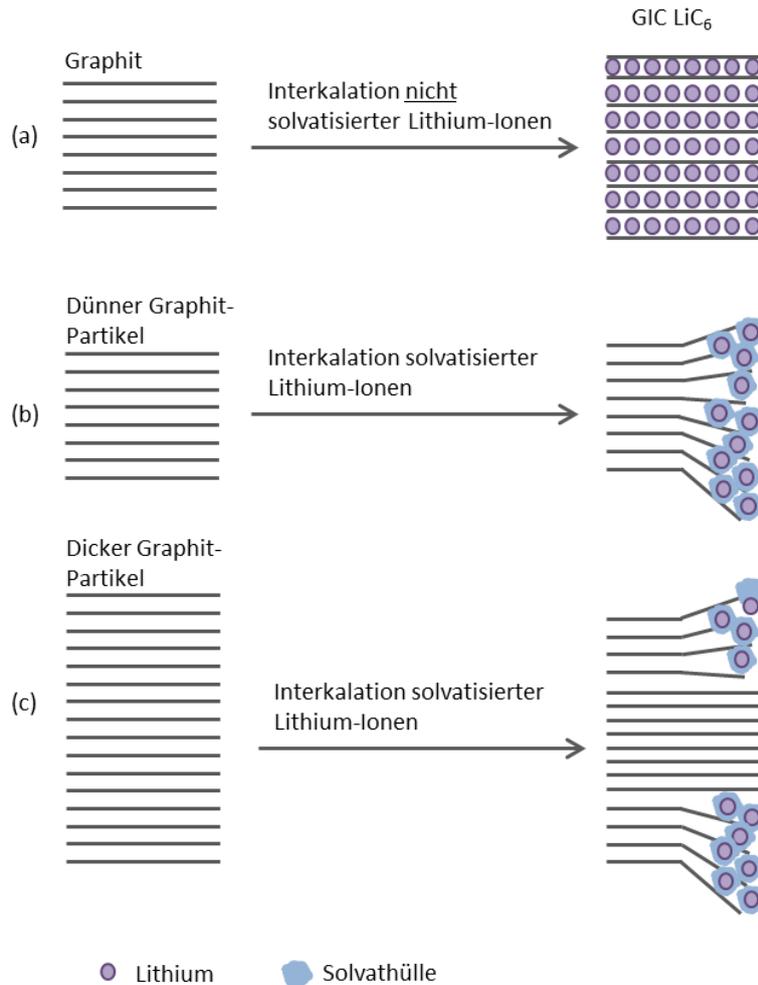


Abbildung 2-11: Schematische Darstellung des Einflusses der Schichtdicke von Graphitpartikeln auf die Co-Interkalation von solvatisierten Lithium-Ionen. (a) idealisierte Darstellung der reinen Einlagerung nicht solvatisierter Lithium-Ionen, mit einer Volumenausdehnung von 12% [41]; (b) Dünner Graphitpartikel wie zum Beispiel natürlicher *flake* Graphit. Die Einlagerung von solvatisierten Ionen ist grundsätzlich in alle Schichten möglich, dies führt zu einer Volumenausdehnung von bis zu 200%; (c) Darstellung eines sehr dicken Graphitpartikels, wie zum Beispiel eines synthetischen Kugelgraphits. Die innen liegenden basalen Ebenen werden durch die Co-Interkalation in die äußeren Schichten zusätzlich stabilisiert. Die Interkalation in die inneren Schichten findet nicht statt.

Der Einfluss der Partikelgröße auf diesen Mechanismus wurde unter anderem von Winter *et al.* beschrieben [42]. Bei dünneren Graphitpartikeln kann die Co-Interkalation von solvatisierten Lithium-Ionen demnach im Vergleich zu dickeren Partikeln vermehrt stattfinden. Wie in Abbildung 2-11 aufgezeigt, bildet sich bei der Solvat-Einlagerung in die äußeren Graphitschichten ein steigender mechanischer Druck auf die inneren Schichten aus. Dies verhindert die weitere Ausdehnung und damit die Co-Interkalation von Solvat in die inneren Schichten. Dickere Graphitpartikel lagern also weniger Solvat ein [42, 43]. Weiterhin hat auch das Verhältnis von basalen Flächen zu den Kanten des Graphits einen signifikanten Einfluss, da die Interkalation nur über die Kanten stattfindet [44].

2.3.1.1 Meso Carbon Micro Beads (MCMB)

Bei *Meso Carbon Micro Beads* (MCMB) handelt es sich um kugelförmige, synthetische Graphite, welche eine Größenverteilung von durchschnittlich 1 - 40 μ m besitzen können. Zur Synthese können verschiedene Verfahren verwendet werden wie zum Beispiel die Herstellung aus isotropem Naphthalin [45] oder die Herstellung mittels Hydrothermal-Synthese aus Glucose [46]. Klassischerweise wird MCMB allerdings aus natürlichem Graphit synthetisiert, hierfür werden mechanische Mahlverfahren und eine anschließende Graphitisierung angewandt. MCMB ist ein vielversprechendes Material für die Anwendung in Lithium-Ionen-Batterien, dessen positive Eigenschaften bereits gezeigt werden konnten [47, 48]. Durch seine dichte Packung besitzt MCMB eine sehr geringe Oberfläche und bietet damit wenig Angriffsfläche für Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten, welche bei der Zyklisierung vorkommen. Die geringe Menge an Basalflächen verringert auch die irreversiblen Kapazitätsverluste während der Formierung. Aufgrund dieser Eigenschaften wird berichtet, dass sich in spezifischen Fällen die Kapazität von MCMB bis auf 750 mAh/g erhöhen kann, was fast einer Verdopplung gegenüber klassischen Graphit entspricht. Inaba *et al.* konnten diesen Effekt dem Lithium-Doping in unstrukturierten Bereichen des MCMB mit Hilfe von Raman-Spektroskopie zuordnen [49]. Des Weiteren führt das Verhältnis von Kanten im Vergleich zu einer geringen basalen Oberfläche zu einer erleichterten Einlagerung von Lithium. Hierdurch kann eine gesteigerte Leistungsdichte des Materials erreicht werden [50, 51].

2.3.1.2 Modifikationen

Bisher erfolgreiche Modifikationen zur Verbesserung von Graphitanoden hinsichtlich Energiedichte und Lebensdauer sind die Beschichtung der Partikel mit Siliziumdioxiden, Metallen und Metalloxiden sowie porösen Schichten von amorphem Kohlenstoff (*secondary carbon shells*) [52, 53, 54, 55, 56]. Der positive Einfluss von zum Beispiel Kupferabscheidungen auf die Leistungsfähigkeit von Graphit wurde bereits nachgewiesen [56]. Imanishi *et al.* zeigten die erfolgreiche Abscheidung von mikrokristallinem Kohlenstoff auf MCMB und die damit einhergehende Verbesserung der allgemeinen Performance des Materials [57], welche im Folgenden aber nicht näher behandelt wird. Modifikationen werden vor allem eingesetzt, um die Leistung, Kapazität, Energiedichte und Lebensdauer der eingesetzten Materialien zu steigern.

Insbesondere für metallische Modifikationen ist zwar die verbessernde Wirkung dieser bekannt, die dahinterstehenden Mechanismen sind allerdings nicht nachgewiesen. Die Aufbringung von Metallmodifikationen soll die Co-Interkalation solvatisierter Lithium-Ionen verringern, welche eine Herabsetzung der Kapazität des Materials und einen hohen mechanischen Stress auslöst [58]. Vermutet wird, dass die metallischen Abscheidungen die Kanten des Graphits versiegeln [59] und dass die Metalle einen katalytischen Effekt auf die SEI-Bildung haben und diese positiv beeinflussen [56]. Weitere Effekte der metallischen Modifikation werden in der Desensibilisierung der Elektrode gegen Feuchtigkeit vermutet [60].

2.3.2 Solid Electrolyte Interface (SEI)

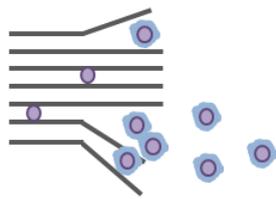
Als Solid Electrolyte Interface (SEI) wird eine Schicht aus Zersetzungsmaterialien bezeichnet, die sich während der Formierung der Batteriezelle bildet. Trotz ausgiebiger Forschung und Untersuchung der Rolle der SEI in LIBs wird diese bis heute nicht vollständig verstanden und kontrovers diskutiert [61].

Während der Lade- und Entladeschritte liegen die Elektroden polarisiert vor. Durch die negative Polarisierung der Anode kommt es zu einer Reduzierung des Leitsalzes und der organischen Lösemittel, die im Elektrolyten vorliegen. Auch in der Elektrode verwendete Binder oder Additive im Elektrolyten und ihre Zersetzungsprodukte können Bestandteil der SEI sein. In Abbildung 2-12 ist ein typischer Lebenszyklus einer SEI schematisch dargestellt.

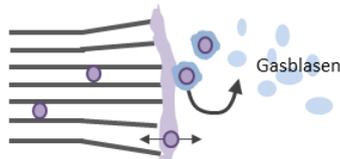
Typische Bestandteile der SEI sind unlösliche, anorganische Lithiumsalze, wie zum Beispiel Lithiumcarbonat (Li_2CO_3), Lithiumoxid (Li_2O) und Lithiumfluorid (LiF) sowie Organolithium-Verbindungen Li-R , wobei mögliche organische Reste R zum Beispiel Methanolate sein können. Bei der kritischen Betrachtung des Nutzens der SEI werden sowohl viele Vor- als auch Nachteile angeführt. Allgemein wird allerdings anerkannt, dass eine gut ausgebildete und effiziente SEI einen positiven Einfluss auf die Performance von Lithium-Ionen-Batterien hat [59].

Bei einer Schädigung der Batterie, zum Beispiel durch zu hohe Lade- oder Entladeströme oder extreme Temperaturen sowie bei sehr langen Zyklisierungen, kann es entweder zu einer Zersetzung oder einem unkontrollierten Wachstum der SEI kommen. In diesem Fall werden große Mengen an Lithium fest gebunden und die Transportkinetik zurückgesetzt, wodurch eine vermehrte Alterung einsetzt [62, 63].

Erster Ladeschritt:

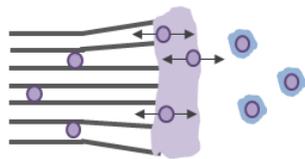


a) Bildung von Rissen, Einlagerung solvatisierter Lithium-Ionen



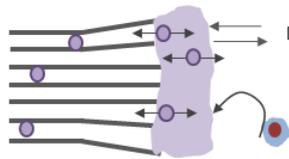
b) Elektrolytzersetzung und SEI-Bildung

Weitere Formierung und Zyklierung:



Stabilisierung und Wachstum der SEI

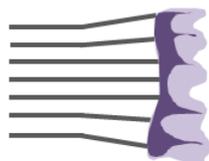
Über die Lebensdauer:



Dynamischer Auf- und Abbau der SEI

Störeinflüsse wie Fremd-Ionen

Lebensende:



Dendritische Lithiumabscheidung und Zersetzung

Abbildung 2-12: Schematische Darstellung des Lebenszyklus einer SEI-Schicht. Eigene Darstellung nach [41, 59]

2.4 Natrium-Ionen-Batterien

Während die Funktion von Natrium-Ionen-Batterien (NIB) auf denselben Wirkmechanismen wie Lithium-Ionen-Batterien beruht, wirken sich die Unterschiede der Ionen auf die Funktionalität aus. Ein Unterschied findet sich im Größenunterschied beider Ionen begründet. Mit einem Ionenradius von 113 pm ist ein Natrium-Kation bei gleicher Koordinationszahl deutlich größer als ein Lithium-Kation mit 73pm [64]. Dies führt zu einer gehinderten Bewegung des Natrium-Ions in einem vergleichbaren Wirtsgitter.

Ein weiterer Unterschied liegt im elektrochemischen Potential, welches für Natrium mit $E_0(\text{Na}/\text{Na}^+) = -2,71 \text{ V}$ vs. H_2/H^+ höher ist als das von Lithium mit $E_0(\text{Li}/\text{Li}^+) = -3,04 \text{ V}$ [65]. Hieraus ergibt sich zwar zum einen eine geringere Energiedichte, zum anderen bietet sich jedoch die Möglichkeit der Verwendung wasserbasierter Elektrolyte aufgrund des schmaleren Potentialfensters [66].

Der Vorteil eines Natrium-Ionen-basierten Energiespeichers ergibt sich also aus der großen Verfügbarkeit von Natrium und des damit einhergehenden niedrigen Preises sowie der möglichen Verwendung von umweltfreundlicheren und kostengünstigeren wässrigen Elektrolyten. Somit bietet sich die Nutzung von Natrium-Ionen-Batterien zum Beispiel für die Anwendung als kostengünstiger, stationärer Energiespeicher an [67].

Während für die Applikation in LIB bereits viele gängige Elektrodenmaterialien existieren, sind Forscher stetig auf der Suche nach möglichen Materialien für die Anwendung in NIBs. Während zum Beispiel Graphit als vergleichsweise kostengünstiges und gut geeignetes Anodenmaterial für LIBs weit verbreitet ist [68], gibt es keine Natrium-Graphit-Interkalationsprodukte, weswegen es sich nicht als Anodenmaterial für Natrium-Ionen-Batterien eignet [69]. Zwar gibt es die Möglichkeit, Natrium-Ionen in harten oder weichen amorphen Kohlenstoff einzulagern, doch sind diese nur sehr aufwändig für einen spezifischen Zweck anzupassen.

Eine viel diskutierte Alternative bilden derzeit organische Materialien wie Carbonyl-Verbindungen, wie zum Beispiel das von Park *et al.* als Anodenmaterial für NIBs getestete Di-Natrium-Terephthalat Na_2bdc [70]. Der Vorteil dieser Materialien liegt in ihrer guten Umweltverträglichkeit sowie den geringen Materialkosten. Bisher ist es allerdings schwierig, die Carbonyl-Verbindungen langfristig in den verwendeten Elektrolyten zu stabilisieren. Des Weiteren führt die Insertion von Natrium-Ionen in die dichten Kristalle der Carbonyl-Verbindungen oft zu einer Strukturänderung bis hin zur Desintegration des Materials [71]. Aus diesem Grund ist die Zyklenstabilität der Materialien häufig als gering einzustufen.

2.4.1 Metal-organic frameworks (MOF)

Als metal-organic framework (MOF) werden im Allgemeinen Strukturen bezeichnet, die sich aus metallischen und organischen Bausteinen zusammensetzen. Hierbei bildet das eingesetzte Metall einen Knotenpunkt (SBU, Secondary Building Unit) und die organischen Moleküle

werden als *Linker* bezeichnet, da sie die Strukturen verknüpfen. MOF-Strukturen sind meist dreidimensional mit einer ausgebildeten Porenstruktur. MOFs wurden bereits als mögliche Elektrodenmaterialien für die Anwendung in LIB in Betracht bezogen. Hierbei wurde versucht, Lithium-Ionen zu speichern, indem die Oxidationszahl der SBU geändert wurde. Zum Beispiel wurde an den MOFs MIL-53(Fe) und MIL-101(Fe) die Oxidationszahl des Eisens von Fe^{3+} auf Fe^{2+} reduziert [72, 73,74, 75]. Die Kapazität dieser Materialien ist mit circa 70 mAh/g allerdings vergleichsweise gering. In dieser Arbeit wird der Ansatz verfolgt, die organischen *Linker*-Moleküle als redoxaktive Spezies zu nutzen. Die Organometall-Strukturen lassen sich, anders als zum Beispiel amorphe Kohlenstoffe, durch die Solvothermalsynthese angemessen auf den jeweiligen Anwendungszweck „maßschneidern“. Wie von Park *et al.* [70] gezeigt, eignet sich Di-Natrium-Terephthalat gut als Anodenmaterial, weist allerdings bei der Insertion große strukturelle Änderungen auf. Durch die großporige Struktur eines MOF könnte dieser Effekt reduziert werden. Aufgrund der verhältnismäßig guten chemischen und thermischen Stabilität von Zirkonium-MOFs wurde der bekannte UiO-66-(COONa)₂ als Ausgangssubstrat gewählt (Vgl. Kapitel 4.1).

2.4.2 Natriumtitanat $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

Natriumtitanate haben ein weitreichendes Einsatzfeld, zum Beispiel die Anwendung in Gassensoren. In den letzten Jahren werden sie jedoch auch verstärkt für die Anwendung als Anodenmaterialien untersucht [76]. So wurde in den letzten 30 Jahren Titandioxid sowohl in der Rutil-Phase [77], der Anastase-Phase [78, 79], als auch polymorphes TiO_2 [80] für die Anwendung als Anodenmaterial untersucht. Des Weiteren wurden Alkalimetall-Titaniumoxid-Strukturen wie das spinellförmige $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ oder $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ mit der Ramsdellit-Struktur für die Anwendung in LIBs untersucht [81, 82, 83]. $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (NTO) gehört zu der Familie der Alkalimetall-Titanate mit der Zusammensetzung $\text{A}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n=3,6,8$; $\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) und wird aus Schichten von $(\text{Ti}_3\text{O}_7)^{2-}$ oder $(\text{Ti}_8\text{O}_{17})^{2-}$ gebildet. Für niedrige Alkalimetallgehalte bilden sie eine Tunnelstruktur, in der die Alkalimetall-Ionen sich bewegen können (vgl. Abbildung 2-13).

Die Synthese von NTO kann über eine Festkörpersynthese aus stöchiometrischen Anteilen von Na_2CO_3 und TiO_2 oder durch eine Sol-Gel-Synthese aus Titan(IV)-Butoxid und Natriumhydroxid hergestellt werden [84].

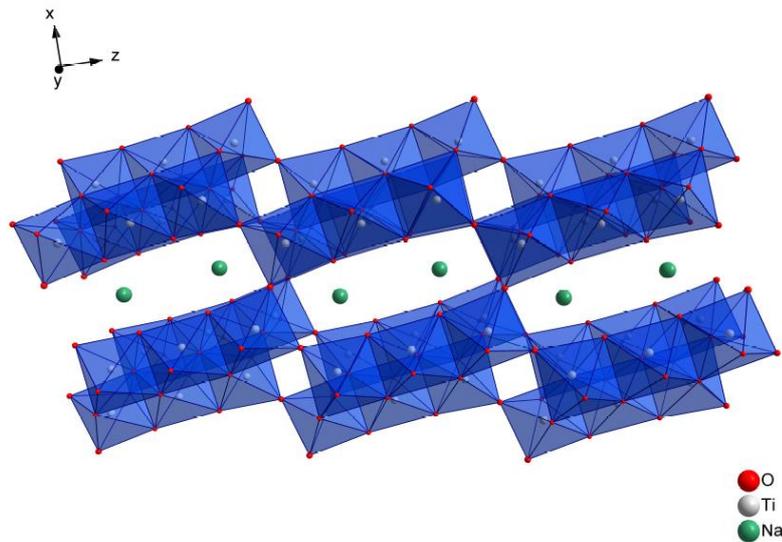


Abbildung 2-13: Darstellung des Kristallgitters von $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Kristallographische Daten; Darstellung von [85, 86].

Auch NTO wurde bereits für die Anwendung als Anodenmaterial in LIBs untersucht [76, 87]. Die Nutzung von NTO als Anodenmaterial für die Anwendung in NIBs ist zunächst nicht naheliegend, da die Tunnelstruktur für die verhältnismäßig großen Natrium-Ionen verhältnismäßig klein ist. In Kapitel 4.2 wird dies näher untersucht. Die Untersuchung des Ionentransports in Lithiumtitanat ($\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$), Natriumtitanat (NTO) sowie der Mischformen $\text{Na}_{2-x}\text{Li}_x\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ wurde eingehend im Arbeitskreis von Prof. Heitjans im Rahmen der Dissertation von K. Volgmann erforscht [86].

2.5 Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie nutzt Wechselstrommessungen über einen weiten Frequenzbereich. Da die durch das elektrische Feld angeregten Transportprozesse jeweils frequenzabhängig sind, können durch diese Methode unterschiedliche Beiträge getrennt und identifiziert werden [88, 89]. Moderne Messgeräte können einen Frequenzbereich von mehreren hundert MHz bis zu wenigen mHz abbilden. Somit ist es möglich präzise Ergebnisse über weite Leitfähigkeitsbereiche verschiedener Materialien zu erzeugen.

Es ist möglich, Rückschlüsse auf kurz- und langreichweitigen Transport in Ionenleitern sowie die zugrundeliegenden Transportprozesse zu ziehen.

Wird eine sinusförmige Wechselspannung auf ein System angelegt, so ist das Zeitverhalten gegeben mit:

$$U = U_0 \cdot \sin(\omega t + \Phi_U) \quad (2.23)$$

Hierbei ist U_0 die Amplitude, ω die Kreisfrequenz und Φ_U der Phasenwinkel, welcher abhängig vom zeitlichen Nulldurchgang und frei wählbar ist. Bei einer Frequenz $\nu = \omega/2\pi$ gilt für die Stromantwort, dass auch diese sinusförmig verläuft:

$$I = I_0 \cdot \sin(\omega t + \Phi_I) \quad (2.24)$$

Die Amplitude und der Phasenwinkel der Stromantwort sind abhängig von den Anteilen im Schaltkreis bzw. im Material.

Laut den Kirchhoff'schen Regeln sind die Anteile wie folgt definiert:

Ohm'scher Widerstand R :
$$U_R = R \cdot I \quad (2.25)$$

Induktivität L
$$U_L = L \frac{dI}{dt} \quad (2.26)$$

Kapazität C
$$U_C = \frac{1}{C} \int I dt \quad (2.27)$$

In Abbildung 2-14 sind die Stromantworten in Abhängigkeit des jeweiligen Widerstands graphisch aufgezeigt. In der Regel haben Systeme keinen reinen Ohm'schen Widerstand, sodass eine Phasenverschiebung zwischen Strom- und Spannungssignal auftritt. In einem elektrochemischen System bildet zum Beispiel die elektrochemische Doppelschicht einen Kondensator und führt somit zu einer Phasenverschiebung. Rein Ohm'sche Widerstände finden sich zum Beispiel im Widerstand des Elektrolyten oder der einzelnen Bauteile wie der Elektroden. Ein klassisches Beispiel für eine Induktivität ist eine Kabelschleife, sie ist elektrisch gesehen das Gegenteil einer Kapazität. Zusätzlich zu den klassischen Widerständen stellen die Warburg-Impedanz und das Element mit konstanter Phase (CPE) Möglichkeiten zur Abbildung von komplexen Transportprozessen dar. Mithilfe der Warburg-Impedanz werden diffusive elektrochemische Prozesse beschrieben.

Das CPE setzt sich aus vielen Kondensatoren zusammen und wird zum Beispiel zur Beschreibung von Vorgängen an porösen Oberflächen genutzt.

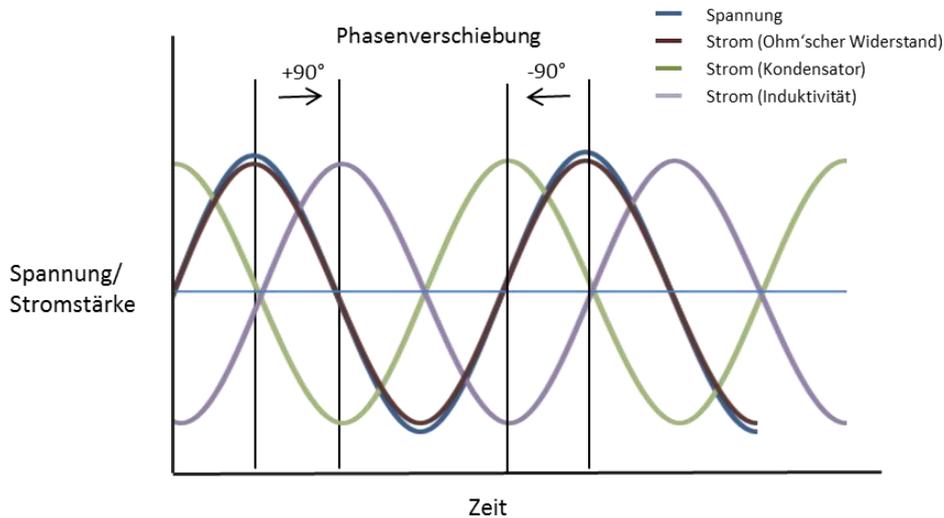


Abbildung 2-14: Signalantwort des Stroms auf eine Wechselspannung in Abhängigkeit der Natur des Widerstands, nach [88].

Durch die verschiedenen Einflussgrößen ergibt sich ein Differentialgleichungssystem. Dieses kann durch unterschiedliche Lösungsansätze behandelt werden. Diese sind der direkte Ansatz, durch die Berechnung im reellen Datenbereich, der Ansatz zur Lösung im komplexen Datenbereich (Imaginärbereich) oder die Lösung über eine graphische Darstellung (Zeigerdarstellung). Klassische graphische Auswertungsmethoden bieten das Bode-Diagramm und der Nyquist-Plot. Die Ohm'schen Widerstände, hier der Elektrolytwiderstand R_1 und der Polarisationswiderstand des Phasenübergangs R_p , lassen sich direkt aus dem Bode-Diagramm ablesen. Die Kapazität der Doppelschicht C_{DS} lässt sich über den Zusammenhang

$$\omega_p = 2\pi \cdot f_p = \frac{1}{R_p \cdot C_{DS}} \quad (2.28)$$

berechnen.

Bei der klassischen Auftragung im Bode-Diagramm wird der Realteil der Impedanz $|Z|$ über die Frequenz aufgetragen. Die in Abbildung 2-15 im Nyquist-Diagramm dargestellten Größen sind im Bode-Diagramm entsprechend Abbildung 2-16 zu finden.

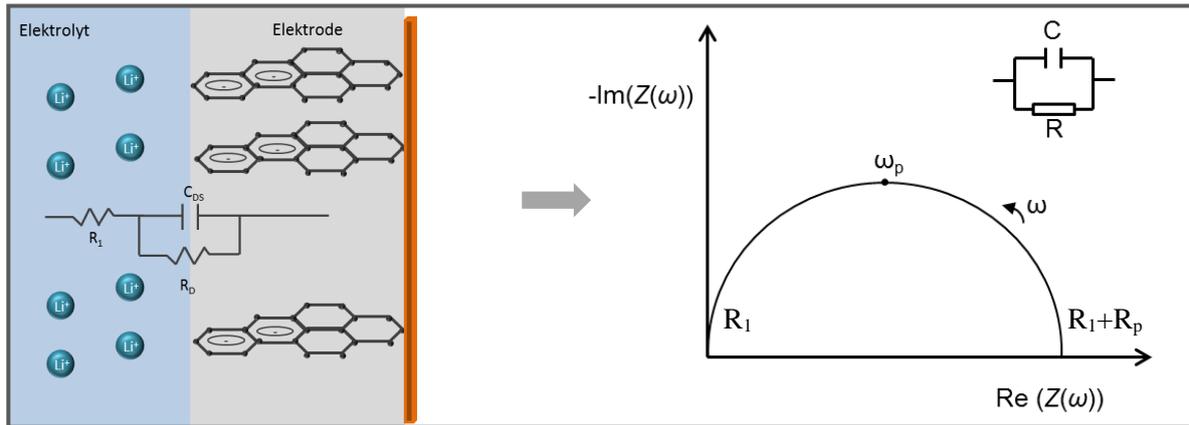


Abbildung 2-15: Schematische Darstellung des Grenzübergangs Elektrode/Elektrolyt mit Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht. Darstellung der elektrischen Komponenten des Ersatzschaltbildes und der Signalantwort einer Impedanzmessung im Bode-Plot.

Für die Auswertung der Impedanzspektren über einen gemessenen Temperaturbereich T , können die *dc-Plateaus* nach Abbildung 2-16 aus der logarithmischen Auftragung des Realteils der Leitfähigkeit σ über die Frequenz bestimmt werden.

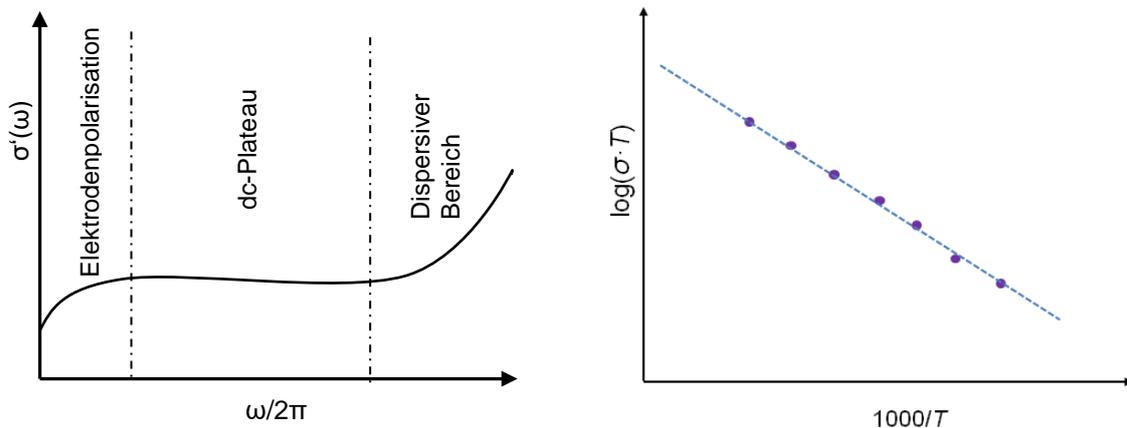


Abbildung 2-16: links: schematische Darstellung eines *dc-Plateaus* in der Darstellung der Leitfähigkeit über die Frequenz, woraus sich der Diffusionskoeffizient D_{dc} bestimmen lässt. Rechts: logarithmische Auftragung über $1000/T$, zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A .

Durch die Auftragung des Leitfähigkeitswerts über $T/1000$, kann aus der Steigung die Aktivierungsenergie bestimmt werden. Für die Diffusion im externen elektrischen Feld kann die Nernst-Einstein-Gleichung genutzt werden, um den Diffusionskoeffizienten D_σ zu bestimmen:

$$D_\sigma = \frac{\sigma_{dc} \cdot k_B \cdot T}{N \cdot q^2} \quad (2.29)$$

k_B Boltzmann-Konstante; N Ladungsträgerdichte; q effektive Ladung; T Temperatur in Kelvin

Der Diffusionskoeffizient für die Bewegung im elektrischen Feld lässt sich, bei einem Haven-Verhältnis von 1

$$H_R = f = 1 \Rightarrow D_{uc} = D_T = D_\sigma \quad (2.30)$$

direkt mithilfe der Einstein-Smoluchowski-Gleichung

$$D_{uc} = -\frac{l^2}{2 \cdot d \cdot \tau} \Rightarrow \tau = \frac{l^2}{2 \cdot d \cdot D_{uc}} \quad (2.31)$$

mit dem Diffusionskoeffizienten für eine unkorrelierte Bewegung D_{uc} vergleichen.

2.6 Elektrochemische Messungen

Für die elektrochemische Charakterisierung der Proben sowie die Herstellung elektrochemisch synthetisierter Proben werden unterschiedliche Methoden verwendet, welche in den folgenden Kapiteln erläutert werden. Je nach Hintergrund der Fragestellung und Verwendungszweck sind unterschiedliche Elektrodenformen nötig. Die Herstellung der jeweiligen Elektroden wird in Kapitel 3.1 behandelt.

2.6.1 Zyklovoltammetrie

Die Voltammetrie ist eine Methode zur Betrachtung von Elektrodenprozessen. Hierbei wird das Potential der Elektrode geändert und der resultierende Stromfluss gemessen. Die zyklische Voltammetrie, oder auch Zyklovoltammetrie, ist ein Spezialfall der Voltammetrie. Das an der Arbeitselektrode anliegende Potential wird zickzackförmig geändert und der resultierende Stromfluss kann Aufschluss über die Elektrodenreaktion geben. Die Stromdichte erreicht ihr Maximum $j = nFDdc/dx|_{x=0}$ nach Erreichen des Reaktionspotentials, da sich die Oberflächenkonzentration der reaktiven Spezies hier schnell verringert und gleichzeitig die Diffusionsschicht aufgebaut wird. Anschließend wächst die Diffusionsschicht an der Elektrode weiter an, wodurch die Stromdichte abnimmt. Der Abfall der Stromdichte entspricht hierbei der *Cottrell*-Gleichung [91]:

$$i = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot c_j^0 \sqrt{D_j}}{\sqrt{\pi t}} \quad (2.32)$$

Hierbei sind n die Anzahl der übertragenen Elektronen, F die Faraday Konstante, A die Elektrodenfläche und c^0 die Anfangskonzentration. Gleiches gilt für die Rückreaktion bei Potentialumkehr. Die Bestimmung der Peakflächen durch Integration, unter Zugrundelegung geeigneter Basislinien (vgl. Abbildung 2-17) ermöglicht die Bestimmung der Peak-Teilstromdichten für Hin- und Rückreaktion. Eine exakt reversible Reaktion liegt vor, wenn die Teilstromdichten für die kathodische und die anodische Reaktion übereinstimmen. Des Weiteren gilt bei reversiblen Reaktionen bei 25°C:

$$E_{pa} - E_{pc} = 2,2 \cdot \frac{RT}{nF} = 57mV. \quad (2.33)$$

Dies bedeutet, dass die Stromsignale E_{pa} und E_{pc} einen Abstand voneinander von 57 mV haben, und das Gesamtpotential E_0 sich mit einem Abstand von je 28,5 mV zwischen den Peaks befindet [92, 93]. Anders als bei einer irreversiblen Reaktion verschieben sich die Stromsignale mit steigender Vorschubgeschwindigkeit nicht. Abbildung 2-17 verdeutlicht die klassische Form eines Zykelvoltammogramms einer reversiblen Reaktion. Die Stromantwort als solche hängt von der Konzentration und den diffusiven Eigenschaften der reaktiven Spezies ab sowie auch von der verwendeten Vorschubgeschwindigkeit und der Elektrodenoberfläche.

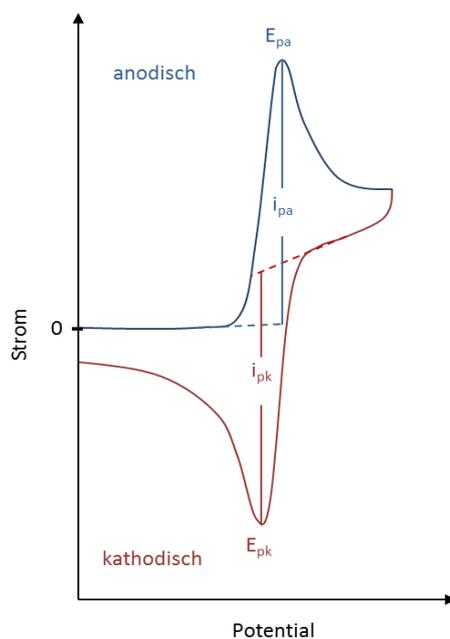


Abbildung 2-17: Beispiel einer Stromdichtekurve für eine Zykelvoltammetrische Messung.

Die Größe der Stromantwort steigt mit der Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit, da die Ladungsmenge in kürzerer Zeit umgesetzt wird. Beschrieben wird dies durch das aus der Butler-Volmer-Gleichung abgeleitete Verhältnis:

$$i_{peak} \propto \sqrt{D}\sqrt{v}[A]. \quad (2.34)$$

Für reversible Reaktionen gilt die Nernst-Kinetik; da es sich um Oberflächen- und nicht Volumenkonzentrationen handelt, wird von einem Quasi-Nernst-Gleichgewicht gesprochen. Der Anstieg der Stromantwort i_{peak} mit der Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit entspricht der Gesetzmäßigkeit der *Randles-Sevcik*-Gleichung [94, 95]:

$$i_{peak} = 0,44 \cdot n \cdot F \sqrt{\frac{n \cdot F}{R \cdot T}} c_A^0 \sqrt{Dv}. \quad (2.35)$$

Handelt es sich um eine reversible Reaktion, ergibt somit die Auftragung des Stroms i in μA gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit in mV/s eine Gerade. Zwischen den Reaktionstypen reversibel und irreversibel wird von quasi-reversiblen Reaktionen gesprochen, vergleiche Abbildung 2-18.

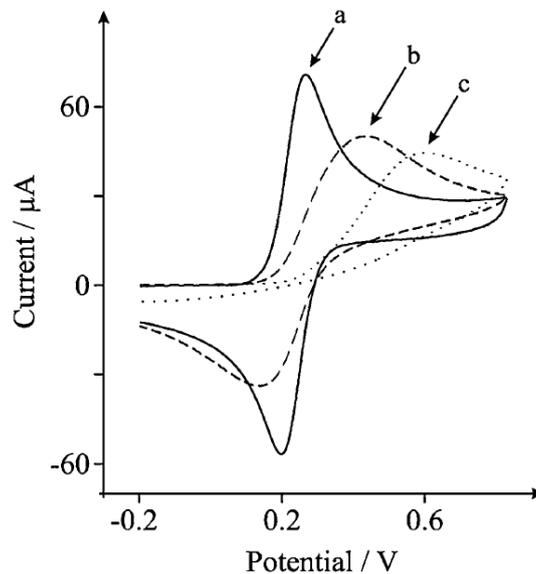


Abbildung 2-18: Zyklovoltammogramme von (a) einer reversiblen Reaktion, (b) einer quasi-reversiblen Reaktion (c) einer irreversiblen Reaktion [92].

Maßgeblich für die Definition der reversiblen oder irreversiblen Reaktion ist die Elektronentransfer-Kinetik, beschrieben durch die elektrochemische Reaktionskonstante k . Die Geschwindigkeit des Elektronentransfers wird immer relativ zum Massentransfer beschrieben durch den Massentransfer-Koeffizienten m_T . Für eine reversible Reaktion gilt $k \gg m_T$. Der Massentransfer-Koeffizient wird definiert über:

$$m_T = \sqrt{\frac{D}{RT/Fv}}. \quad (2.36)$$

Von Matsuda und Ayabe [96] stammt die Definition des Parameters ξ , welcher wie folgt:

$$\xi = \frac{k}{\sqrt{F \cdot Dv/RT}}. \quad (2.37)$$

definiert wird. Für diesen Parameter können Bereiche angegeben werden, welche den Reversibilitätsgrad der elektrochemischen Reaktion angeben. Die Grenze für eine reversible Reaktion liegt bei $\xi \geq 15$, quasi-reversible Reaktionen liegen im Bereich $15 > \xi > 10^{-3}$ und für irreversible Reaktionen gilt $\xi \leq 10^{-3}$. Für die Massentransfargeschwindigkeit gilt bei diesen drei Fällen, dass sie für die reversible Reaktion deutlich geringer ist als die Geschwindigkeit des Elektronentransfers, das Gegenteil gilt für den irreversiblen Fall. Bei quasi-reversiblen Reaktionen nähern sich die Geschwindigkeiten von Massentransport und Elektronentransfer an.

2.6.2 Zyklisierungen

Um die Langlebigkeit von Lithium-Ionen-Batterien zu testen, werden diese unter definierten Bedingungen immer wieder ge- und entladen, bis die Zelle einen bestimmten Alterungszustand, im englischen *State of Health (SoH)*, erreicht hat. Sollen bestimmte Elektrodenmaterialien auf ihr Alterungsverhalten getestet werden, so werden diese meist in Halbzellen gegen Lithium als Anode gemessen.

Die einflussreichsten Variablen bei diesen Messungen stellen die Spannungsgrenzen, die Ströme und die Temperatur da. Um die Ströme unabhängig von der Kapazität der Zelle angeben zu können, werden diese als *C-Raten* angegeben. Hierbei entspricht 1 C dem Strom, welcher benötigt wird, die Zelle in einer Stunde zu laden oder zu entladen.

Dies bedeutet für eine Zelle mit einer Kapazität von 25 Ah – ein typischer Wert für kleinere automotiv Zellen – einen Strom von 25 A für 1 C. Ein voller Zyklus aus Laden und Entladen entspricht somit zwei Stunden bei idealem Verhalten. Eine typische *C-Rate* zur Charakterisierung ist $C/3$, dies hängt jedoch auch von der Klassifizierung der Zelle ab.

Generell wird in Hochleistungs- und Hochenergiezellen unterschieden, klassifiziert wird hierbei oft nach dem Verhältnis Leistung zu Energie. Für handgefertigte Zellen werden in der Regel Ströme von $C/3$ oder kleiner gewählt, je nach Material. In welchem Spannungsfenster die Zelle zyklisiert wird, kann anhand von Zyklovoltammogrammen bestimmt werden (vgl. Kapitel 2.6.1). Das Spannungsfenster sollte hierbei die Stromantworten der jeweiligen elektrochemischen Reaktion einschließen, aber außerhalb der Zersetzungsgrenzen des Elektrolyten und der Stromableiter liegen.

Da sich die Spannung der Zelle im Gleichgewicht, auch als *Open Cell Voltage (OCV)* bezeichnet, von der unter Last unterscheidet (vgl. Kapitel 2.2.4), wird oftmals kein reines Stromprofil zur Zyklisierung verwendet. Um die Zelle möglichst bis zum gewünschten Ladungsgrad, *State of Charge (SOC)*, laden und entladen zu können, wird ein Konstant-Strom-, Konstant-Spannungsprofil (*Constant Current Constant Voltage CCCV*) verwendet. Hierbei wird nach Erreichen der Spannungsgrenze U_{max} vom galvanostatischen Modus ($i=const.$), dem CC-Schritt, in den potentiostatischen Modus ($U=const$) gewechselt, und die Spannung U_{max} konstant gehalten. Der Strom klingt hierbei ab und der CV-Schritt wird beendet, wenn der Strom unter einen festen Grenzwert gesunken ist oder ein Zeitkriterium erfüllt wurde.

Aufgrund des mechanischen und chemischen Einflusses der Ein – und Auslagerung von Lithium-Ionen in und aus den Materialien, wirken sich insbesondere die sehr hohen und sehr niedrigen SOC-Bereiche auf die Alterung aus. Des Weiteren sollte die Temperatur während der Zyklisierung kontrolliert werden, da diese einen Einfluss auf die Kapazität der Messung hat und somit eine Störgröße ist. Über die Temperatur kann allerdings auch das Alterungsverhalten beeinflusst werden, um zum Beispiel eine beschleunigte Alterung zu provozieren.

2.7 Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Heutzutage ist die NMR-Spektroskopie (*Nuclear Magnetic Resonance*) eine der wichtigsten Analyse-Methoden in vielen naturwissenschaftlichen Bereichen. Erstmals entdeckt wurden Kern-Resonanzsignale 1946 unabhängig voneinander durch zwei Arbeitsgruppen, F. Bloch *et al.* [97] und E.M. Purcell *et al.* [98].

Grundsätzlich kann die NMR für die Untersuchung von sowohl flüssigen Phasen als auch von Festkörpern genutzt werden. Das verwendete Equipment wie auch die Analysemethoden unterscheiden sich allerdings deutlich voneinander. Bei der Flüssig-NMR ist eine freie Orientierung der Kernspins im Magnetfeld möglich, so werden einige Wechselwirkung heraus gemittelt und es entstehen sehr scharfe Signale. Allerdings nimmt somit auch der Informationsgehalt der Spektren ab. Bei der Festkörper-NMR werden durch die Orientierung der Kernspins im Magnetfeld zahlreiche Wechselwirkungen gemessen, wodurch eine Überlagerung der Signale entsteht. Der Gehalt an Informationen ist hier im Vergleich zur Flüssig-NMR jedoch deutlich höher, so können z.B. auch Bindungslängen und Winkel bestimmt werden [99].

Ein einfacher und oft verwendeter Ansatz um die Grundlagen der NMR-Spektroskopie zu vermitteln, ist das Vektormodell, welchem allerdings Grenzen gesetzt sind, da zum Beispiel keine Spin-Spin-Wechselwirkungen beschrieben werden können [100, 101]. Unter dem Einfluss eines äußeren Magnetfelds mit dem Vektor B_0 kann die Gesamtmagnetisierung einer Probe eines Kernspins $I = \frac{1}{2}$ mit dem Vektor M in paralleler Ausrichtung zum Magnetfeld beschrieben werden. Nach dem Vektormodell sind die Spins keiner spezifischen Phase entlang der transversalen Achsen zugeordnet. Allgemein hin wird davon gesprochen, dass die Spins mit der für jeden Kern charakteristischen Larmorfrequenz $\omega = \gamma \cdot B_0$ um die z-Achse präzidieren.

Um ein Kernresonanzsignal aufzunehmen, wird das System mit Hilfe eines oszillierenden magnetischen Pulses B_1 , welcher der Larmorfrequenz entsprechen muss, um 90° gekippt (vgl. Abbildung 2-19). Nach der Störung des Gleichgewichts relaxiert das System und die Gesamtmagnetisierung kehrt zurück in den Gleichgewichtszustand, hierbei findet ein Dephasieren der x - und y -Komponenten statt.

Da nicht alle Spins gleich schnell relaxieren kommt es zu einer Phasenverschiebung, welche in der Magnetspule des Spektrometers eine Spannung induziert, die mit der Zeit exponentiell abfällt und als Induktionszerfall (Free Induction Decay, FID) bezeichnet wird.

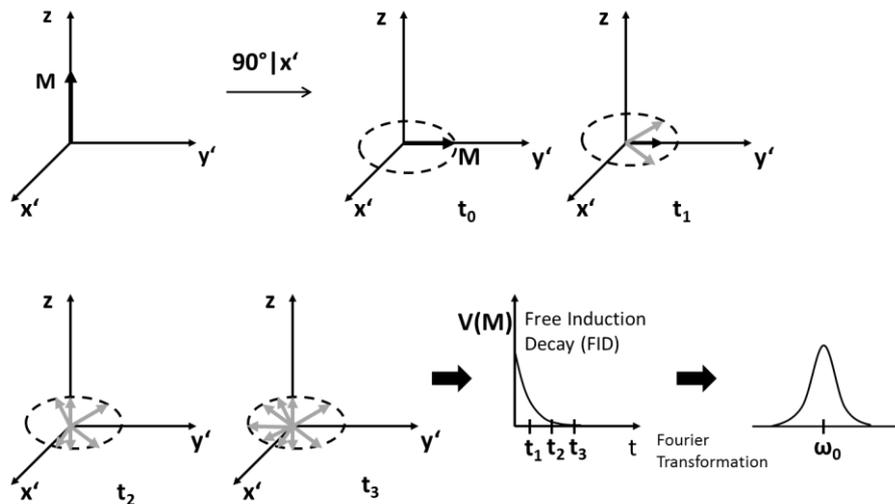


Abbildung 2-19: Schematische Darstellung eines einfachen NMR-Experiments in der Vektordarstellung, eigene Darstellung nach [99].

Um komplexere Systeme beschreiben zu können ist, wie eingangs erwähnt, die Betrachtung im Vektorsystem nicht ausreichend. Der Formalismus des Vektorsystems kann auch quantenmechanisch umschrieben werden. Um die Eigenwerte zu berechnen, werden der Hamilton-Operator eines Spins:

$$\hat{H} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 = -\gamma \hbar \hat{I} B_0 \quad (2.38)$$

und die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung:

$$\hat{H} |I, m\rangle = E_{I,m} |I, m\rangle \quad (2.39)$$

genutzt.

Für einen Spin $I = \frac{1}{2}$ ist der Eigenwert bestimmt zu:

$$E_{l,m} = -\gamma\hbar\hat{I}B_0m \Rightarrow E_{1/2+1/2} = \pm\frac{1}{2}\gamma\hbar B_0 \quad (2.40)$$

mit einer Energiedifferenz von $\Delta E = \hbar\omega_0$. Über die Boltzmann-Statistik lässt sich die Population der Zeeman-Niveaus für den Gleichgewichtszustand bestimmen:

$$p_\psi = \frac{e^{-E_\psi/k_B T}}{\sum_{\psi'} e^{-E_{\psi'}/k_B T}}. \quad (2.41)$$

Durch die Einführung des Pulses in B_1 -Richtung und das rotierende Koordinatensystem ergibt sich letztendlich:

$$\hat{H} = -\gamma(\hat{I}_z B_0 + \hat{I}_x B_1 \cos(\omega_{rf}t)). \quad (2.42)$$

2.7.1 Strukturbestimmung

Wie eingangs bereits erwähnt, weisen die Spektren von Festkörpern oft ein verbreitertes Signal im Vergleich zu Flüssig-NMR-Spektren auf. Dieser Effekt liegt darin begründet, dass anisotrope Wechselwirkungen im Festkörper nicht durch Brown'sche Molekularbewegung ausgemittelt werden wie in Flüssigkeiten. Um diesen bei der Strukturauflösung ungewünschten Effekt zu verringern, kann Magic Angle Spinning (MAS) verwendet werden. Hierbei wird die Probe um einen halben Tetraederwinkel von $\theta = 54,74^\circ$ gekippt und mit einer hohen Frequenz von bis zu 70 kHz um die eigene Achse rotiert [99] (vgl. Abbildung 2-20).

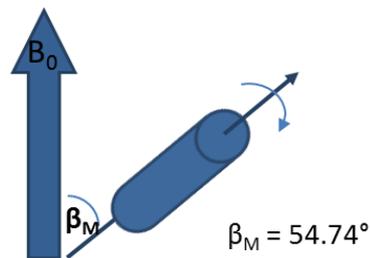


Abbildung 2-20: Schema des Aufbaus einer MAS-Messung, Rotor im Winkel zum externen Magnetfeld B_0 .

Den hauptsächlichen Anteil an anisotropen Wechselwirkungen machen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (DD), quadrupolare Wechselwirkungen (Q) und der anisotrope Anteil der chemischen Verschiebung ($\Delta\sigma$) aus, die Hamilton-Operatoren für diese Wechselwirkungen sind in den Gleichungen 2.43 bis 2.45 aufgeführt.

$$\hat{H}_Q = (e^2qQ)(1 - \cos^2\theta) \frac{(3\hat{I}_z^2 - I^2)}{8I(2I - 1)} \quad (2.43)$$

$$\hat{H}_{DD(\text{hetero})} = \frac{\mu_0 \cdot \gamma_I \gamma_S \hbar^2}{4\pi r_{IS}^3} (1 - \cos^2\theta_{IS}) \hat{I}_z \hat{S}_z \quad (2.44)$$

$$\Delta\sigma = \Delta\chi \frac{(1 - \cos^2\theta)}{12\pi r^3} \quad (2.45)$$

Es lässt sich erkennen, dass alle Wechselwirkungen den Faktor $(1 - \cos^2\theta)$ enthalten. Der Winkel von $54,74^\circ$ zum externen Magnetfeld genügt der Bedingung $\cos^2\theta = 1/3$, somit ergibt sich über alle Wechselwirkungen $3\cos^2\theta - 1 = 0$. Durch die schnelle Rotation nehmen im Mittel alle Verbindungslinien diesen Winkel an. Dies bedeutet, dass alle Beiträge, die aus der Orientierung im Festkörper entstehen, heraus gemittelt werden.

2.7.2 Untersuchung der Ionendynamik

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Bestimmung der Ionen-Dynamik Spin-Gitter-Relaxationsexperimente (Spin Lattice Relaxation, SLR) durchgeführt. Hierbei ist die Wechselwirkung des Kerns mit dem umgebenden Gitter gemeint, die SLR wird auch als longitudinale Relaxation bezeichnet. Der Haupteffekt bei der Relaxation in den Gleichgewichtszustand durch die Wirkung des Gitters auf den Kernspin sind Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Empirisch lässt sich dies durch eine Bloch-Gleichung beschreiben:

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z}{T_1} \quad (2.46)$$

Hierbei ist die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 ein Maß dafür, wie schnell die Magnetisierung M_z nach einem 90° -Puls wiederhergestellt wird. Dieser Prozess entspricht einer Reaktion erster Ordnung, der Wert $1/T_1$ kann auch als Geschwindigkeitskonstante verstanden werden. Die T_1 -Zeit nimmt direkten Einfluss auf die Spektrenaufnahme, da die Wartezeit, typischerweise $5 \cdot T_1$, eingehalten werden muss, damit ein Signal detektiert werden kann. Eine Möglichkeit zur Bestimmung von T_1 ist das Saturation-Recovery-Verfahren. Hierbei wird die Magnetisierung M_z durch eine Pulsabfolge vollständig aufgehoben, und die in der Wartezeit zwischen den Pulsen zum Teil wieder aufgebaute Magnetisierung gemessen. Dies erfolgt durch einen Puls, der die Magnetisierung in die xy -Ebene „kippt“. Da die lokalen Magnetfeldfluktuationen mit der Bewegung des Spins entlang des Gitters korreliert werden können, ermöglicht die T_1 Zeit Rückschlüsse auf die Bewegung. Die lokalen Fluktuationen werden durch temperaturabhängige Prozesse wie Rotation oder diffusive Translation verursacht, welche sich mit der Temperatur in ihrer Intensität ändern. Somit lässt sich ein schwacher Zusammenhang zwischen der Spinbewegung und der Ionenbewegung über T_1 herstellen.

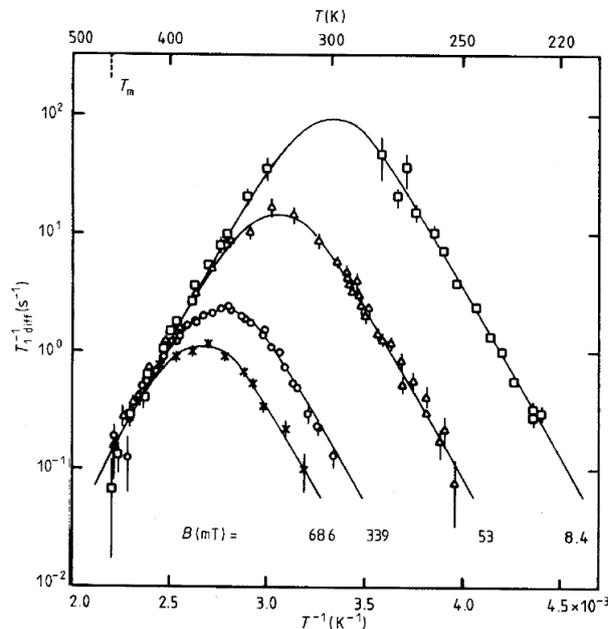


Abbildung 2-21: Spin-Gitter-Relaxationsraten von ^8Li gemessen in polykristallinem Lithium [102].

Die Relaxationsrate $1/T_1$ nimmt einen maximalen Wert an, wenn die Sprungrate $1/\tau$ multipliziert mit der Frequenz ω_0 den Wert 1 annimmt. Da die Frequenz im NMR Experiment bekannt ist, kann also aus diesem Zusammenhang τ bestimmt werden. Somit ergibt sich bei der Auftragung des Logarithmus von $1/T_1$ gegen die Inverse der Temperatur ein Maximum, welches in Beziehung zur Sprungrate $1/\tau$ steht. Werden mehrere dieser Kurven bei

unterschiedlichen Magnetfelder gemessen, können Sprungraten über einen weiten Temperaturbereich beschrieben werden. Aus den Sprungraten lassen sich mittels der Arrheniusbeziehung $\tau = \tau_0 e^{-(E_A/k_B T)}$ die Aktivierungsenergien der Sprungprozesse berechnen. Ein typisch gezeigtes Beispiel für diese Methode ist die von Heitjans *et al.* gemessene Spin-Gitter Relaxationsrate von ^8Li Kernen in polykristallinem Lithium (vgl. Abbildung 2-21) [102]. Neben der Relaxationszeit T_1 , welche vorwiegend die Relaxation über Dipol-Dipol Wechselwirkungen über das Gitter beschreibt ist auch die Relaxationszeit T_2 bedeutend. Diese beschreibt die Spin-Spin Relaxation. Näher werden dieses Verfahren und die zugrundeliegenden Prozesse und Zusammenhänge zum Beispiel von H. Mehrer [103], M. H. Levitt [104] und C.P. Slichter [105] beschrieben oder auch in verschiedenen Doktorarbeiten des Arbeitskreis Heitjans [19, 86].

3 Experimentalteil Lithium-Ionen-Batterien

Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, sind Lithium-Ionen-Batterien der heutige Standard für die Anwendung als mobile Energiespeicher [106, 107]. Derzeit werden hauptsächlich graphitische Interkalationsmaterialien als Anoden in kommerziell erhältlichen Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt [68, 108]. In Kapitel 2.3.1 wurden die Vor- und Nachteile von Graphitanoden aufgezeigt, in Kapitel 2.3.1.2 wurden bekannte Modifikationen zur Verbesserung der Eigenschaften vorgestellt. In diesem Kapitel werden die Mechanismen von elektrochemischen Prozessen an Graphit und mit Kupferbeschichtungen modifizierte Graphite untersucht.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Graphit handelt es sich um einen synthetischen Kugelgraphit (MCMC). Zusätzlich wurden Voruntersuchungen an EMAT, einem Lamellengraphit, durchgeführt.

3.1 Herstellung von Elektroden

Zur Herstellung kommerzieller sowie im Labor genutzter LIBs werden aus den Aktivmaterialien für Kathode und Anode beschichtete Metallfolien hergestellt. Hierfür wird aus dem Aktivmaterial, einem Binder und einem elektrisch leitenden Additiv mit Hilfe eines Lösemittels ein sogenanntes *Slurry* erzeugt und in einer dünnen Schicht auf eine Metallfolie aufgetragen. In der kommerziellen Anwendung werden aus diesen Folien und einem zwischengelegten Separator dann Elektrodenwickel hergestellt und in Batterien verbaut. Im Labormaßstab wurden die Folien im Rahmen dieser Arbeit in kreisförmige Elektroden gestanzt und gestapelt in *Swagelok*-Zellen verbaut (vgl. Kapitel 3.1.1). Für die Darstellung interkalierter Materialien zur *ex situ* Untersuchung mit Hilfe anderer Analysemethoden wurden statt Elektrodenfolien dickere Elektrodenpellets verwendet (vgl. Kapitel 3.1.2).

In Hochleistungsakkumulatoren für die Anwendung in mobilen elektronischen Geräten werden dünne Elektrodenschichten verwendet, da die Leistungsfähigkeit der Akkus maßgeblich durch die Schichtdicke und die Porosität der Elektroden beeinflusst wird [67].

3.1.1 Elektrodenfolien

Um die Lebensdauer und zykl voltammetrischen Messungen durchzuführen wurden mit Elektrodenmaterial beschichtete Ableiter verwendet, welche hier als Elektrodenfolien bezeichnet werden. Zum Beschichten der Elektrodenfolien wurde ein *Slurry* aus Aktivmaterial, Binder und Lösemittel hergestellt. Bei elektronisch schlecht leitenden Aktivmaterialien oder sehr großen Schichtdicken, kann ein leitfähiges Additiv zugesetzt werden, zum Beispiel leitfähiger Ruß, auch als *Carbon Black* bezeichnet. Die Zusammensetzung eines klassischen *Slurry* ist in Tabelle 3-1 dargestellt. Je nach Aktivmaterial kann sich die Zusammensetzung des *Slurry* ändern, Einflussfaktoren hierfür sind die Partikelgröße, die aktive Oberfläche der Partikel, die elektrische Leitfähigkeit des Materials und die gewünschte Beschichtungsdicke. Für die Herstellung von Anoden kann der wasserbasierte Binder Carboxy-Methyl-Zellulose verwendet werden.

Tabelle 3-1: Zusammensetzung eines typischen Elektroden-Slurry.

Aktivmaterial	90-95%
Leitruß	0-5%
Binder	5-10 %
Lösemittel	H ₂ O

Um das *Slurry* herzustellen wurde zunächst eine Lösung aus Wasser und der Binder hergestellt, der Binder wurde in dieser Arbeit mithilfe eines Ultraschallfingers gelöst. Die Zusammensetzung dieser Lösung hängt maßgeblich von den zuvor genannten Eigenschaften des Aktivmaterials ab. Zu der hergestellten Lösung wurde dann das Aktivmaterial gegeben und nochmals mittels Ultraschallfinger gelöst. Es wurde eine Zeit von jeweils 2 min gewählt, um eine gute Durchmischung zu gewährleisten und das Gemisch nicht zu sehr zu erhitzen.

Nach Herstellung des *Slurrys* wurde dieses mit Hilfe einer Rakel gleichmäßig auf die Ableiter-Folie aufgetragen. Um alle wässrigen Rückstände zu beseitigen wurden die Elektroden anschließend unter Ölpumpenvakuum in einem *Büchi-Ofen* bei 130 °C für 24 h getrocknet. Die verwendeten Chemikalien sind im Anhang aufgeführt. Diese Art der Elektroden wurde für alle elektrochemischen *in situ* Messungen verwendet.

3.1.2 Elektrodenpellets

Zur Herstellung elektrochemisch interkalierter Materialien wurden generell die gleichen Materialien verwendet wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben. Um jedoch geeignete Mengen an Aktivmaterial für die weitere Untersuchung erzeugen zu können, wurden anstelle dünner Elektroden dickere Elektrodenpellets verwendet. Der Unterschied ist in Abbildung 3-1 dargestellt.

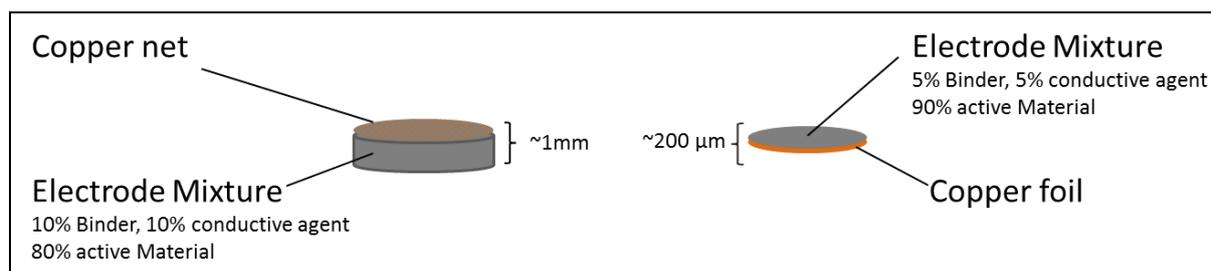


Abbildung 3-1 Vergleich eines Elektrodenpellets zur Herstellung interkalierter Aktivmaterialien mit einer beschichteten Kupferfolie als Elektrode.

Zur Herstellung des Pellet wurden Binder, Leitruß und Aktivmaterial mit einer geringen Menge entionisiertem Wasser in einem Mörser gemischt. Die Mischung wird in ein Pressset mit einem Durchmesser von 1 cm gegeben und mit handfestem Druck angedrückt. Anschließend wurde ein Kupfernetz gleichen Durchmessers aufgelegt und das Pellet mit einem Druck von 1.3 kbar für 20 min verpresst. Wie auch die Folienelektroden wurden die Elektrodenpellets anschließend unter Ölpumpenvakuum in einem *Büchi-Ofen* bei 130 °C für 24 h getrocknet und zur weiteren Bearbeitung unter Schutzatmosphäre gehalten.

Für die Darstellung von Elektrodenpellets wurde als Binder PVDF verwendet und als Lösemittel NMP, um die interkalierten Materialien anschließend wieder von dem Binder trennen zu können.

3.1.3 Assemblierung von *Swagelok*-Zellen

In dieser Arbeit wurden sowohl zur elektrochemischen Charakterisierung von Aktivmaterialien als auch zur Herstellung interkalierter Materialien sogenannte Halbzellen verwendet, dies bedeutet die Verwendung von metallischem Lithium als Gegenelektrode. Für ein einfaches Galvanisches Element werden, wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, zwei Elektroden benötigt.

Aufgrund der auftretenden Überspannungseffekte wird für viele Messmethoden allerdings eine Referenzelektrode benötigt, um die Elektrodenpotentiale möglichst genau bestimmen zu können, vgl. Kapitel 2.2.4. Für wässrige Systeme gibt es eine große Anzahl von Referenzelektroden zweiter Art, wie zum Beispiel die Kalomel-Elektrode. Für nicht wässrige Systeme gibt es keine standardisierten Referenzelektroden mit stabilem Potential. Klassisch für die Charakterisierung in Halbzellen ist aber die Verwendung einer stromlosen Lithium-Referenz-Elektrode, wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben. Der Aufbau einer solchen, im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Zelle, ist in Abbildung 3-2 dargestellt.

Die gesamte Assemblierung der Zellen wurde unter Schutzatmosphäre in einer Glove-Box von *mBraun* durchgeführt, um alle Chemikalien und insbesondere Elektrolyt und Elektrodenmaterialien vor Wasser und Sauerstoff zu schützen. Im ersten Schritt wurde die Lithium-Gegenelektrode auf den Stahlableiter handfest aufgedrückt und im *Swagelok*-Gehäuse verschraubt. Anschließend wurde ein Glasfaser-Separator von *Freudenberg* auf die Elektrode gelegt und mit 10 μL der Elektrolytlösung (EC : DEC 3:7) getränkt.

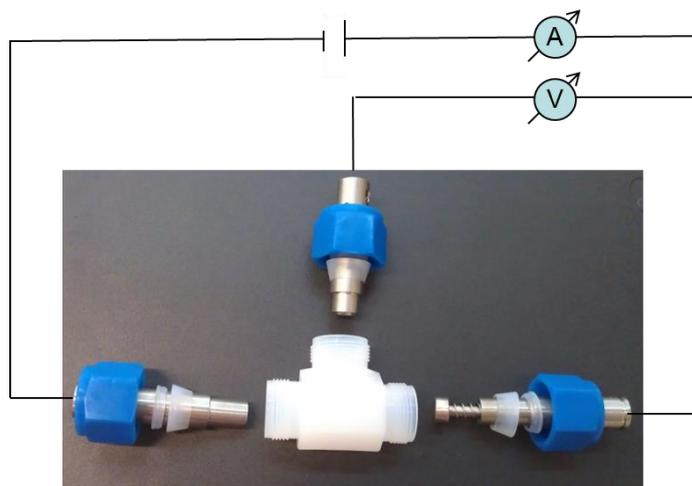


Abbildung 3-2: *Swagelok*-Zelle für die Verwendung als 3-Elektrodenaufbau.

Im nächsten Schritt erfolgte das Auflegen der Arbeitselektrode, wobei besonders darauf geachtet wurde, die Elektrode passgenau aufeinander zu legen um Kurzschlüsse oder eine schlechte Leistungsfähigkeit zu vermeiden. Der mit einer Feder ausgestatte Edelstahl-Ableiter wurde handfest zusammengedrückt und verschraubt. Durch die Öffnung für die Referenz-Elektrode wurden weitere 50 μL Elektrolyt eingefüllt und durch leichtes Klopfen Gasbläschen entfernt. Zum vollständigen *wetting*, also dem Benetzen der Elektroden, wurde die Referenz-

Elektrodenöffnung mit Parafilm verschlossen und 3 h gewartet. Nach dieser Zeit wurde, je nach Notwendigkeit, Elektrolyt nachgefüllt (abhängig von der verwendeten Arbeitselektrode). Abschließend wurde die Lithium-Referenz-Elektrode verschraubt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine gasdichte Messzelle für das *Novocontrol*-Impedanzspektrometer entwickelt, welche die Untersuchung von luftempfindlichen Materialien ermöglichen soll. Zwar finden die Messungen unter Stickstoffatmosphäre statt, trotzdem ist es für den Transport und Einbau von empfindlichen Proben nötig, den Kontakt mit Sauerstoff nach Möglichkeit zur Gänze zu vermeiden. Hierfür wurde eine Messzelle, wie in Abbildung 3-3 gezeigt, zusammen mit Hilfe der Werkstatt der Physikalischen Chemie an der Leibniz Universität Hannover entwickelt und hergestellt.

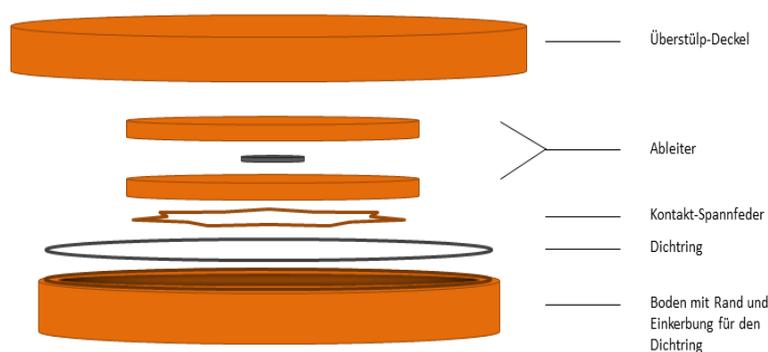


Abbildung 3-3: Aufbau der entwickelten Messzelle für die Impedanzspektroskopie an luftempfindlichen Materialien.

In den Boden der Messzelle wurde zunächst die Spannfeder eingelegt. Diese sorgt für einen sicheren Kontakt der Ableiter zum Boden der Messzelle, auch bei leicht variierender Dicke des Pellets. Anschließend wurde der Pellet zwischen den beiden Ableitern möglichst mittig platziert und in den Boden gelegt. In die Vertiefung im oberen Rand der Zelle wird ein hitzebeständiger Dichtring eingelegt. Dann wurde der Deckel „übergestülpt“ und die Messzelle mit zwei sehr kleinen Schraubstöcken handfest verspannt. Die komplette Assemblierung wurde in der Glovebox unter Schutz-Atmosphäre durchgeführt. Alle Metallteile der Zelle wurden aus Kupfer gefertigt. Um die elektrische Leitfähigkeit der Zelle zu verbessern und damit das Störsignal der Zelle bei der Impedanz-Messung möglichst zu minimieren, wurde diese mit wenigen μm Gold beschichtet. Die Beschichtung wurde mittels Galvanisierung durchgeführt, hierfür wurden 600 mg $\text{HAuCl}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 3 g $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und

3 g K_2CO_3 in 200 ml H_2O gelöst [90]. Als Kathode wurde das Werkstück geschaltet, als Anode diente ein Graphitstab. Um eine möglichst gleichmäßige Abscheidung zu gewährleisten, wurde mit einer geringen Stromdichte von 10 A/cm^2 abgeschieden.



Abbildung 3-4: Beispiel teil-galvanisiertes Bauteil vorher nachher.

3.2 Synthese und Struktur metalldekorierter Graphite

Alle Metallabscheidungen wurden mittels der Zersetzungsreaktion von Metallcarboxylaten hergestellt, wie von Licht *et al.* beschrieben [109]. Die charakterisierten Graphite wurden im Arbeitskreis von Professor Binnewies unter Mithilfe von Björn K. Licht synthetisiert.

Für die Abscheidung von Kupferpartikeln wurde Kupferformiat ($Cu(HCOO)_2 \cdot 4 H_2O$) verwendet. Die Graphitpartikel wurden zusammen mit Kupferformiat in einem Edelstahlset aus Mahlbecher mit zugehörigen Mahlkugeln und mit Hilfe einer Retsch Schwingmühle MM200 bei 20 Hz für eine Stunde vermischt. Der Anteil an Kupferformiat wurde entsprechend einer forcierten Oberflächenabscheidung von Kupfer von ca. 4 % gewählt. Der Zusammenhang des Massenanteils von Kupfer steht im logarithmischen Verhältnis zur eingesetzten Masse des Formiats [110] und konnte aus einer Geradengleichung zu 850 mg für eine Graphiteinwaage von 5 g bestimmt werden. Für die Zersetzung zu elementarem Kupfer wurde die Mischung in ein Keramikschißchen gegeben und unter Argonatmosphäre für eine Stunde auf $100 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Anschließend wurde die Probe auf die Zersetzungstemperatur des Kupferformiats von $240 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt und diese Temperatur für 180 min gehalten.

Abbildung 3-5 zeigt Raster-Elektronen-Mikroskopie-Aufnahmen (REM) von (a) unbehandeltem MCMB und (b) MCMB mit Kupferabscheidungen. Die MCMB-Partikel besitzen einen Durchmesser von ca. $20 \mu\text{m}$. Es lässt sich eine homogene Verteilung kleiner Abscheidungen auf der Partikeloberfläche erkennen.

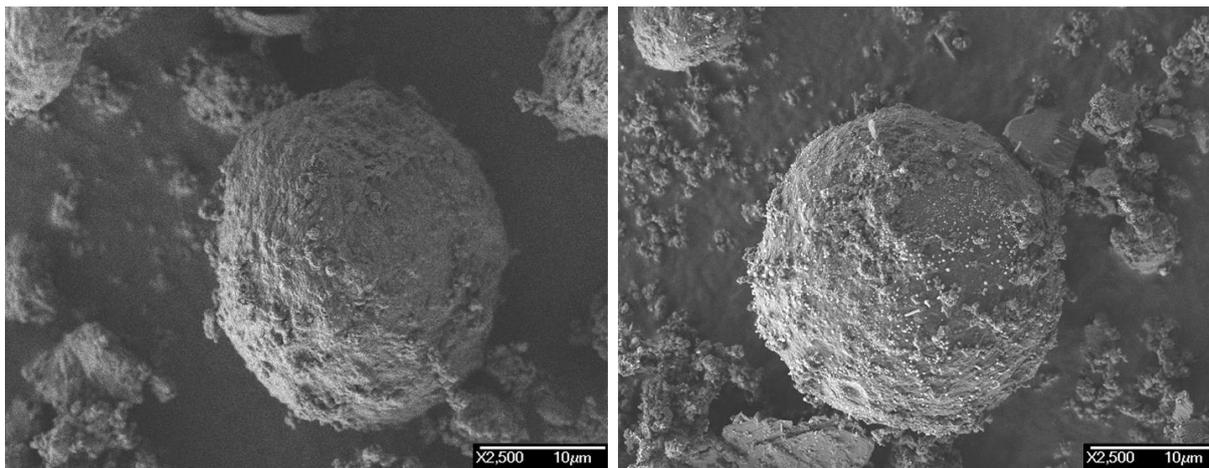


Abbildung 3-5: REM-Aufnahmen von (a) MCMB und (b) mit 4,7 wt% Kupfer modifiziertem MCMB_Cu, bei einer 2.500-fachen Vergrößerung.

In Abbildung 3-6 ist ein 7.500-fach vergrößerter Partikel des (a) unmodifizierten und (b) modifizierten MCMB gezeigt. Die hellen Abscheidungen sind hier deutlich als punktförmige, einige 10 nm große Aufwachsungen zu erkennen.

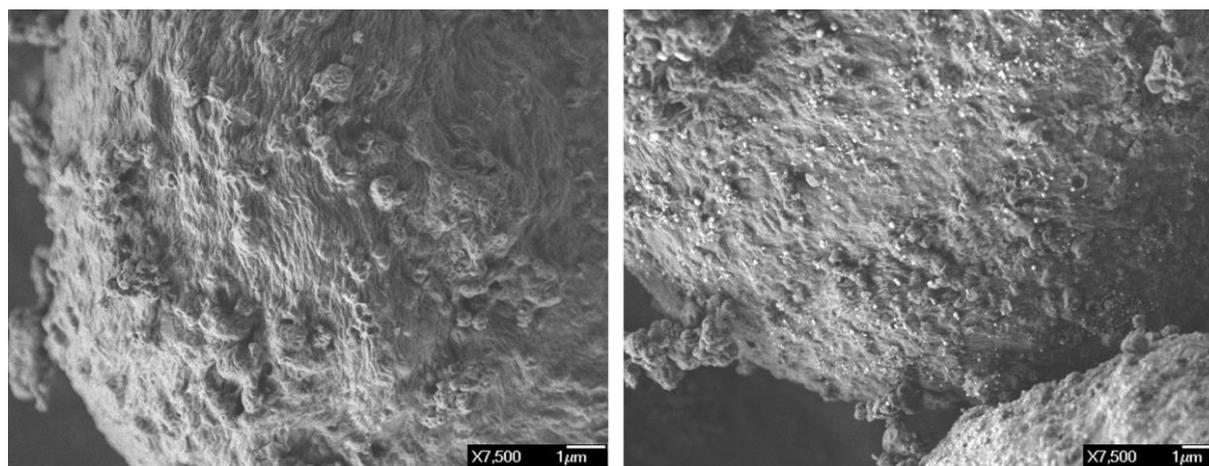


Abbildung 3-6: REM-Aufnahmen von (a) MCMB und (b) mit 4,7 wt% Kupfer modifiziertem MCMB_Cu, bei einer 7.500-fachen Vergrößerung.

Um die Natur der Abscheidungen als Kupfer zu identifizieren, wurde energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) angewendet. In der REM-Aufnahme in Abbildung 3-7 (a) sind die hellen Abscheidungen deutlich zu erkennen. Das örtlich aufgelöste EDX-Spektrum von Kupfer (b) zeigt eine hohe Konzentration an elementarem Kupfer an den Stellen der hellen Abscheidungen. In dem örtlich aufgelösten EDX-Spektrum von Sauerstoff (c) lässt sich eine homogene Verteilung von Sauerstoff und keine lokal erhöhte Konzentration im Bereich der hellen Flecken erkennen. Dies zeigt, dass es sich um elementare Kupferabscheidungen und nicht um Kupferoxid handelt.

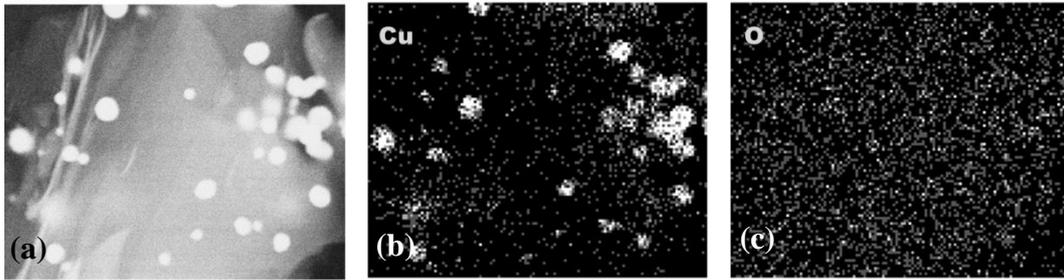


Abbildung 3-7: (a) REM-Aufnahme, (b) lokal aufgelöstes EDX-Spektrum von Kupfer, (c) lokal aufgelöstes EDX-Spektrum von Sauerstoff.

Der für die Voruntersuchungen verwendete *flake*-Graphit EMAT ist in einer REM-Aufnahme in Abbildung 3-8 dargestellt. Die Schichtstruktur und eckige Ausprägung der Partikel ist bei einer 500-fachen Vergrößerung gut erkennbar.

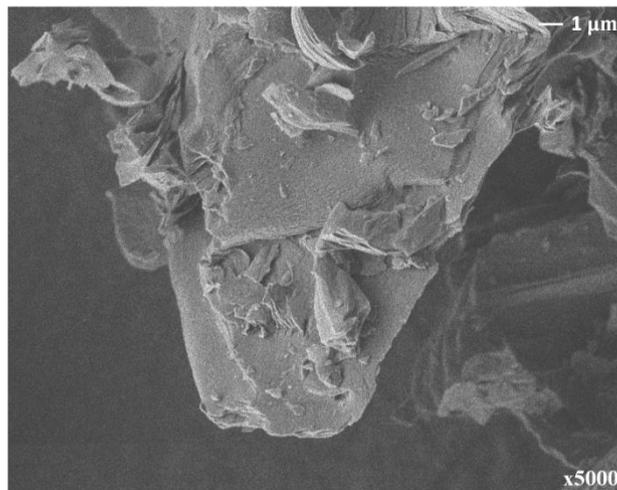


Abbildung 3-8: EMAT, 500-fache Auflösung.

Um die Kupferaufwachsungen zu überprüfen wurden auch vom *flake*-Graphit EMAT REM-Aufnahmen erstellt, diese sind in den Abbildungen 3-8, 3-9 und 3-10 dargestellt. In der Homogenität und Größe der abgeschiedenen Partikel lassen sich nur geringe Unterschiede finden.

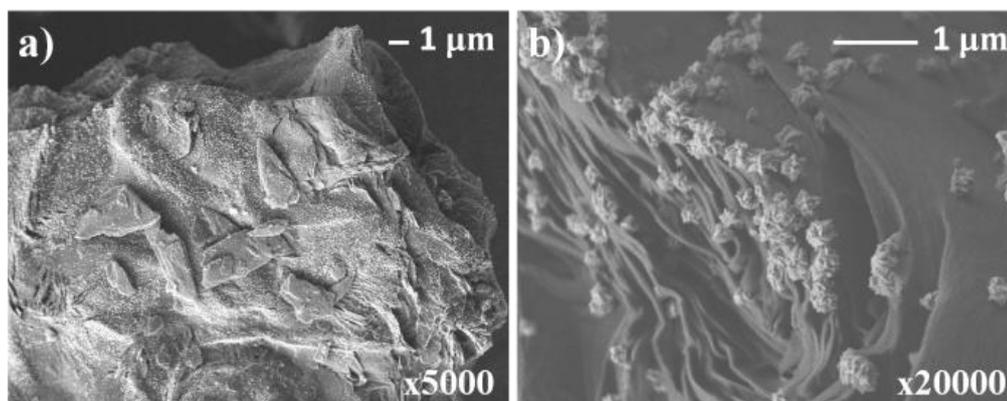


Abbildung 3-9: REM-Aufnahmen von mit 4,5 wt% Kupfer modifiziertem EMAT_Cu, bei (a) einer 5000-fachen Vergrößerung und (b) einer 20000-fachen Vergrößerung.

Es wird jedoch deutlich, dass, wie von *Licht et al* beschrieben, die Aufwachsungen nicht punktförmig, sondern rosettenförmig strukturiert sind [109].

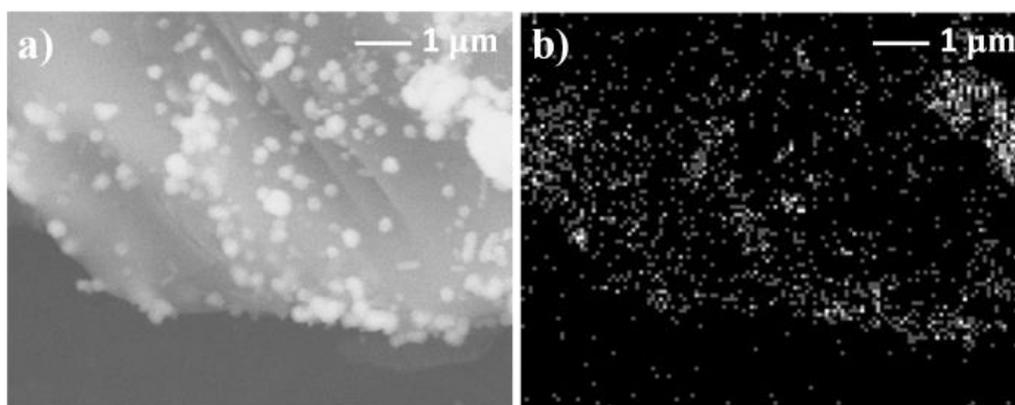


Abbildung 3-10: (a) lokal aufgelöstes EDX-Spektrum von Kupfer (b) lokal aufgelöstes EDX-Spektrum von Sauerstoff.

Wie auch für MCMB wurden ortsaufgelöste EDX-Aufnahmen des Materials angefertigt, und die Aufwachsungen konnten elementarem Kupfer zugeordnet werden (vgl. Abbildung 3-10: (a) lokal aufgelöstes EDX-Spektrum von Kupfer (b) lokal aufgelöstes EDX-Spektrum von Sauerstoff).

3.3 Elektrochemische Charakterisierung metalldekorierter Graphite

Zur Charakterisierung der modifizierten Materialien wurden als elektrochemische Methoden Zyklovoltammetrie (vgl. Kapitel 2.6.1), Zyklisierungen (vgl. Kapitel 2.6.2) und elektrochemische Impedanzspektroskopie (vgl. Kapitel 2.5) genutzt.

3.3.1 Voruntersuchungen an Lamellengraphit

Licht *et al.* konnten durch die in Kapitel 3.2 beschriebene Methode, in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis von Prof. Winter am Batterieforschungszentrum der Universität Münster (MEET), über Zyklisierungen eine deutlich gesteigerte Kapazität und Zyklenbeständigkeit des beschichteten Graphits (vgl. Abbildung 3-11) gegenüber dem natürlichen Graphit nachweisen [109]. Um die zugrundeliegenden Effekte und Einflüsse näher zu ergründen, wurden im Rahmen dieser Arbeit und in Kooperation mit B. Licht Zyklovoltammogramme an Halbzellen mit Elektroden aus EMAT und beschichtetem EMAT_Cu (ca 4% Kupfer) durchgeführt.

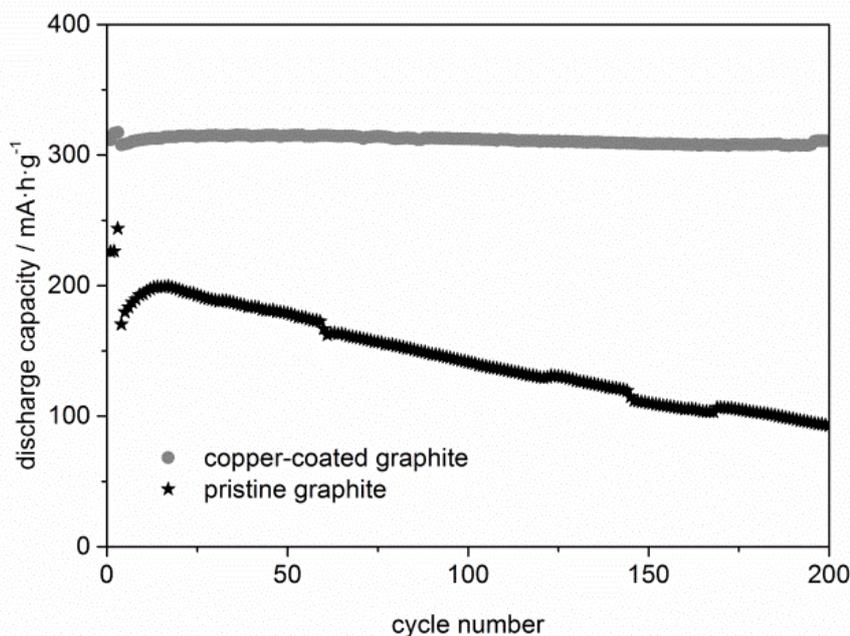


Abbildung 3-11: Zyklisierung an unmodifiziertem Graphit EMAT und modifiziertem Graphit EMAT_Cu. Durchgeführt in einem Spannungsfenster von 0,02 V bis 2,0 V Li/Li⁺, im CCCV-Modus bis $i = C/20$ Quelle Licht *et al.* [105].

In Abbildung 3-12 sind die Zyklovoltammogramme (CVs) des jeweils ersten Zyklus von nicht modifiziertem EMAT und modifiziertem EMAT_Cu gegenübergestellt. Als schwarze Linie ist der Verlauf von reinem EMAT gezeigt. Es lassen sich eine stark verbreiterte irreversible Stromantwort im Bereich zwischen 0,4 und 0,3 V und ein quasi-reversibles Peakpaar bei circa 0,1 V erkennen. Die breite kathodische Stromantwort im Bereich zwischen 0,4 und 0,3 Volt wird in der Literatur der Einlagerung von solvatisierten Lithium-Ionen zugesprochen [48]. Das quasi-reversible Stromantwort-Paar bei circa 0,1 V entspricht dem Einlagerungspotential von Lithium-Ionen in das Graphitgitter.

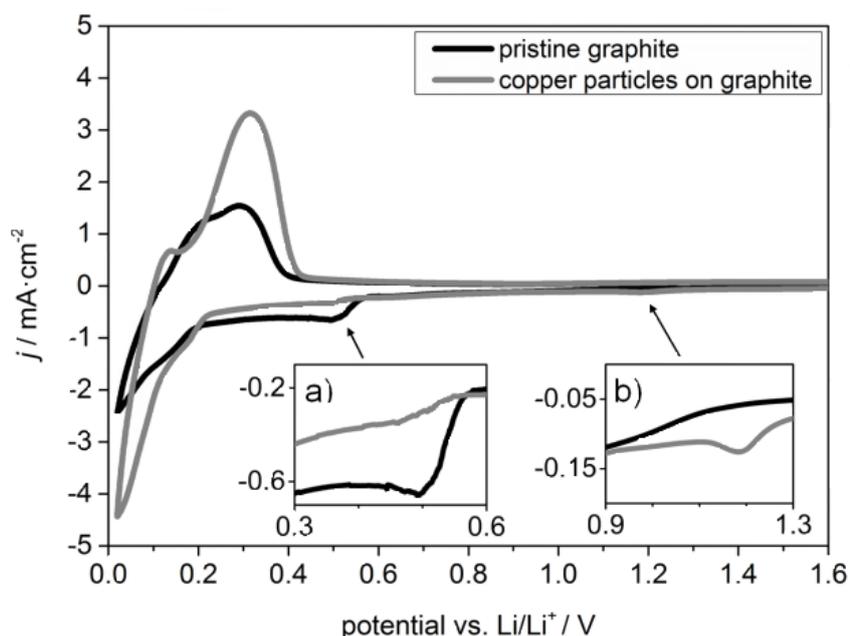


Abbildung 3-12: Zyklovoltammogramme von unmodifiziertem Graphit EMAT und EMAT_Cu mit 5,4 wt% Kupferabscheidungen modifiziert, aufgenommen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $0,2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ in einem Potentialfenster von 0,02 bis 2,0 V vs. Li/Li^+ . Vergleich des jeweils ersten Zyklus, a) Vergrößerung des Potentials zwischen 0,4 V und 0,6 V, typisch für Solvat-Co-Interkalation und b) Vergrößerung zwischen 0,9 und 1,3 V, typisch für die Ausbildung der SEI.

Wird im Vergleich die graue Linie, also das CV des ersten Zyklus von modifiziertem EMAT betrachtet, so ist eine zusätzliche, kathodische, irreversible Stromantwort im Bereich von 1,2 V (vgl. Vergrößerung b) und eine starke Abschwächung des verbreiterten, kathodischen irreversiblen Signals zwischen 0,4 und 0,3 V zu erkennen. Gleichzeitig wird, bei gleichbleibender Elektrodenfläche und Vorschubgeschwindigkeit, die Stromantwort des quasireversiblen Peak-Paares bei circa 0,1 V stärker. Das Erscheinen der Stromantwort bei 1,2 V spricht für eine vermehrte SEI-Bildung [48]. Das Verschwinden der Einlagerung von solvatisierten Ionen, entspricht der Hypothese von Guo *et al.* [56], wonach Kupfermodifikationen solche Einlagerungen unterdrücken. Des Weiteren weist die erhöhte Stromdichte darauf hin, dass zusätzlich die Leistungsfähigkeit des Materials verbessert ist.

3.3.2 Meso Carbon Micro Beads (MCMB)

Zur Charakterisierung modifizierter MCMB-Elektroden wurden die Methoden aus Kapitel 2.6.1 und 2.6.2 verwendet. Die Ergebnisse aus Kapitel 3.3.1 zeigen, dass bei einem Massenanteil von ca. 4,5 % Kupfer die maximale Verbesserung des Anodenmaterials eintritt.

Dieser Effekt wurde auch für MCMB untersucht, hier wurde ein ähnliches Maximum festgestellt. Der positive Einfluss in Abhängigkeit der Menge an Kupfer ist in einem Zyklovoltammogramm in Abbildung 3-13 dargestellt.

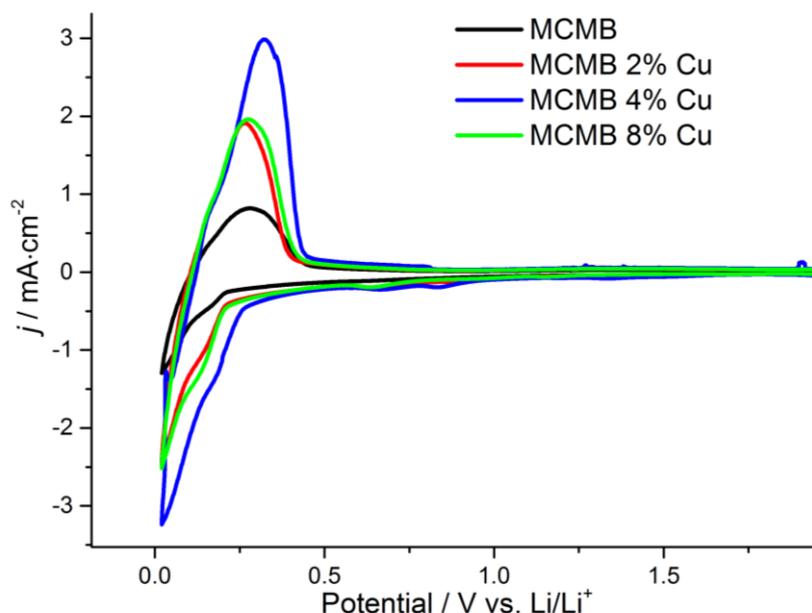


Abbildung 3-13: Zyklovoltammogramme von MCMB mit Kupferabscheidungen zwischen 2 % bis 8 %, bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 2 mV/s.

Aus diesem Grund wurde für alle Messungen an MCMB ein Massenanteil von Kupfer in dieser Größenordnung verwendet (4,7 %). Bisher wird angenommen, dass metallische Modifikationen den mechanischen Stress im Material reduzieren, die Bildung der SEI positiv beeinflussen und die Co-Interkalation von solvatisierten Lithium-Ionen während der Zyklisierung somit unterdrückt wird. Eine weitere Theorie ist, dass Nanopartikel von Metallen oder Metalloxiden katalytisch auf die Interkalation und De-Interkalation von Lithium-Ionen in bzw. aus dem Elektrodenmaterial wirken. Licht *et al.* [109] konnten die unterdrückte Co-Interkalation solvatisierter Lithium-Ionen anhand eines mit Kupfer dekorierten, natürlichen Lamellengraphits demonstrieren. Wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben, konnten Winter *et al.* den Effekt der Schichtdicke von Lamellengraphiten auf die Co-Interkalation nachweisen [42]. Bereits durch die Form von MCMB (vgl. Kapitel 2.3.1) wird die Co-Interkalation maßgeblich unterdrückt.

Daher kann diese als alleiniger positiver Effekt von Cu-Beschichtungen auf das Elektrodenmaterial ausgeschlossen werden. Im folgenden Kapitel werden die weiteren Effekte identifiziert und charakterisiert.

Tabelle 2: Übersicht der elektrochemischen Größen von MCMB_Cu bei unterschiedlichen Abscheidungsmengen von Kupfer.

	E_k	E_A	E_0	ΔE	A_{ik}	A_{iA}	A_{ik}/A_{iA}
MCMB	0,02	0,285	0,15	0,27	0,1	0,15	0,6
MCMB_Cu_2%	0,02	0,27	0,14	0,25	0,2	0,30	0,7
MCMB_Cu_4%	0,02	0,32	0,17	0,3	0,3	0,45	0,7
MCMB_Cu_8%	0,02	0,26	0,14	0,24	0,2	0,30	0,6

Zur Analyse der verschiedenen elektrochemischen Prozesse bei der Zyklisierung des Materials wurde Zyklovoltammetrie verwendet. In Abbildung 3-14 sind Zyklovoltammogramme des ersten Zyklus von dekoriertem und reinem Graphit verglichen. Die schwarze Kurve stellt den Potentialverlauf des reinen Graphits dar, die graue Kurve den des kupferdekorierten. Beide Materialien zeigen ein korrespondierendes Peakpaar bei 0,2 V vs. Li/Li⁺, welches das klassische Potential für die Interkalation von Lithium ins Graphitgitter ist. Die um den Faktor zwei erhöhte Stromdichte des dekorierten Materials im Vergleich zum reinen Graphit deutet auf eine verbesserte Kapazität beziehungsweise Leistungsdichte des Materials hin, wie auch durch Licht *et. al* [109] für einen Lamellengraphit nachgewiesen wurde. In Kapitel 2.3.1 wurde der Einfluss der Dicke von Graphitpartikeln und der Menge an Basalflächen auf die Co-Interkalation von solvatisierten Lithium-Ionen beschrieben. Da es sich bei MCMB um einen Graphit mit großen dicken und wenigen äußeren Basalflächen handelt, weist dieser formbedingt keine Co-Interkalation solvatisierter Lithium-Ionen auf. Aus diesem Grund ist kein Stromdichte-Peak bei dem hierfür typischen Potential von 0,4 bis 0,6 V vs. Li/Li⁺ erkenntlich.

Um die Lebensdauereigenschaften der beiden Graphite zu überprüfen wurden diese nach der in Kapitel 2.6.2 beschriebenen Zyklisierungssequenz durchgeführt, analog der für den Lamellengraphit genutzten Versuchsbedingungen.

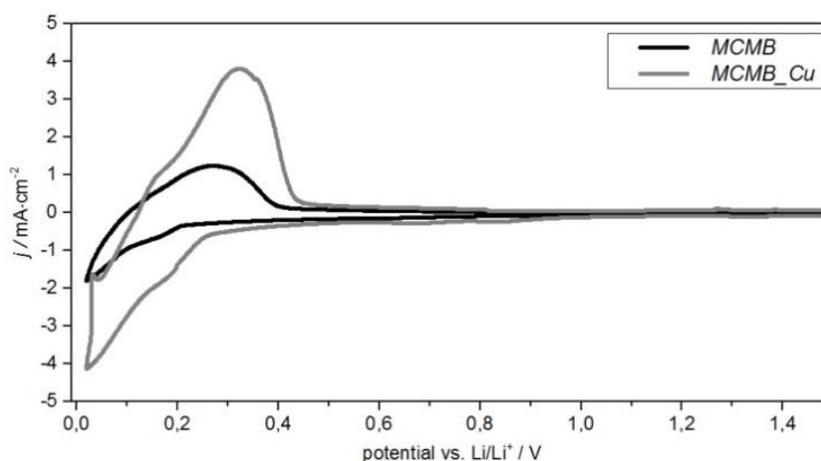


Abbildung 3-14: Zyklovoltammetrie MCMB zw. 0.02 und 1.5 V (vs. Li/Li⁺) mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 0.2 mVs⁻¹.

Da der für die Formierung der Zelle charakteristische Schritt der erste Lade- und Entladeschritt ist, sind diese für MCMB und MCMB_Cu in Abbildung 3-15 dargestellt.

Aus der Darstellung des ersten Formierungszyklus lässt sich erkennen, dass der erste Ladeschritt von MCMB (rote Linie) deutlich mehr Plateaus und eine wesentlich höhere Ladungsmenge umfasst, als der für MCMB_Cu. Auffällig hierbei ist, dass der Entladeschritt hingegen bei MCMB_Cu eine deutlich höhere Kapazität aufweist. Dies ist charakteristisch für den Formierungsschritt, und deutet auf eine kompaktere und effizientere SEI als bei MCMB hin.

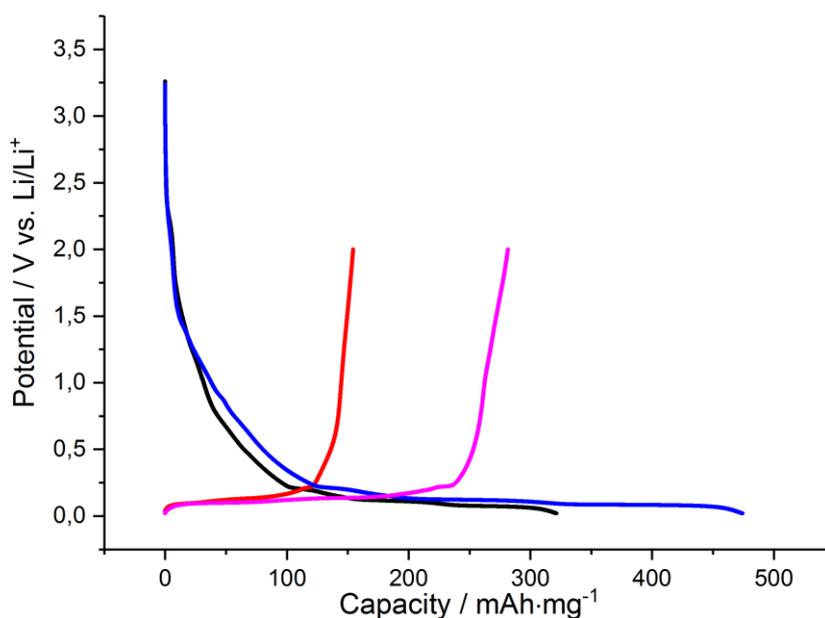


Abbildung 3-15: Auftragung des jeweils ersten Lade-/Entladezyklus von MCMB (laden: blau, entladen: rot) und MCMB_Cu (4%) (laden: schwarz, entladen: magenta) bei einer C-Rate von C/3.

Wie in Abbildung 3-16 erkenntlich ist, zeigt der als graue Kurve dargestellte, dekorierte Graphit (MCMB_Cu) eine um fast 4% höhere initiale Kapazität als reiner Graphit (schwarze Kurve). Zusätzlich ist der Kapazitätsverlauf des dekorierten Graphits deutlich konstanter. Es zeigt sich somit, dass durch die Dekoration auch der synthetische Graphit MCMB deutlich an Energiedichte und Lebensdauer gewinnt. Hierdurch wird deutlich, dass die Unterdrückung der Co-Interkalation nicht der einzige Effekt ist, welcher der Verbesserung der Materialeigenschaften zugrunde liegt. Ein möglicher Effekt könnte die Erhöhung der elektronischen Leitfähigkeit sein, allerdings wird, bei einem sehr guten elektrischen Leiter wie Graphit, dieser eine untergeordnete Rolle spielen.

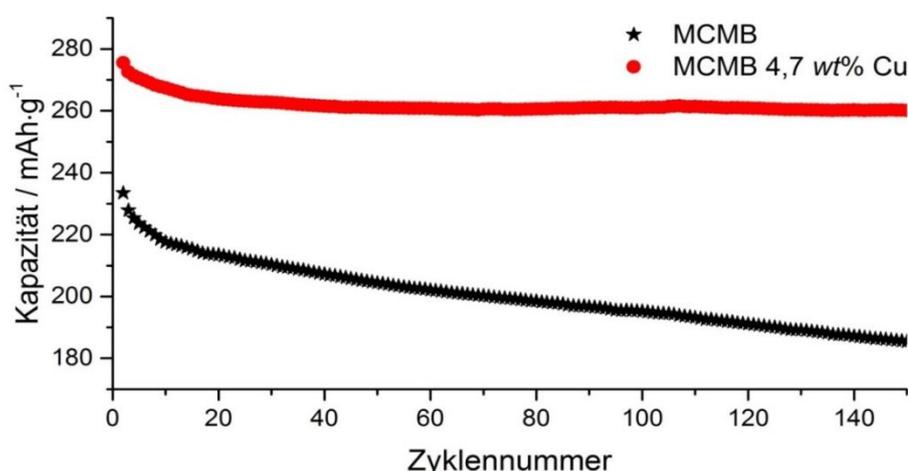


Abbildung 3-16 :Zyklisierung von MCMB (schwarz) und MCMB_Cu (rot) bei einer C-Rate von C73, in einem Spannungsbereich zwischen 0,02 und 2V.

Für elektronische Isolatoren wie zum Beispiel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, könnte dieser Effekt allerdings eine erhöhte Bedeutung haben [111].

3.3.2.1 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Um den Einfluss der Kupfermodifikationen auf die Alterung des Graphits zu betrachten und einzelne Effekte aufzeigen zu können, wurde elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) an Halbzellen durchgeführt. Die Zellen wurden, wie in Kapitel 2.6.2 beschrieben, im CCCV-Modus bei einer C-Rate von C/3 zyklisiert und es wurde nach jedem 50. Zyklus ein Impedanzspektrum aufgenommen. Als Methode wurde hierbei die galvanostatische EIS (GEIS) mit einer Anregungsspannung von 10 mV gewählt.

In Abbildung 3-17 sind Impedanzspektren von MCMB und MCMB_Cu im Vergleich nach den ersten 3 Formierungszyklen dargestellt. Im ersten Moment scheint die Kupferbeschichtung, im Gegensatz zur Erwartung, im Vergleich einen negativen Einfluss auf den Innenwiderstand der Zelle R_0 zu haben. Da es sich um handgefertigte Elektroden und handassemblierte Zellen handelt und diese in der quantitativen Betrachtung um mehr als die hier beobachtete Differenz $\Delta R_0 = R_0(\text{MCMB}) - R_0(\text{MCMB_Cu})$ von Zelle zu Zelle schwankt, ist eine quantitative Aussage nicht möglich. Ein Vergleich zwischen den Zellen ist also nur im qualitativen Verlauf der Spektren möglich und nicht in einer quantitativen Betrachtung der gemessenen Widerstände.

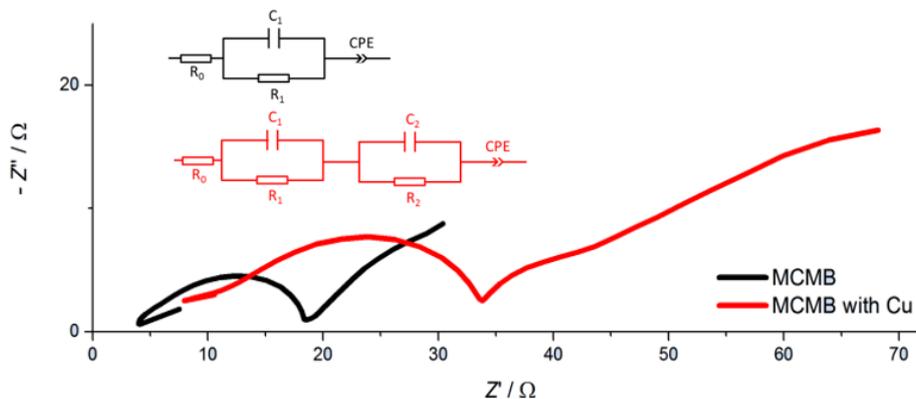


Abbildung 3-17: Darstellung der Impedanzspektren von MCMB (schwarz) und MCMB_Cu (rot), nach der Formierung der Halbzelle.

In der Form der Spektren zeigen MCMB und MCMB_Cu vor Formierung kaum Differenzen. Für das modifizierte Material MCMB_Cu ist allerdings im tieferen Frequenzbereich ein weiterer Halbbogen zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass die Geschwindigkeitskonstanten der Transportprozesse für Anode und Kathode im modifizierten Material unterschiedlicher sind als im unmodifizierten Material. Bei beiden Spektren handelt es sich um einen gestauchten Frequenzbogen und einen diffusiven Ast, die über die Ersatzschaltbilder, welche in den Abbildungen der Spektren gezeigt sind, beschrieben werden können. Nach der Zyklisierung über 50 Zyklen, fällt allerdings auf, dass die Form der Spektren sich deutlich geändert hat, und dass auch die Widerstände der MCMB Zelle qualitativ deutlich größer geworden sind. MCMB zeigt nunmehr drei stark gestauchte Frequenzbögen, während MCMB_Cu nur zwei Frequenzbögen aufweist, welche weniger stark gestauchte sind.

Gaberscek *et al.* [112] zeigten den Einfluss des Kontaktwiderstands zwischen Elektrode und Ableiter auf die Spektren-Form. Diese Beobachtung spricht für ein Ablösen der Anodenschicht vom Ableiter oder eine Ablösung der Partikelfestigkeit in der Elektrode bei reinem MCMB, da nur hier ein zusätzlicher Frequenzbogen in diesem Bereich erscheint. Die Aufweitung in zwei Impedanzbögen ist generell der Aufweitung der Geschwindigkeitskonstanten unterschiedlicher Größenordnung zuzuordnen. Hintergrund ist hier vermutlich eine Veränderung in der SEI-Schicht des Materials über die Lebensdauer.

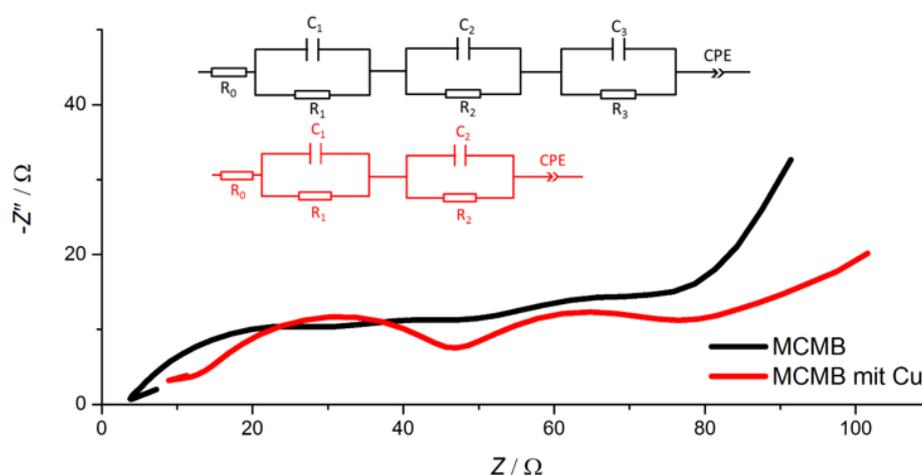


Abbildung 3-18: Darstellung der Impedanzspektren von MCMB (schwarz) und MCMB_{Cu} (rot), nach der Zyklisierung (100 Zyklen mit C/3).

3.3.2.2 Herstellung elektrochemisch interkalierter Materialien

Wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben, wurden für die *ex situ* Messungen Elektrodenpellets verwendet, um geeignete Mengen an Aktivmaterial herstellen zu können. Da die Leistungsfähigkeit von Zellen maßgeblich von der Dicke der Elektroden abhängt, eignen sich für die Interkalation der vergleichsweise sehr dicken Elektrodenpellets nur sehr langsame C-Raten. Aus diesem Grund wurde das Material im CCCV-Modus mit einer C-Rate von C/20 und einer Stromgrenze im CV-Modus von $i \leq C/40$ sehr langsam geladen. Bei einer zu hohen C-Rate könnte es sonst zu einem Abbruch der Interkalation vor Erreichen der ersten GIC-Stufe LiC_6 oder zu ungewünschten Nebenreaktionen kommen. Nach der vollständigen Ladung, wurde die Halbzelle in eine Glovebox (Firma MBRAUN) eingeschleust und unter Argon-Atmosphäre geöffnet, da LiC_6 unter Sauerstoffeinfluss schnell oxidiert.

Ein Indikator für die höchste Interkalationsstufe LiC_6 ist die typische goldene Farbe, welche das Pellet aufweist. Ein typischer Verlauf der Interkalation ist in Abbildung 3-19, vergleichend für MCMB und MCMB_Cu, dargestellt. Hier zeigt sich, dass ein großer Teil der Ladung bei reinem MCMB erst im CV-Schritt übertragen wird, was für die, durch die Dicke determinierte, schlechte Leistungsfähigkeit des Elektrodenpellet typisch ist. Im Vergleich zeigt MCMB_Cu eine deutlich bessere Ladungsübertragung im CC-Schritt und eine höhere Kapazität des Materials.

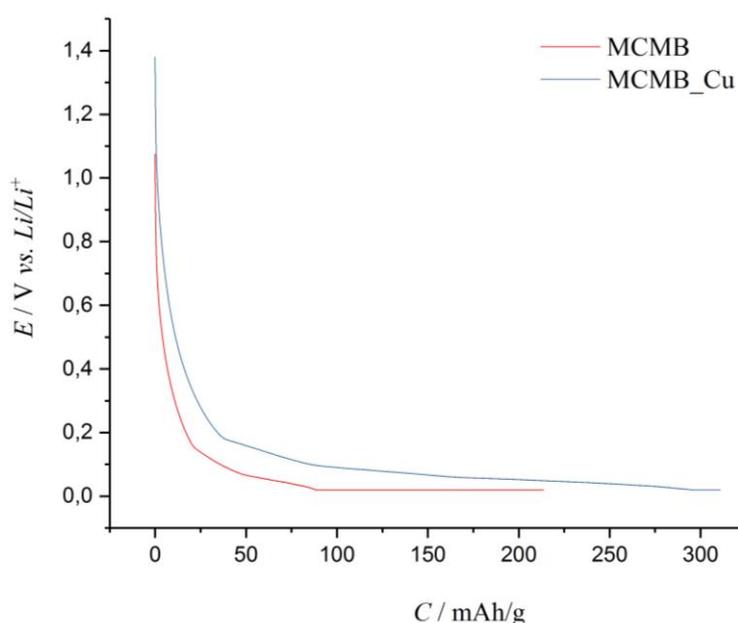


Abbildung 3-19: Vergleich der Interkalation je eines Pellets von MCMB (rot) und MCMB_Cu (blau).

3.3.2.3 Festkörper-NMR

Festkörper-Kernresonanzspektroskopie ist eine bekannte Methode um strukturelle und dynamische Informationen über Festkörper und Diffusion in Festkörpern zu erlangen, wie bereits in Kapitel 2.7 beschrieben. Aufgrund seiner NMR-spektroskopischen Grundgrößen (γ , Q , I) zeigt Lithium ein besonders gutes Relaxationsverhalten und wird daher verbreitet als Sondenkern genutzt [113].

Um mit Lithium interkalierte Graphite zu analysieren, eignet sich die Untersuchung von ^6Li , ^7Li Kernen [114]. Aus diesem Grund gibt es zahlreiche NMR-spektroskopische Untersuchungen an Interkalationsmaterialien für Lithium-Ionen, zum Beispiel graphitische Interkalationsgitter, folgend als GICs (Graphite Intercalation Compounds) bezeichnet [115].

Diese finden insbesondere als Anoden-Materialien Anwendung. Für verschiedene kristallographische Li-C Gitterumgebungen ändern sich die abschirmenden Eigenschaften und quadrupolen Wechselwirkungen während der Interkalation oder De-Interkalation in beziehungsweise aus dem Wirtsgitter [116]. Diese Eigenschaft hilft bei der Strukturbestimmung des Materials. Abhängig vom Interkalationsgrad des GICs (LiC_{6n} mit $n = 1,2,3,4$) liegen die Verschiebungen der Signale von ^6Li , ^7Li im Bereich von 0 bis 45 ppm, wobei die lithiumreicheren Phasen eine positive Verschiebung bewirken. Lithiumarme Phasen werden mit kleineren quadrupolen Wechselwirkungen assoziiert [85,86].

Conard und Estrade charakterisierten als Erste die ^7Li -Bewegung in voll interkaliertem Graphit LiC_6 mit Hilfe der NMR-Spektroskopie, sie fanden die für ^7Li typischen NMR-Signale bei hohen Temperaturen [118]. Die Lithium-Ionen-Bewegung in LiC_6 wurde später mittels β -strahlungsdetektierter ^8Li NMR Spin-Gitter-Relaxation (SLR) analysiert und ein zweidimensionaler Diffusionsprozess angenommen [119]. Generell ist die für schnellen Lithium-Ionen-Transport gefundene Aktivierungsenergie E_A in LiC_6 mit 0,6 eV deutlich geringer als mit 1,0 eV für LiC_{12} [120]. Eine noch geringere Aktivierungsenergie von 0,4 eV zeigt die Lithium-Ionen Diffusion in Nanoröhren [121]. Dies zeigt den Einfluss der Gitter-Dimensionalität und -Morphologie der Diffusionspfade auf ionische Diffusion.

Tatsumi *et al.* haben die Interkalation von Lithium in MCMB mittels ^7Li NMR-Spektroskopie untersucht und zwei Hauptsignale für wärmebehandelte Proben gefunden (Erwärmung auf 2000 °C, 27 und 45 ppm chemische Verschiebung) [122]. Bei nicht mit über 700 °C getemperten Proben liegt die chemische ^7Li -Verschiebung im Bereich zwischen 0 und 10 ppm, auch bei einer vollständigen Interkalation mit Lithium [123]. Bei einer Oberflächenmodifikation des MCMB mit Zitronensäure-Gruppen zeigte sich auch für nicht über 700 °C getemperte Proben eine chemische Verschiebung des ^7Li -Signals im Bereich von -2 bis 20 ppm nach dem ersten Formierungszyklus [124]. Die zwei Hauptsignale mit einer chemischen Verschiebung von -2 und 3,5 ppm werden lithiumreichen organischen Verbindungen in passivierenden Schichten (z.B. SEI) und zwischen Graphen-Schichten zugewiesen. Für höhere C-Raten verschiebt sich das Signal bei 3,5 ppm zu 7,3 ppm, bei nicht gewaschenen Elektroden bis hin zu 12,7 ppm. Dies zeigt den deutlichen Einfluss von elektrochemischen und strukturellen Parametern auf die ^7Li -Verschiebung.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der $^{6/7}\text{Li}$ Magic-Angle Spinning (MAS) NMR-Messungen und ^7Li SLR-Experimente an interkaliertem MCMB mit und ohne Oberflächenmodifikation gezeigt.

Alle NMR-Experimente für metalldekorierter Graphite wurden im Bruker Advance II 600 bei statischer Feldstärke von 14 T durchgeführt. Die Larmorfrequenz für die Kerne ^1H , ^6Li , ^7Li und ^{19}F in diesem Feld betragen 600.31, 88.34, 233.30, und 564.86 MHz. Für die hochauflösenden Strukturbestimmungen wurden 2,5 mm Doppelresonanz MAS-Rotoren aus Zirkonium verwendet. Die Proben wurden mit einer Frequenz zwischen 20 und 30 kHz rotiert. Für MAS-Experimente mit ^7Li als Kern wurden 15 s Wiederholverzögerung gewählt, für ^6Li MAS wurden längere Wiederholverzögerungen von 200 s gewählt mit jeweils 64 Transienten. Die Spin-Gitter Relaxation für ^7Li wurde mit SLR-Experimenten mit Standard-Sättigungspulsen unter statischen Bedingungen zwischen 273 und 403 K durchgeführt. Die Proben für statische Experimente wurden in luftdicht verschweißten Quarzglas-Röhrchen durchgeführt. Für ^1H - und ^{19}F -Experimente wurden 10 s Wiederholverzögerung und 8 beziehungsweise 320 Transienten gewählt. Alle MAS-Experimente fanden unter Stickstoffatmosphäre statt. Die Standardisierung und Puls-Kalibrierung wurden für $^{6/7}\text{Li}$ und ^1H mit LiCl -Lösung und Adamantan durchgeführt. CaF_2 wurde als sekundärer Standard für ^{19}F -Messungen verwendet.

Mit Hilfe der Li-NMR kann zwischen unterschiedlichen Lithiumverbindungen, -positionen und -umgebungen in der Graphitmatrix unterschieden werden. In Abbildung 3-20 sind ^7Li und ^6Li NMR-Spektren sowohl für reines MCMB als auch für MCMB_{Cu} dargestellt. Die beiden Li-Hauptsignale, die in den Linienspektren erkennbar sind, liegen bei ca. 45 und 0 ppm Verschiebung. Das für LiC_6 charakteristische Signal liegt, wie eingangs erwähnt, bei 45 ppm. Das Signal bei 0 ppm ist typisch für organische Lithiumverbindungen, welche die SEI bilden. Wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben, setzt sich diese vor allem aus LiPF_6 , LiF und verschiedenen Li-Carbonatverbindungen zusammen. Bei dem Vergleich der Linienspektren von MCMB und MCMB_{Cu} fällt auf, dass das mit der SEI assoziierte Signal eine höhere relative Intensität aufweist als das des reinen MCMB. Dies spricht für einen veränderten Mechanismus bei der SEI-Bildung durch die Modifikation mit Kupfer. Hierdurch verstärkt sich die Theorie, dass Kupfer eine katalytische Wirkung auf die SEI-Bildung hat.

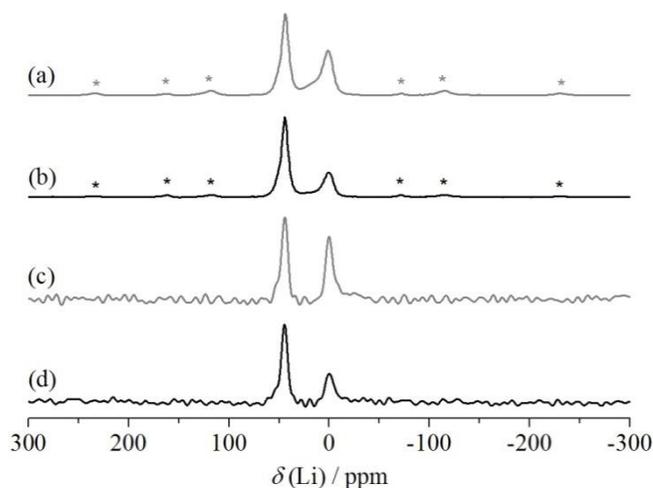


Abbildung 3-20: ${}^7\text{Li}$ (27 kHz; a and b) und ${}^6\text{Li}$ (20 kHz; c and d) MAS NMR-Spektren von Li-interkaliertem MCMB bei 14 T bei einer ${}^6\text{Li}$ und ${}^7\text{Li}$ Larmorfrequenz von 23.3 und 88.34 MHz. Die in grau dargestellten Spektren (a) und (c) gehören zu MCMB-Cu.

Eine mögliche Ursache für die höhere Kapazität von MCMB_Cu im Vergleich zu reinem MCMB liegt in der elektrochemischen Legierungsbildung von Lithium und den abgeschiedenen Kupferinseln. Obwohl das elektrochemische Potential für die Legierungsbildung außerhalb des angewandten Spannungsbereiches liegt, konnte diese bisher nicht gänzlich für sehr kleine Kupferabscheidungen ausgeschlossen werden. In Abbildung 3-20 ist deutlich erkennbar, dass sich kein Signal für eine Kupfer-Lithium-Legierung finden lässt. Aufgrund der Sensitivität der NMR-Spektroskopie für bereits geringe Mengen an metallischem Lithium [125], kann dieser Prozess somit ausgeschlossen werden.

Da die veränderte SEI-Bildung einen großen Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften des Graphits zu haben scheint, wurde ${}^{19}\text{F}$ -MAS-NMR Spektroskopie durchgeführt, um die entstehenden Fluorspezies weiter zu untersuchen. In Abbildung 3-21 sind die MAS-Spektren von MCMB und MCMB_Cu dargestellt, welche Signale für LiPF_6 (-72 ppm), Polyvinylidenfluorid (PVDF, -92 ppm und -115 ppm), HF (-152 ppm) und LiF (23207 ppm) zeigen [126, 127]. Mehrkettige Kohlenstofffluoride lassen sich laut *Krawietz* und *Haw* bei einer chemischen Verschiebung im Bereich von -100 bis -200 ppm nachweisen [128], welche im Spektrum als breites Signal bei -186 ppm sichtbar sind.

Im Vergleich von MCMB zu MCMB_Cu, ist die relative Intensität des Signals bei 152 ppm, welches das korrespondierende Signal für Fluorwasserstoffsäure ist, im Falle des MCMB_Cu geringer.

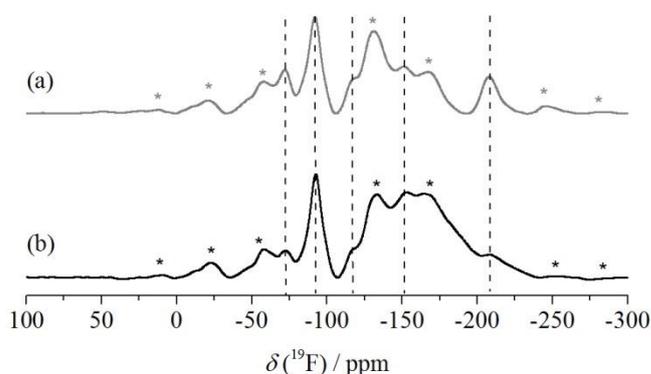


Abbildung 3-21: ^{19}F -MAS-Spektren bei 20 kHz Rotation von zyklisierten a) MCMB_Cu-Elektroden und b) MCMB-Elektroden, aufgenommen bei 14 T bei einer Larmorfrequenz von 564,86 MHz. Sternchen kennzeichnen die Rotationsseitenbanden.

Da Flusssäure im verwendeten Potentialbereich während der Zyklisierung aus Wasser entsteht, könnte dies für eine Reduzierung der Feuchtigkeit im modifizierten Material sprechen, wie von Wu *et al.* vermutet [129].

Neben den fluorhaltigen Zersetzungsprodukten, welche die SEI bilden, spielt vor allem auch die Zersetzung des Binders PVDF (vgl. Kapitel 2.3.2) eine große Rolle für die Eigenschaften der SEI. Um die Änderung der Koordination von Wasserstoff in PVDF nach der Zyklisierung zu ermitteln, wurden ^1H -MAS-NMR-Experimente an reinem PVDF, zyklisierten Proben von MCMB-Elektroden und von MCMB_Cu-Elektroden durchgeführt; diese sind in Abbildung 3-22 dargestellt. In reinem PVDF sind zwei charakteristische Signale erkennbar (c), bei 5,5 ppm und 1,1 ppm; diese entsprechen einer CHF- und einer CH_2 -Gruppe [130]. Das Spektrum der Probe von zyklisiertem, unmodifiziertem MCMB (b) verhält sich sehr ähnlich zur reinen PVDF-Probe (c): Es ist lediglich eine leichte Abrundung der Schulter zu erkennen, welche vermutlich auf leicht unterschiedliche dipolare Wechselwirkungen im Komposit zurückzuführen ist. Deutliche Abweichungen in der Intensität und der Linienform sind allerdings in Spektrum (a) des modifizierten MCMB_Cu zu erkennen.

Da Kupferabscheidungen ebenfalls ein katalytischer Effekt elektrochemischer Reaktionen zugesprochen wird [59], könnte dies den Abbau von PVDF und einen veränderten Bildungsmechanismus der SEI bewirkt haben.

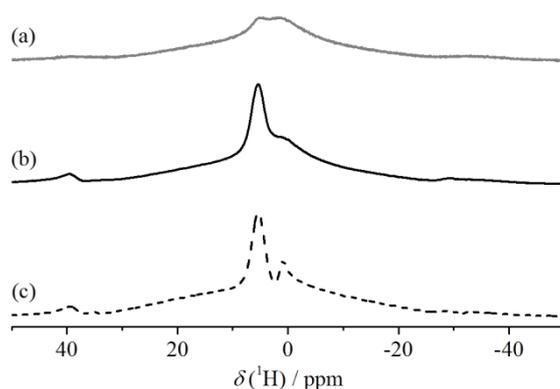


Abbildung 3-22: ¹H-MAS (at 20 kHz) NMR-Spektrum von (a) zyklisierten MCMB_Cu-Elektroden, (b) zyklisierten MCMB-Elektroden und (c) reinem PVDF. Die Spektren wurden bei 14 T einer Larmorfrequenz von ¹⁹F aufgenommen.

Um die Unterschiede in den Transportprozessen des modifizierten Materials MCMB_Cu zu MCMB zu betrachten, wurde Spin-Gitter-Relaxation-NMR angewendet, eine weit verbreitete Methode um die Ionen-Dynamik in Lithium-Ionen-Leitern zu erforschen. Hierbei können Informationen über die Sprungraten, Aktivierungsenergien und Dimensionalität des Ionenleiters gewonnen werden. Die Ionen-Dynamik der ersten Interkalationsstufe LiC₆ wurde von Langer *et al.* [131] mit Hilfe von Relaxometrie gezeigt, hierbei wurde eine Aktivierungsenergie von 0,57 eV bestimmt. Für die Li-Dynamik sowohl in MCMB als auch in MCMB_Cu konnte im Rahmen dieser Arbeit eine Aktivierungsenergie von 0,52 eV bestimmt werden. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Langer *et al.*, erklärt allerdings nicht die in den elektrochemischen Messungen festgestellten verbesserten Stromantworten. Wird jedoch nicht die Dynamik für das LiC₆, sondern jene des in der SEI gebundenen Lithiums betrachtet, so lässt sich ein deutlicher Unterschied der Aktivierungsenergien zwischen MCMB und MCMB_Cu feststellen.

In Abbildung 3-23 sind die temperaturabhängigen T₁-Relaxationsraten für die SEI-Signale von MCMB und MCMB_Cu dargestellt. Für MCMB_Cu konnte eine Aktivierungsenergie von 0,31 eV bestimmt werden, während die Aktivierungsenergie von MCMB mit 0,45 eV deutlich höher liegt. Diese Ergebnisse legen nahe, dass die SEI und die Transportprozesse in der SEI durch die Modifikation von MCMB mit Kupfer beeinflusst werden, während die Bewegung im LiC₆ an sich unbeeinflusst bleibt. Die verbesserte Lithium-Ionen-Diffusion könnte sowohl durch einen kupferkatalysierten Transportprozess als auch durch einen geänderten Bildungsmechanismus und somit einer veränderten Struktur in der SEI zusammenhängen.

Im Falle einer Katalyse der Transportprozesse durch die Kupferabscheidungen müsste sich allerdings auch die Ionendynamik im LiC_6 ändern. Da dies nicht der Fall ist, ist eine strukturelle Änderung in der SEI wahrscheinlicher.

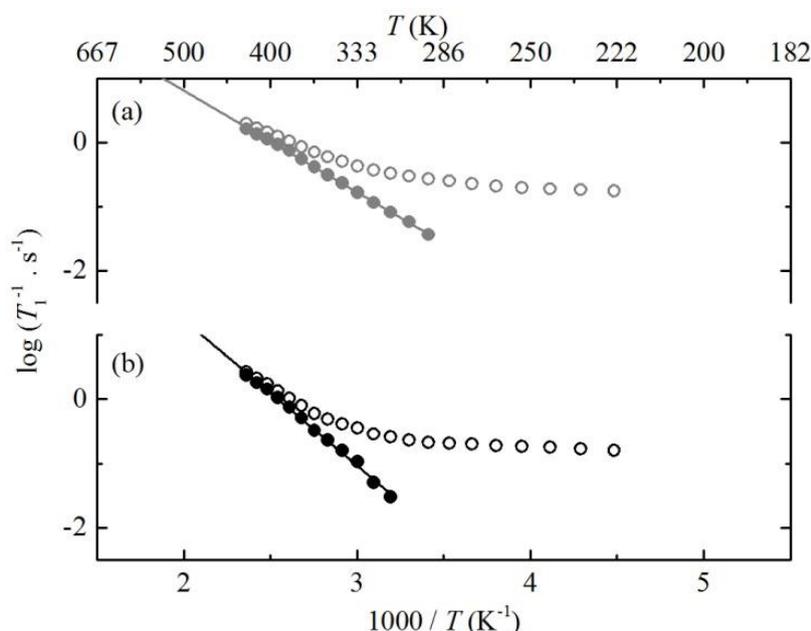


Abbildung 3-23: Temperaturabhängige ^7Li -SLR-Raten des SEI-Signals in (a) MCMB_Cu und (b) MCMB. Die Kreise zeigen die Messdaten, inklusive des Einflusses des nicht-diffusiven Hintergrunds als Beitrag zur Relaxation. Die gefüllten Kreise zeigen den rein diffusiv induzierten Relaxationsanteil, nach Bereinigung des Hintergrunds. Hieraus ergibt sich ein Arrhenius-Fit, welcher eine Aktivierungsenergie für MCMB_Cu von 0.31 eV und für MCMB von 0.45 eV zeigt. Die Experimente wurden bei einer ^7Li Larmorfrequenz von 233.3 MHz durchgeführt.

3.4 Diskussion und Zusammenfassung Metalldekorierte Graphite

Durch die Voruntersuchungen an dem natürlichen Graphit EMAT konnten die grundlegenden Einflüsse einer Kupfermodifikation aufgezeigt werden. Hier wurde auch das Optimum der Kupfermenge für die Modifikation bestimmt. Es konnten erfolgreich die Unterdrückung der Einlagerung von solvatisierten Lithium-Ionen und die Einflüsse auf die Lebensdauer gezeigt werden. Die sich hier ergebenden offenen Fragestellungen, wie die weiteren Effekte der Modifikation neben der unterdrückten Co-Interkalation, dienen für die weiteren Experimente an MCMB als Anhaltspunkt.

Mittels Zyklisierungen von Halbzellen wurde eine verbesserte Langzeitstabilität von MCMB_Cu gegenüber MCMB gezeigt. Außerdem konnte über Zyklovoltammetrie sowohl die untergeordnete Rolle von Co-Interkalation solvatisierter Lithium-Ionen in die dicken

MCMB-Partikel gezeigt, wie auch eine erhöhte Stromantwort bei gleicher Elektrodenoberfläche und Vorschubgeschwindigkeit festgestellt werden.

Elektrochemische Impedanzspektroskopie zeigte einen deutlichen Einfluss des Kontaktwiderstands bei reinem MCMB über die Lebensdauer, welcher bei modifiziertem MCMB_Cu nicht aufgetreten ist und eine verbesserte elektrische Anbindung des Elektroden-Komposits an den Kupferableiter vermuten lässt. Mithilfe von Festkörper-NMR konnten die Ergebnisse aus den elektrochemischen Messungen verifiziert und erklärt werden. Lithium-NMR zeigte eine Intensivierung des Peaks um 0 ppm, welcher der SEI zugeordnet wird. Dies spricht für einen geänderten Mechanismus und einen intensiveren Aufbau der SEI. Gestützt wird dies durch die Ergebnisse aus der ^1H -NMR, welche eine gesteigerte Zersetzung von PVDF im MCMB_Cu-Elektrodenkomposit zeigen. Diese Ergebnisse sprechen zudem für die These einer kupferkatalysierten SEI-Bildung. ^{19}F -NMR zeigte, dass sich die Zusammensetzung der SEI ebenfalls geändert hat. Hier war vor allem der Anteil von HF in MCMB_Cu deutlich reduziert. Dieses Ergebnis stützt die These von Wu *et al.*, welche eine verringerte Feuchtigkeit im Material durch die Modifikation mit Kupfer vermuten [60].

Dynamische Messungen mittels SLR konnten eine verbesserte Diffusion von Lithium-Ionen in der SEI in MCMB_Cu gegenüber MCMB feststellen, während die Aktivierungsenergie für den Transportprozess im GIC an sich konstant blieb (Vgl. Abb. 3-19). Dies erklärt die verbesserten Stromantworten, welche in zykl voltammetrischen Messungen festgestellt werden konnten, durch einen erleichterten Transport von Lithium-Ionen durch die SEI in das Wirtsgitter.

4 Experimentaltteil Natrium-Ionen-Batterien

Wie in Kapitel 2.4 beschrieben, stellen Natrium-Ionen-Batterien für die Anwendung als stationäre Energiespeicher eine kostengünstige Alternative zu Lithium-Ionen-Batterien dar. Aufgrund der Ionengröße von Natrium ist die Ionenbeweglichkeit im Material herabgesetzt, was sich insbesondere in einer Begrenzung des Lade- und Entladestroms, also einer verringerten Leistung, zeigt. Dies mag einer der Gründe sein, wieso die Forschung im Bereich von Natrium-Ionen Speichern bisher vergleichsweise wenig betrieben wurde. Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei verschiedene Systeme zur Speicherung von Natrium-Ionen betrachtet.

4.1 Metall-Organic Framework (MOF)

Für Natrium-Ionen bereits erforschte Elektrodenmaterialien sind organische Carbonyl-Verbindungen. Da diese jedoch eine schlechte Stabilität und Reversibilität der elektrochemischen Reaktion aufweisen (vgl. Kapitel 2.4), wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Stabilisierung dieser Verbindungen durch ein metall-organisches Gerüst (MOF) untersucht. Hierbei wurde das MOF UiO-66-(COONa)₂ als Elektrodenmaterial betrachtet.

4.1.1 Struktur und Synthese

Die Synthese der verwendeten MOFs wurde an der Leibniz Universität Hannover im Institut für Anorganische Chemie, im Arbeitskreis von P. Behrens gemeinsam mit A. Schaate durchgeführt. Hierfür wurde eine Solvothermal-synthese verwendet.

Zur Darstellung der finalen MOF-Struktur UiO-66-(COONa)₂ wurde zunächst UiO-66-(COOH)₂ synthetisiert. Hierfür wurden Zirkonium(IV)chlorid (1,000 g, 4,29 mmol) in Acetatsäure (60 mL) in einem 100 mL Glaskolben mit Teflon-Deckel gelöst. Anschließend wurde Pyromellitsäure (3,272 g, 12,87 mmol) zum Klären der Lösung zugegeben und diese für 24 Stunden in einem auf 120 °C vorgeheizten Ofen unter statischen Konditionen gehalten. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wurde das Produkt durch Zentrifugation isoliert. Zur Aufreinigung wurde das Produkt für 2 h in Ethanol suspendiert und erneut zentrifugiert. Der letzte Aufreinigungsschritt erfolgte mittels Soxhlet-Extraktion in Ethanol über 24 h mit anschließender Trocknung bei 120 °C für 14 Stunden.

Der Austausch von Wasserstoff- mit Natrium-Ionen erfolgte durch das Rühren von UiO-66-(COOH)₂ in einer Lösung von Natriumhydroxid (0,16 g, 4,00 mmol) in Ethanol (40 mL) für 24 Stunden. Im letzten Schritt wurde das MOF erneut zentrifugiert und der Rückstand bei 120 °C im Ofen getrocknet. Die Struktur des verwendeten Zr-MOF UiO-66-(COONa)₂ ist der des ersten Zirkonium-basierten MOFs UiO-66 sehr ähnlich [132]. Die SBU des MOF besteht aus zwei Zirkonium-Kationen, welche über zwölf Terephthalate (bdc²⁻) verknüpft sind (vgl. Abbildung 4-1). Die Carbonylverbindungen dienen als lineare *Linker* zu den umliegenden SBUs, woraus sich ein innenzentriertes kubisches Gitter ergibt. Die Poren des MOF haben eine Größe von etwa 5-7 Å.

Um aus UiO-66 den redoxaktiven MOF UiO-66-(COONa)₂ zu erhalten wird, wie bereits beschrieben, die redoxinaktive H₂bdc-Gruppe durch Pyromellitsäure (H₄pma) ersetzt. Die zwei zusätzlichen Carboxylsäure-Funktionen zeigen in die Poren des MOF, was die Porengröße zwar reduziert aber zu zwei zusätzlichen redoxaktiven Plätzen führt.

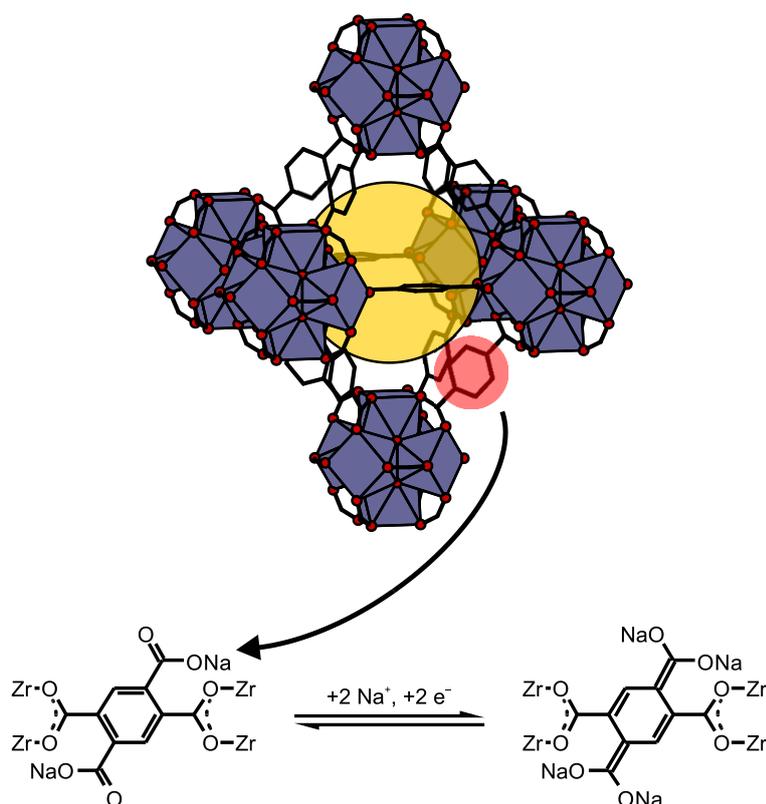


Abbildung 4-1 Struktur von Zr-MOF UiO-66. Die Zirkonium-Atome sind als violette Polyeder dargestellt, jeweils von 8 Sauerstoff-Atomen koordiniert. Die gelb dargestellte Sphäre ist eine der gebildeten Poren/Kanäle der Struktur. In rot dargestellt ist einer der Benzen-Ringe der *Linker*-Struktur. Unterhalb der Struktur dargestellt ist die mögliche Einlagerungsreaktion für die elektrochemische Speicherung von Na⁺ in Zr-MOF UiO-66-(COONa)₂.

4.1.2 Elektrochemische Charakterisierung

Um die in Kapitel 4.1.1 synthetisierten MOFs auf Ihre Eignung als Anodenmaterialien zu testen, wurde Zyklovoltammetrie verwendet, um das Insertionspotential von Natrium-Ionen in den MOF zu bestimmen. Hierfür wurden Halbzellen im Dreielektroden-Aufbau, wie in Kapitel 2.6 beschrieben, mit MOF-Slurry beschichteten Kupfer-Folien als Arbeitselektrode verwendet. Da das Insertionspotential für Na^+ in den MOF sehr niedrig liegt, wurde zunächst eine Basislinie des Elektrolyten aufgenommen, um die Zersetzungsgrenzen und das Potential für Natrium-Plating zu bestimmen.

In Abbildung 4-2 ist die Basislinie in blau dargestellt. Es zeigt sich deutlich, dass ab einem Potential kleiner als 0 V vs. Na/Na^+ die Abscheidung von metallischem Natrium einsetzt. Das Zyklovoltammogramm der MOF-Halbzelle wurde daher im Bereich von 0,02 V bis 2,5 V mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,06 mV/s aufgenommen, um den Plating-Einfluss zu minimieren, dies ist als rote Linie dargestellt. Das Peak-Paar bei 0,2 V entspricht der Einlagerung von Natrium in den Kohlenstoff, der als leitendes Additiv zugesetzt wurde. Das sehr breite Peak-Paar bei einem Potential von ca. 0,5 V entspricht der Oxidation des MOF-*Linkers*. Trotz der Stabilisierung durch das MOF-Gerüst scheint die Reaktion nicht vollständig reversibel.

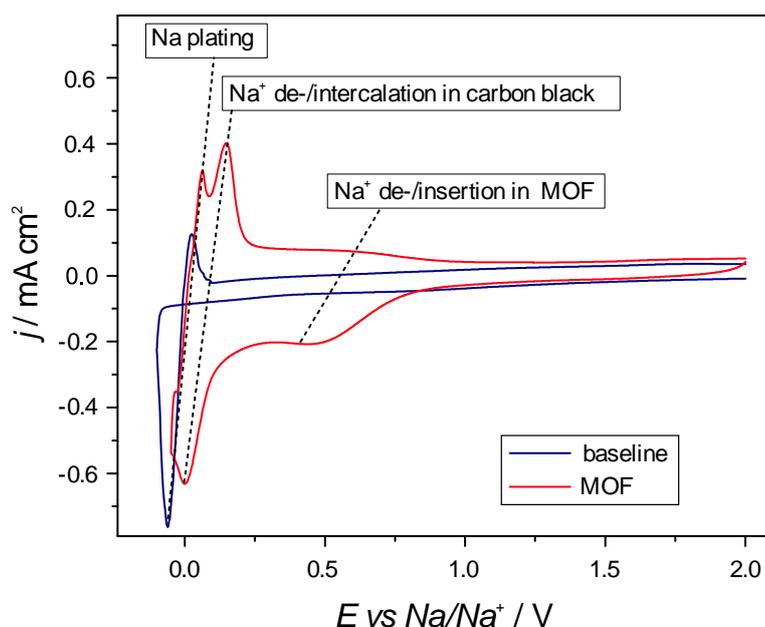


Abbildung 4-2: Zyklovoltammogramme von UiO-66-(COONa)₂-Halbzellen, die Basislinie in blau zeigt die Messung des Stromsammlers gegen Na/Na^+ , alle Zyklovoltammogramme der aktiven Spezies wurden im Bereich von 0,02 bis 2,5 mV vs. Na/Na^+ und einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,6 mV/s aufgenommen.

In Abbildung 4-3 sind die Spannungsprofile der ersten Zyklen der MOF-Halbzelle gezeigt. Es sind deutlich zwei Einlagerungspotentiale zu erkennen, wie bereits im Zyklovoltammogramm zuvor sichtbar. Die Einlagerung in den Leitruß beginnt bei ca. 0,02 mV. Wird diese Kapazität einbezogen, erreicht das MOF im ersten Zyklus eine Kapazität von ca. 200 mAh/g. Es ist jedoch deutlich ersichtlich, dass der Entladeschritt mit einer Kapazität von ca. 125 mAh/g nicht reversibel verläuft.

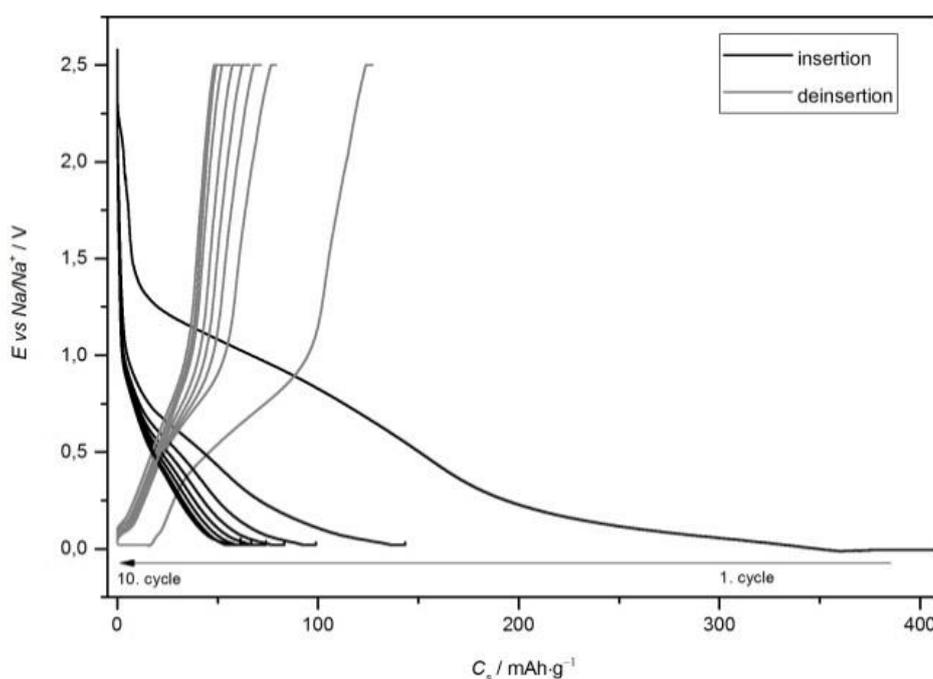


Abbildung 4-3: Spannungsprofile von UiO-66-(COONa)₂-Halbzellen, zyklisiert mit C/6 zw. 0.02 und 2.4V vs. Na/Na⁺.

Die elektrochemischen Messungen zeigen, dass es möglich ist, die organischen *Linker*-Moleküle des MOF elektrochemisch zu nutzen. Allerdings gelingt es nicht, eine reversible Zyklisierung zu zeigen. Ein möglicher Grund hierfür ist die geringe Porengröße des verwendeten MOF. Diese kann zu einer zu langsamen Diffusion von Natrium im MOF oder sogar zur Natrium-Ablagerung in den Poren führen. Um die Zyklisierbarkeit zu verbessern wäre es möglich, durch die Verwendung längerer *Linker*-Moleküle eine größerporige Struktur zu schaffen. Es ist jedoch auch möglich, dass die organischen Moleküle durch die Struktur im MOF nicht ausreichend stabilisiert werden und sich, wie schon bei Park *et al.* beobachtet, zersetzen. Dies konnte nicht nachgewiesen werden, da es nicht möglich war, die Elektroden nach der Zyklisierung unter Schutzatmosphäre zu untersuchen.

4.2 Natriumtitanat $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (NTO)

4.2.1 Festkörpersynthese und Charakterisierung

Für die Darstellung von $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ wurde die Methode der Festkörpersynthese verwendet [85]. Zur Charakterisierung wurde Röntgendiffraktometrie genutzt. Zur Synthese von NTO wurden Natriumcarbonat (Na_2CO_3 , Alfa Aesar, 99,9%) und Titandioxid (TiO_2 , Sigma Aldrich, 99,9%) in stöchiometrischem Verhältnis in einem Mörser vermengt. Anschließend wurde das Pulvergemisch bei 1073 K für 24 Stunden in einem Aluminiumoxid-Tiegel kalziniert. Nach der Kalzinierung wurde das Zwischenprodukt erneut gemörsert und dann mit einem Druck von ca. 62 MPa zu Tabletten verpresst. Der zweite Temper-Schritt erfolgte bei einer Temperatur von 1198 K für 36 Stunden.

Zur Charakterisierung der Probe wurde ein *D8 Advance Bruker AXS* Röntgendiffraktometer verwendet. Als Kern wurde Cu K_α mit einer Wellenlänge von $\lambda=0,154$ nm verwendet und die Probe in einem Messbereich $2\theta = 10^\circ$ - 100° vermessen. Das für NTO typische Reflex-Triplet bei $2\theta = 30^\circ$ konnte nachgewiesen werden und die klassischen Titandioxid-Signale der Rutilform waren im Röntgendiffraktogramm nicht mehr sichtbar.

Zusätzlich wurden REM-Aufnahmen des synthetisierten $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ erzeugt.

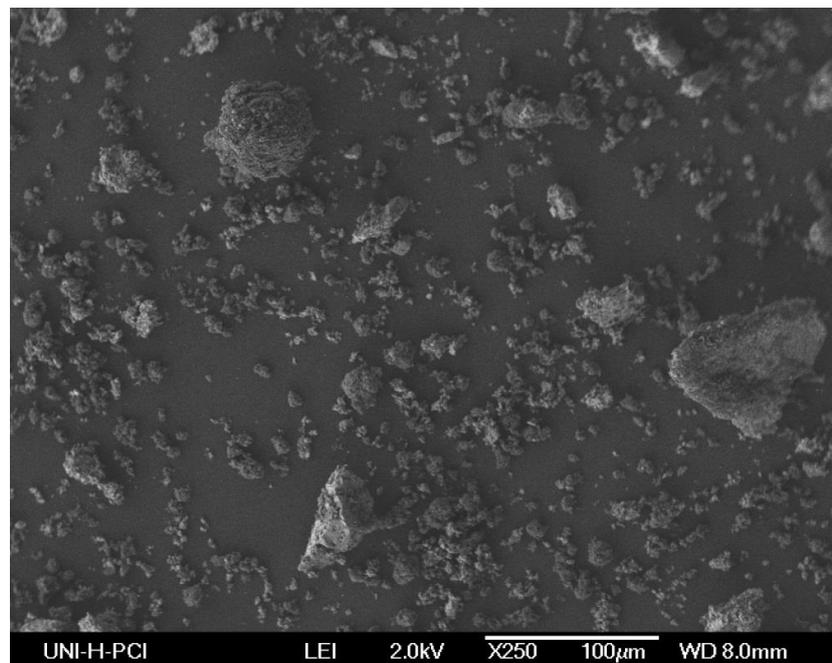


Abbildung 4-4: REM-Aufnahme von Pulver $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, Übersichtsaufnahme bei einer 250-fachen Vergrößerung.

In Abbildung 4-4 ist eine REM-Aufnahme des Pulvers bei einer 250-fachen Vergrößerung dargestellt. Es lassen sich Partikel unterschiedlicher Form und Größe erkennen. Abbildung 4-5 zeigt eine 1000-fache Vergrößerung zweier unterschiedlich geformter Partikel: Auf Bild a) ist ein runder Partikel mit sehr ungeordneter Morphologie abgebildet. Es scheint sich um ein Agglomerat kleinerer Partikel zu handeln, welches vermutlich bei der Herstellung durch den Mahlprozess erzeugt wurde.

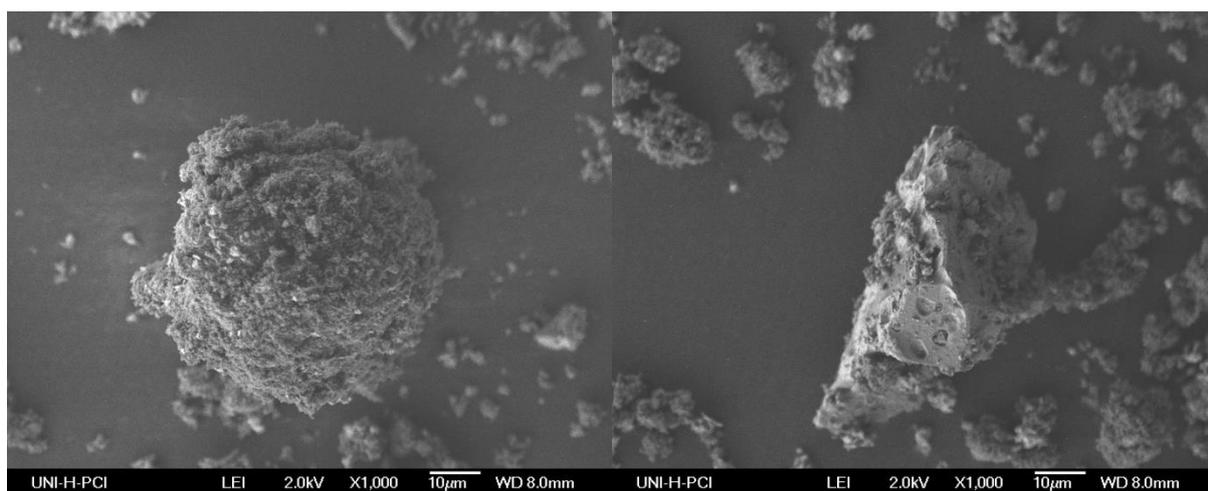


Abbildung 4-5: REM-Aufnahme von $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ bei einer 1000-fachen Vergrößerung, Detaildarstellung von a) kugelförmigem Partikel und b) eckigem Partikel.

Bild b) zeigt ein eckiges Partikel mit einer leicht porösen Struktur, dieser ist vergleichbar mit Ergebnissen anderer Arbeiten [86]. Für die elektrochemische Charakterisierung und die Herstellung elektrochemisch interkalierter Materialien wurden Elektroden und Elektroden-Pellets analog zu Kapitel 3.1.2 hergestellt und zu *Swagelok*-Zellen verbaut. Um die Homogenität und Porosität der Pellets zu überprüfen, wurden REM-Aufnahmen der Pellets bei verschiedenen Vergrößerungen durchgeführt. In Abbildung 4-6 sind REM-Aufnahmen einer nicht zyklisierten Tablette $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ mit einem Leitrußanteil von 10% und einem Binderanteil von 20% dargestellt. Bei einer 250-fachen Vergrößerung lässt sich eine homogene Fläche in der Übersicht erkennen. Bei höheren Auflösungen in den Bildabschnitten b) und c) lässt sich die Porosität der Oberfläche erkennen. Insbesondere in Bildabschnitt c) zeigt sich die Einbindung der Partikel in die Binder-Leitruß-Matrix. Im Vergleich zu den Pulver-Aufnahmen (Abbildung 4-4) scheint die Partikelgrößenverteilung, obwohl nur ungenügend erkennbar, gleichmäßiger. Dies kann durch den zusätzlichen Mischprozess in der Retsch-Kugelmühle bei einer Frequenz von 20 Hz und 5 min Dauer herrühren.

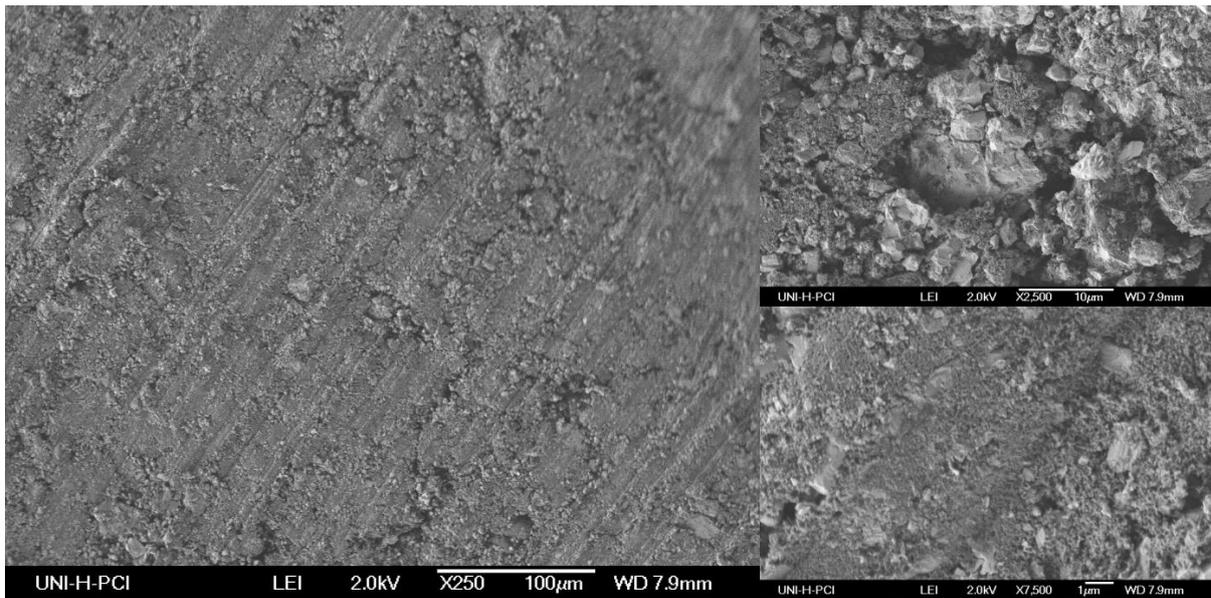


Abbildung 4-6: a) Übersicht Tablette bei 250-facher Vergrößerung, b) 2500-fache Vergrößerung und c) 75000-fache Vergrößerung.

4.2.2 Elektrochemische Charakterisierung

Für eine erste Charakterisierung der elektrochemischen Einlagerungsreaktion von Natrium in $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ wurde Zyklovoltammetrie verwendet, um das Einlagerungspotential zu bestimmen und die Reversibilität der Reaktion abzuschätzen.

In Abbildung 4-7 ist ein Zyklovoltammogramm einer Natrium-Halbzelle beispielhaft bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 600 mV/s in einem Spannungsfenster zwischen 0,2 V und 2 V dargestellt. Das Potential wurde wie in Kapitel 2.6.1 beschrieben zu 0,83 V bestimmt. Der Abstand zwischen den Peakpotentialen liegt mit 164 mV deutlich über dem idealen Abstand einer vollständig reversiblen Reaktion von 57 mV. Die Peakflächen für die anodische und die kathodische Stromantwort wurden zu den in Abbildung 4-7 gezeigten Basislinien integriert und eine Größenabweichung von 11% errechnet.

Eine Übersicht für die weiteren untersuchten Vorschubgeschwindigkeiten findet sich in Tabelle 3-1. An dem mit der Vorschubgeschwindigkeit steigenden Abstand zwischen den Peakpotentialen ΔE , lässt sich erkennen, dass es sich nicht um eine vollständig reversible Reaktion handelt. Um die Charakteristik der Einlagerungsreaktion zu bestimmen, wurde die *Randles-Sevcik*-Methode (Vgl. Kapitel 2.6.1, Gl. 2.35) verwendet.

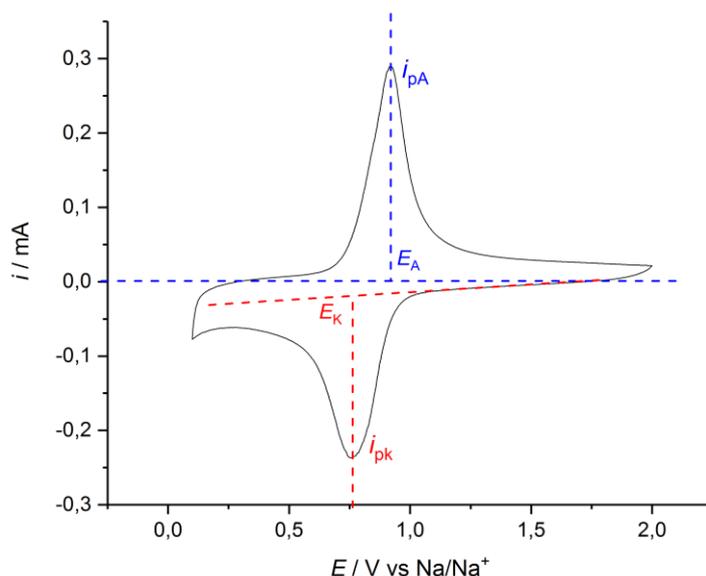


Abbildung 4-7: Darstellung der Basislinien-Anpassung des Zyklovoltammogramms von NTO bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 600 mV/s.

In Abbildung 4-8 sind die jeweils 2. Zyklovoltammogramme von NTO bei Vorschubgeschwindigkeiten von 200 mV/s bis 800 mV/s dargestellt. Wie in Kapitel 2.6.1 erläutert, steigt die Peakstromdichte mit der Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit.

Tabelle 4-1: Darstellung der elektrochemisch charakteristischen Größen zur Auswertung der Zyklovoltammogramme nach *Randles-Sevcik*.

$V / \text{mV/s}$	E_k	E_A	E_0	ΔE	A_{ik}	A_{iA}	A_{ik}/A_{iA}
200	0,72	0,93	0,83	0,21	0,05	0,05	0,91
400	0,75	0,91	0,83	0,16	0,07	0,08	0,80
600	0,74	0,93	0,84	0,19	0,09	0,12	0,83
800	0,65	0,94V	0,80	0,30	0,04	0,07	0,65

Auffällig wird in der Darstellung, dass das Zyklovoltammogramm bei 800 mV/s für die kathodische Reaktion eine Ausnahme bildet, während das Verhalten bei niedrigeren Vorschubgeschwindigkeiten typisch für eine reversible Reaktion ist.

In der Literatur wird der Einfluss der Vorschubgeschwindigkeit auf die Reversibilität der Reaktion dargelegt (vgl. Kapitel 2.6.1). Es wäre also denkbar, dass eine Hemmung der Reaktion bzw. Schädigung des Materials bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten erfolgt ist und daher keine gleichermaßen starke Erhöhung der Peakströme erreicht wurde.

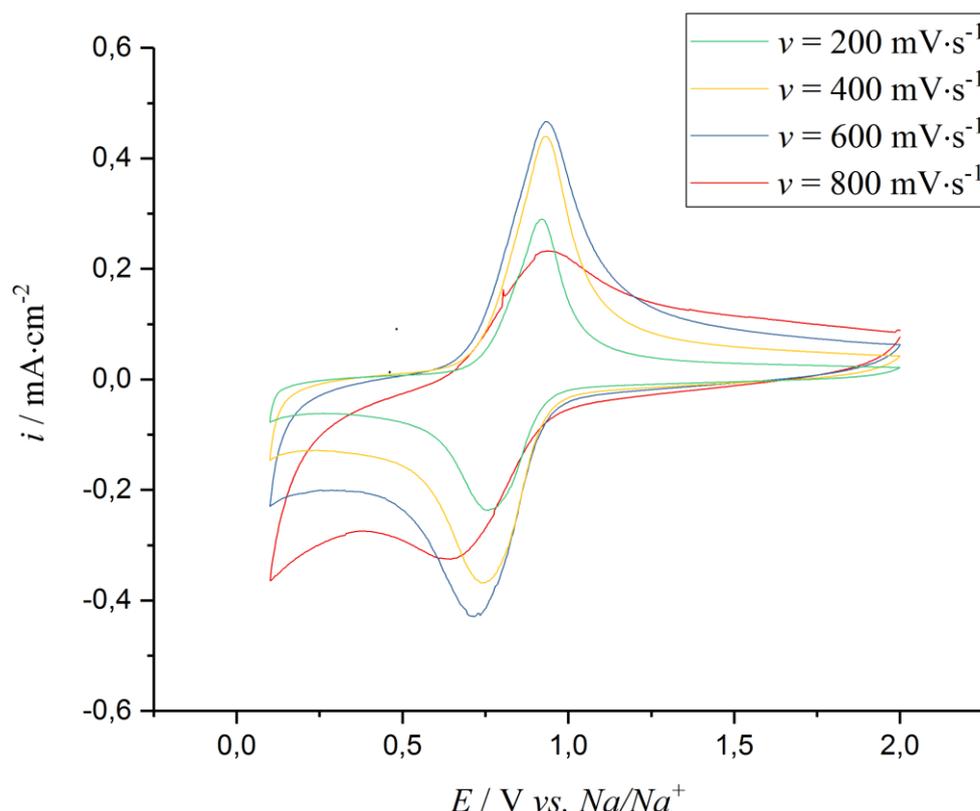


Abbildung 4-8: Zyklovoltammogramme von NTO mit Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 200 mV/s und 800 mV/s in einem Potentialfenster von 0,2 V und 2 V.

Um den Grad der Reversibilität und den Diffusionskoeffizienten der Reaktion zu bestimmen, wurde der Peakstrom gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit aufgetragen, je für die anodische und die kathodische Reaktion (vgl. Abbildung 4-9). Bei der Auftragung der Peakströme wurde der Zyklus bei 800 mV/s aufgrund der erwähnten Anomalie nicht berücksichtigt. Dennoch ergibt sich bei der kathodischen Reaktion eine recht hohe Abweichung der Punkte von der Ausgleichsgeraden. Die anodische Reaktion hingegen folgt der linearen Gleichung. Aus der Steigung der Geraden lässt sich nun der Diffusionskoeffizient der Reaktion nach *Randles-Sevcik* berechnen. Die Diffusionskoeffizienten für die anodische und die kathodische Reaktion liegen für das unmodifizierte Material um eine Größenordnung auseinander. Mit einem Diffusionskoeffizienten von $D_{RS} = 7,9 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ für die anodische

und $D_{RS} = 1,2 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ für die kathodische Reaktion sind die Transportprozesse für die Einlagerung bzw. Auslagerung von Natrium deutlich langsamer als die in der Literatur beschriebenen Werte für Lithium [133]. Dies lässt sich mit dem deutlich höheren Ionenradius und der damit gehemmten Diffusion von Natrium ins Wirtsgitter erklären.

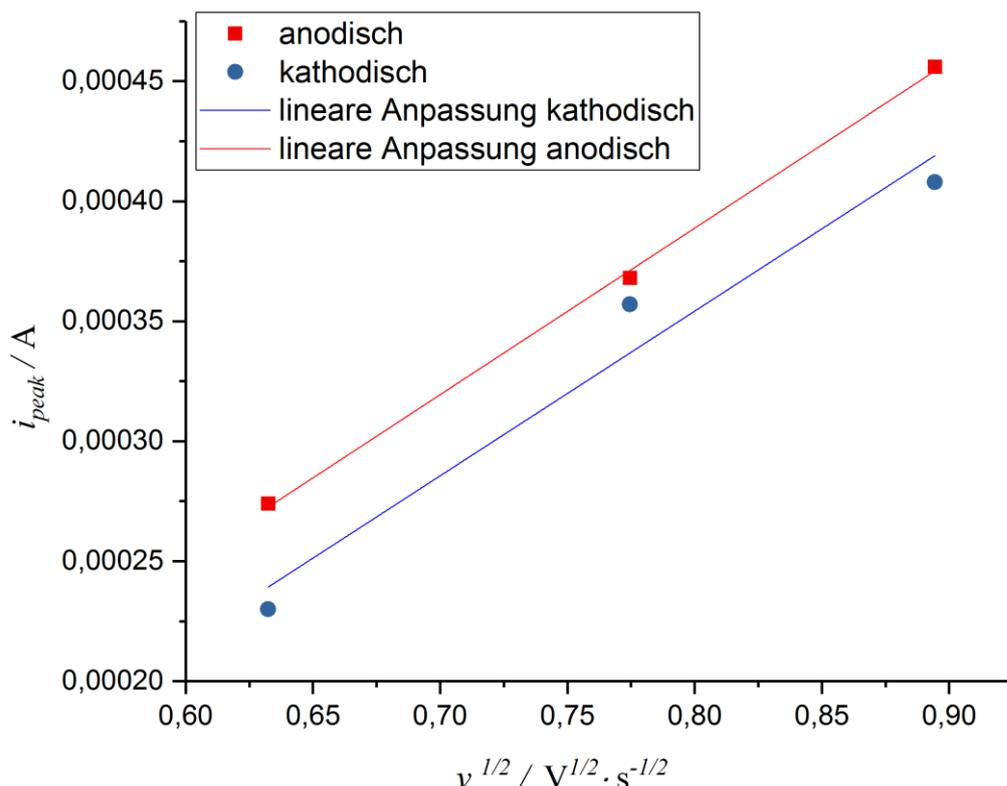


Abbildung 4-9: Auftragung der Stromdichte-Peaks gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit. Vernachlässigung der Anomalie bei 800 mVs^{-1} .

Wie bereits in den Kapiteln 2.3.1.2 und 3.3 erläutert, ist die Verbesserung von Elektrodenmaterialien durch Kupferabscheidungen weitgehend bekannt. Wie beschrieben, sind wichtige Faktoren die Unterstützung der SEI-Bildung und die daraus folgende Unterdrückung der Co-Interkalation von solvatisierten Lithium-Ionen. Bei der Beschichtung von sehr gut elektrisch leitfähigem Graphit konnte eine Verbesserung durch erhöhte Leitfähigkeit nur begrenzt nachgewiesen werden. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit NTO mit Kupferabscheidungen nach der in Kapitel 3.2 beschriebenen Vorgehensweise getestet, um die grundlegenden Eigenschaften zu überprüfen. In Abbildung 4-10 sind der jeweils zweite Zyklus der CVs von unmodifiziertem und mit ca. 4,2% Kupfer modifiziertem

NTO aufgetragen. Es wurde darauf geachtet, einen repräsentativen Zyklus bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 200 mV/s zu wählen. Eine Stromdichteerhöhung wie an modifiziertem MCMB in Kapitel 3.3.2 gezeigt, ist nicht zu erkennen, das Stromsignal bei nicht modifiziertem NTO ist sogar deutlich höher. Des Weiteren liegt das Reaktionspotential E_0 zwar für beide Materialien bei ca. 0,83 V, der Abstand zwischen den Stromdichte-Peaks liegt beim modifizierten Material jedoch um 130 mV höher (vgl. Tabelle 4-2). Als erster Anhaltspunkt spricht dies für eine leicht schlechtere Reversibilität der Reaktion des modifizierten Materials.

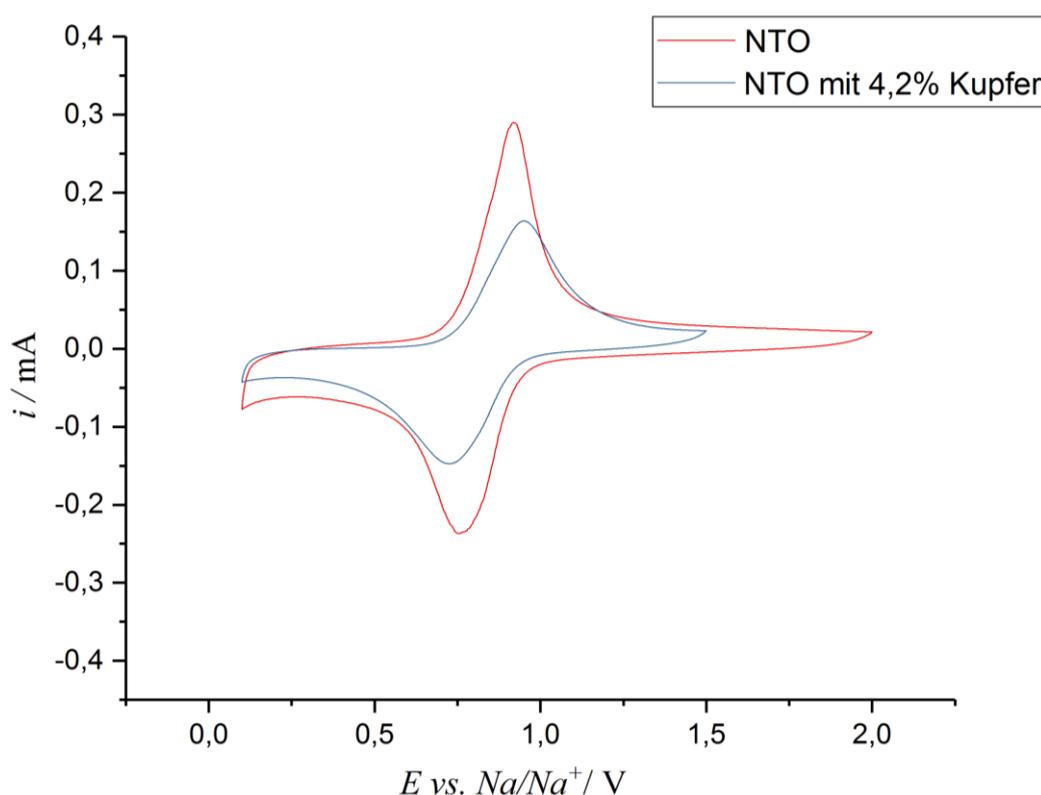


Abbildung 4-10: Auftragung eines repräsentativen Zyklus der Zyklovoltammogramme von NTO (rot) und NTO_Cu (blau) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 400mVs⁻¹.

In Abbildung 4-11 sind die Zyklovoltammogramme von beschichtetem NTO dargestellt, mit den dazugehörigen Größen in Tabelle 4-2. Wird jedoch der Quotient der Peakflächen A_{ik}/A_{iA} betrachtet, so zeigt das unmodifizierte Material eine um 10% höhere Abweichung der Peakflächen. Diese Ergebnisse scheinen sich in ihrer Aussage zu widersprechen und liefern somit keine eindeutige Aussage über den Einfluss der Modifizierung. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Materialien bei der Anmischung des Elektroden-Slurrys unterschiedliche Eigenschaften aufweisen, wodurch sich eine höhere Porosität und damit

größere Oberfläche für das unmodifizierte Material ergibt. Dies würde höhere Stromdichte-Peaks bei einer schlechteren Reversibilität erklären. Generell ist zu bemerken, dass die Fertigung von Handmuster-Zellen ein großes Fehlerpotential für Fehler und Abweichungen trägt. Bereits kleine Unterschiede in Temperatur oder Verpressdruck könnten zu deutlichen Abweichungen in den Messergebnissen führen. Um dieser Problematik zu begegnen, wurde jede Messung mit einer Anzahl von drei Test-Mustern (*Device under Test DUT*) durchgeführt und Mittelwertskurven erstellt. Schwankungen in der Zellfertigung sind als Einflussfaktor auf die Messergebnisse dennoch nicht gänzlich auszuschließen.

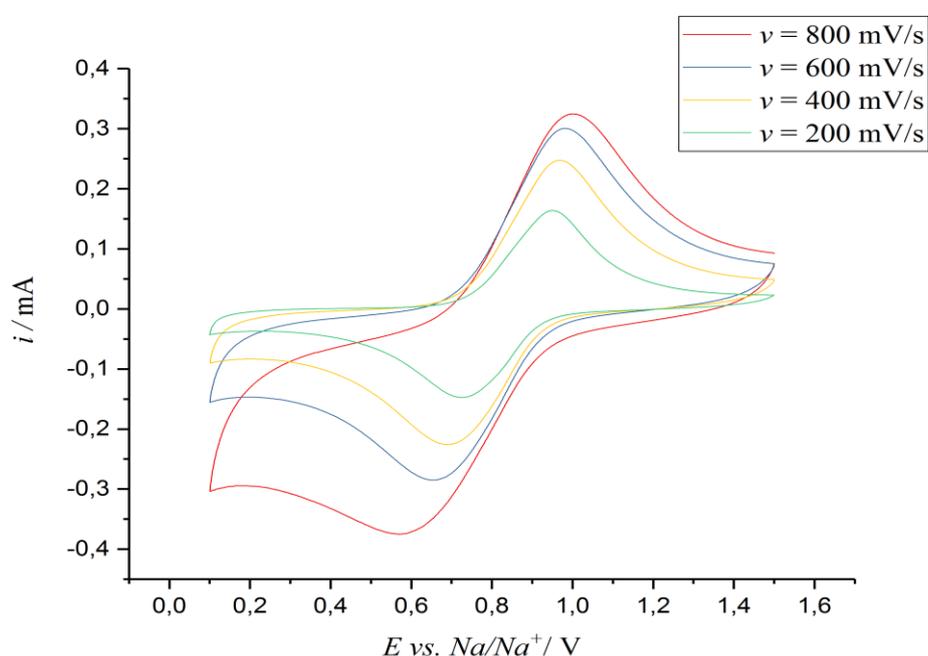


Abbildung 4-11: Zyklovoltammogramme von NTO_Cu mit Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 200 mV/s und 800 mV/s in einem Potentialfenster von 0,2 V und 2,0 V.

Sowohl in den Zyklovoltammogrammen des unmodifizierten NTOs (vgl. Abbildung 4-8) sowie denen des modifizierten NTO_Cu (vgl. Abbildung 4-11) zeigt sich, dass der Einfluss der Vorschubgeschwindigkeit auf die anodische Reaktion geringer ist als auf die kathodische. Dies spricht für unterschiedliche Diffusionskoeffizienten der Ein- und Auslagerungsreaktion. Die Auslagerung von Lithium aus dem Anodenmaterial scheint der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die elektrochemische Nutzung zu sein. Auffällig in der Messung des modifizierten Materials ist, dass keine Anomalie bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 800 mV/s auftritt. Dies spricht für eine Erhöhung der Leistungsfähigkeit des Materials durch die Modifizierung.

Tabelle 4-2: Darstellung der elektrochemisch charakteristischen Größen zur Auswertung der Zyklovoltammogramme von NTO_Cu nach *Randles-Sevcik*.

V mV/s	E_k	E_A	E_0	ΔE	A_{ik}	A_{iA}	A_{ik}/A_{iA}
200	0,73	0,95	0,84	0,22	0,03	0,04	0,96
400	0,68	0,97	0,83	0,29	0,06	0,07	0,92
600	0,65	0,98	0,82	0,33	0,07	0,09	0,83
800	0,57	1	0,79	0,43	0,08	0,1	0,78

Um die widersprüchlichen Aussagen der Ergebnisse tiefergehend beurteilen zu können, wurde das modifizierte Material ebenfalls nach *Randles-Sevcik* ausgewertet, vergleiche Abbildung 4-12.

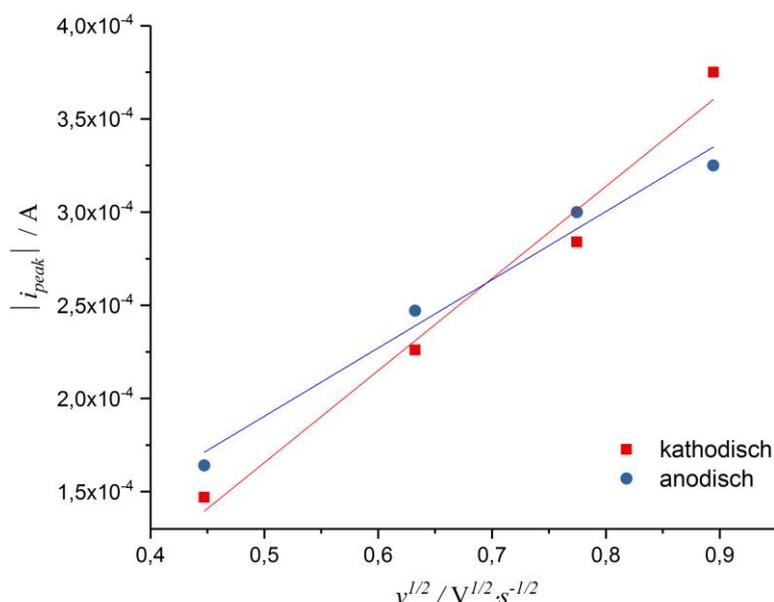


Abbildung 4-12: Auftragung der Stromdichte-Peaks gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit von 200 mV/s bis 800 mV/s von NTO_Cu.

Hierbei fällt auf, dass diese stark vom linearen Fit abweichen, was gegen eine reversible oder quasi-reversible Reaktion spricht. Bei näherer Betrachtung fällt auf, dass die Stromdichte-Peaks bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten vom linearen Bereich abweichen. Wie zuvor beschrieben, könnten zu hohe Vorschubgeschwindigkeiten ebenfalls zu einer Irreversibilität der Reaktion führen.

Während das Zyklovoltammogramm des modifizierten Materials keine eindeutige Anomalie wie die des unmodifizierten NTO aufweist, scheint bei der Betrachtung über *Randles-Sevcik* durchaus eine veränderte Reversibilität der Reaktion bei dieser Vorschubgeschwindigkeit entstanden zu sein.

In Abbildung 4-13 ist die Auftragung unter Ausschluss des Strompeaks bei 800 mV/s dargestellt. Es wird deutlich, dass die Reaktion bis zu einer Vorschubgeschwindigkeit von 600 mV/s sehr gut der Linearität folgt. Für die Geradengleichung der Reaktion, wie in Abbildung 4-13 dargestellt, wurden Diffusionskoeffizienten für die anodische und die kathodische Reaktion zu $D_{RS} = 4,4 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ bestimmt. Anders als die Diffusionskoeffizienten für das unmodifizierte Material, weisen die Diffusionskoeffizienten des NTO_Cu nur Unterschiede im Bereich der Fehlertoleranz auf. Auch ist das Fehlerquadrat der Anpassung deutlich geringer. Insgesamt zeigt sich zwar für NTO_Cu eine langsamere Diffusion bei der anodischen Reaktion, allerdings scheint die Reversibilität deutlich verbessert.

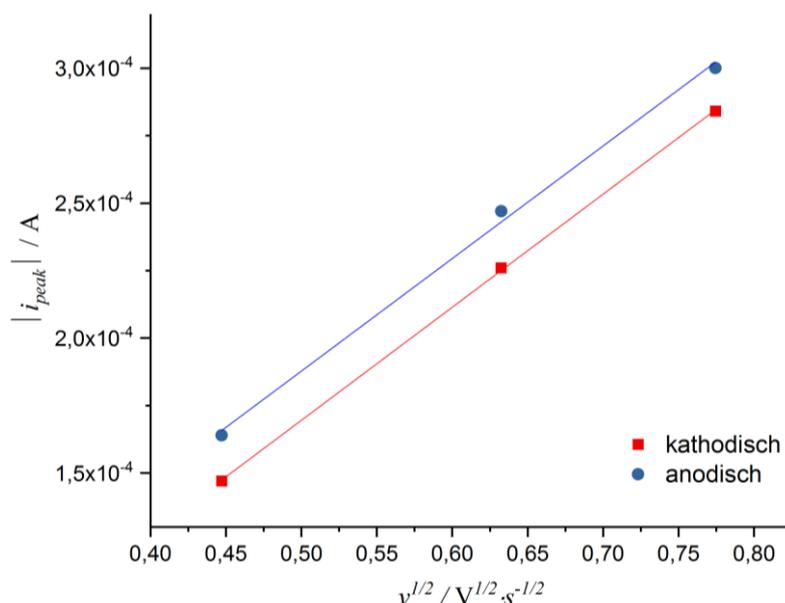


Abbildung 4-13 Auftragung der Stromdichte-Peaks gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit von NTO_Cu, Vernachlässigung der Anomalie bei 800 mVs⁻¹.

Da zusätzlich zur Erhöhung der Kapazität des Materials im Anwendungsfall von Graphit (vgl. Kapitel 3) auch eine Verbesserung der Lebensdauer festgestellt wurde, wurden die Elektroden nach einer kurzen Zyklisierung von 5 Zyklen erneut untersucht. In Abbildung 4-14 ist der 5. Zyklus jeweils für NTO und NTO_Cu dargestellt. Es zeigt sich, dass beide

Materialien ähnlich stabil sind, das modifizierte Material jedoch eine geringere Energiedichte aufweist. Das unmodifizierte Material wurde über 100 Zyklen betrachtet und weist hier ebenfalls eine hohe Stabilität auf. NTO zeigt für die Anwendung in Natrium-Ionen-Batterien eine recht niedrige Kapazität von 50 mAh/g, weist allerdings eine unerwartet hohe Langzeitstabilität auf. Eine Eignung für stationäre Speicher wäre mit einer entsprechenden Verbesserung über geeignete Modifizierungen sowie die Fertigung in seriell gefertigten Zellen durchaus denkbar. Eine Modifizierung mit Kupfer scheint zunächst nicht zielführend zu sein.

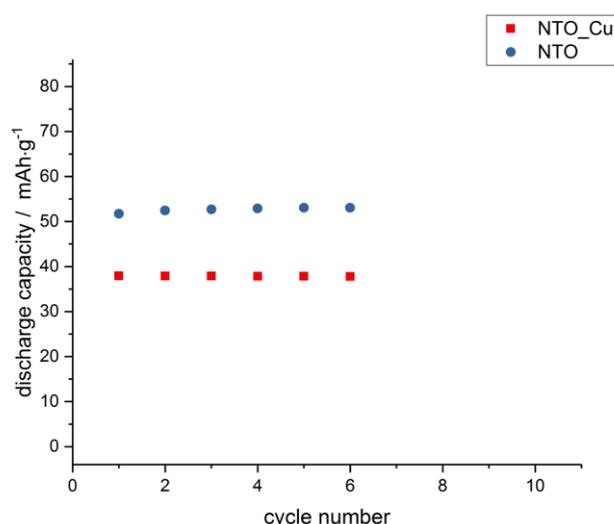


Abbildung 4-14: Darstellung der ersten 5 Zyklen von NTO und NTO_Cu bei einer C-Rate von C/16.

Nach der Zyklisierung über 100 Zyklen, wurden die Elektroden in der Glovebox aus der Zelle entnommen und mit leitsalzfreier Elektrolytlösung gespült. Anschließend wurden die Elektroden in Schnappdeckelgläser gegeben und mit Parafilm zusätzlich versiegelt. Unter möglichst geringer Einwirkung von Luft wurden REM-Aufnahmen der Elektroden angefertigt. Bei der in Abbildung 4-15 gezeigten Elektrode handelt es sich um die schon in Abbildung 4-6 gezeigte Elektrode, nachdem diese zyklisiert wurde. Im Vergleich zeigt die zyklisierte Elektrode eine deutlich glattere, weniger poröse Struktur. Dies spricht für ein gewisses *swelling* der Elektrode über die Zyklisierung oder auch für die Bildung einer zusätzlichen Schicht aus Zersetzungsmaterial, also einer SEI. Für das *swelling* spricht die in Bildausschnitt (c) sichtbare Rissbildung in der Elektrode.

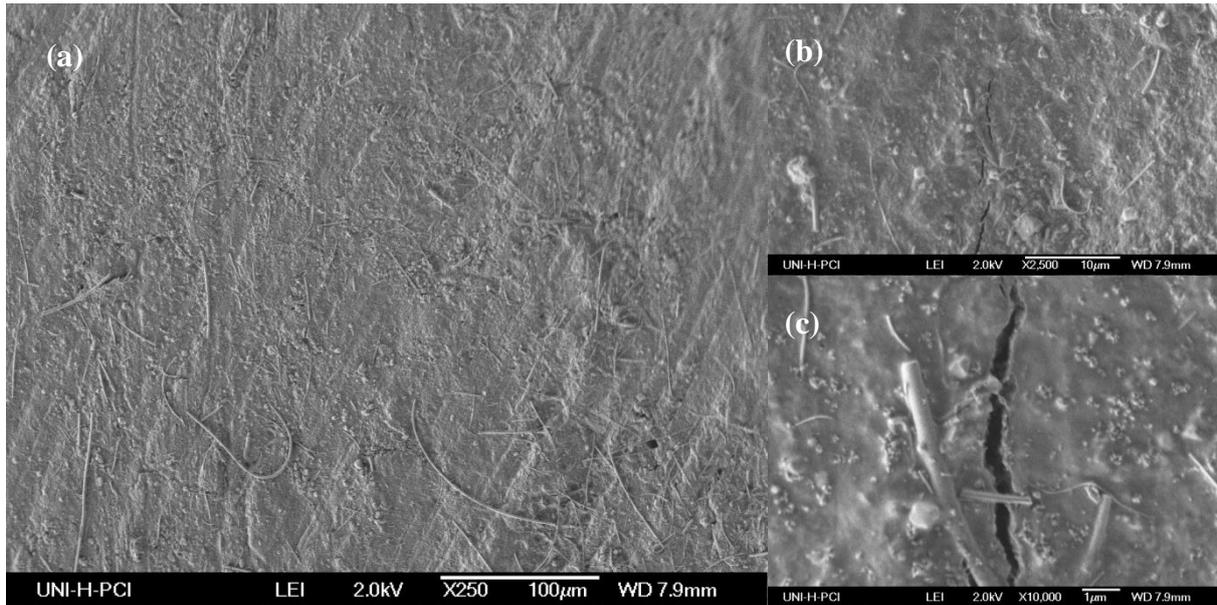


Abbildung 4-15: (a) Übersicht einer zyklisierten, entladenen Tablette bei 250-facher, (b) 2500-facher und (c) 10000-facher Vergrößerung.

Dieses Verhalten ist eher unerwartet, da es sich bei NTO um ein sogenanntes *zero strain* Material handelt, also ein Material welches kaum Ausdehnung bei der Ein und Auslagerung von Ionen erfährt. Zu erklären ist dieses Verhalten durch die Größe von Natrium, im Vergleich zum deutlich kleineren Lithium. Bei den in der Aufnahme zu sehenden Fasern auf der Oberfläche der Elektrode handelt es sich vermutlich um Rückstände des verwendeten Glasfaser-Separators.

4.2.3 Impedanzmessungen

Um den Ionentransport in dem reinen Material NTO und dem modifizierten Material NTO_Cu weiter zu ergründen, wurden Impedanzspektren an Tabletten der Materialien gemessen. In Abbildung 4-16 ist der Bode-Plot von unbeschichtetem NTO dargestellt. Es ist erkennbar, dass sich zwei sichtbare Plateaus bei unterschiedlichen Frequenzen ausbilden. Das Plateau bei niedrigen Frequenzen wird jedoch erst bei Temperaturen über 160 °C deutlich. Für tiefe Temperaturen gibt es eine Näherung an das Nearly Constant Loss (NCL), für höhere Temperaturen und die Ausbildung des DC-Plateaus gilt das Jonscher-Verhalten. Dies spricht für eine nahezu vernachlässigbare Diffusion von Natrium-Ionen bei niedrigen Temperaturen [86, 134].

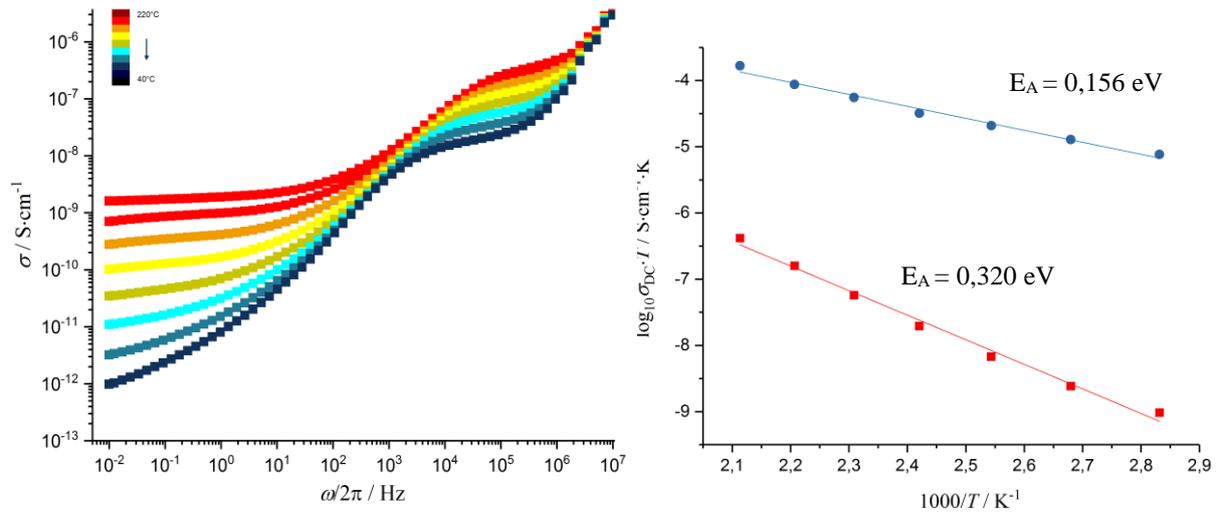


Abbildung 4-16: Bode-Plot von NTO in einem Temperaturbereich zwischen 80 °C und 200 °C (links), Arrhenius-Auftragung der Leitfähigkeitswerte zur Ermittlung der Aktivierungsenergie (rechts), in rot dargestellt das Leitfähigkeitsplateau bei tiefen Frequenzen, in blau bei hohen Frequenzen.

Das Plateau zu höheren Frequenzen zeigt eine geringere Temperaturabhängigkeit. Durch die undefinierte Größenverteilung der Partikel, ist es nicht möglich zwischen Transportprozessen im Korn und an der Korngrenze zu unterscheiden. Es ist möglich, dass die Leitfähigkeitsplateaus verschiedene Transportprozesse entlang der Korngrenzen beschreiben. In Abbildung 4-17 sind der Bode-Plot von modifizierten NTO_Cu und die dazugehörige Arrhenius-Auftragung dargestellt.

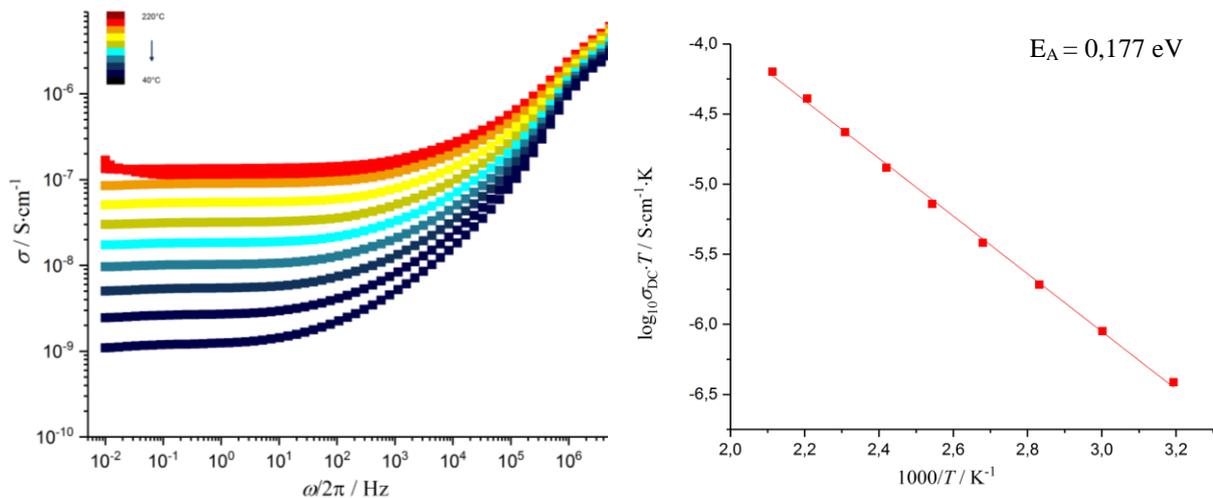


Abbildung 4-17: Bode-Plot von NTO_Cu in einem Temperaturbereich zwischen 80 °C und 200 °C (links), Arrhenius-Auftragung der Leitfähigkeitswerte zur Ermittlung der Aktivierungsenergie (rechts).

Im Vergleich mit reinem NTO zeigt sich im höheren Frequenzbereich kein deutliches DC-Plateau der Leitfähigkeit. Des Weiteren ist auch bei niedrigen Temperaturen das DC-Plateau im tiefen Frequenzbereich gut ausgebildet. Dies ist erklärbar, durch die Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit des Materials, durch die Modifizierung mit Kupfer. Hierdurch erklärbar ist auch die deutlich verringerte Aktivierungsenergie im Vergleich von NTO zu NTO_Cu.

Wie zuvor beschrieben, wurde für die Vermessung luftempfindlicher Proben eine Messzelle für das Novocontrol Impedanzspektrometer entworfen. Die Abbildung 4-18 zeigt den Einfluss dieser Messzelle auf das Impedanzspektrum am Beispiel von Nyquist-Plots von NTO_Cu. In blau dargestellt ist das Spektrum mit der Messzelle. Es ist deutlich erkennbar, dass der Einfluss der Zelle erst bei sehr hohen Frequenzen auftritt.

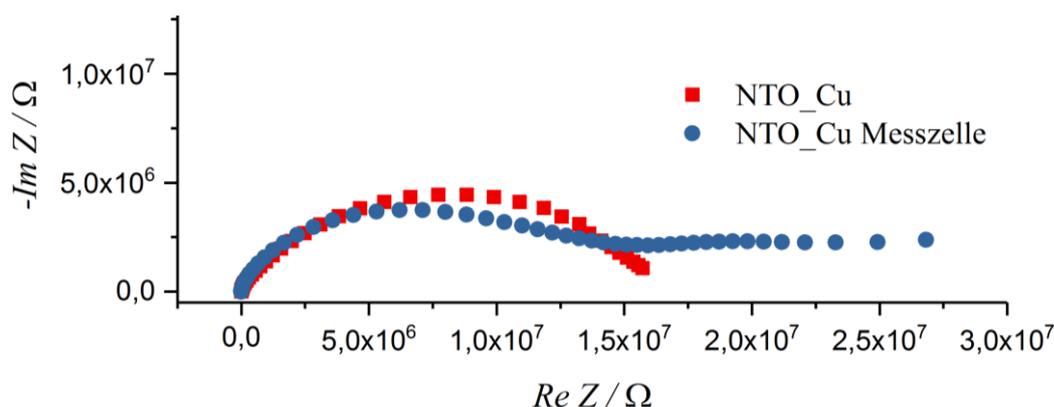


Abbildung 4-18 Nyquist-Auftragung von NTO_Cu ohne (rot) und mit Messzelle (blau).

Wie zuvor beschrieben, wurde für die Vermessung luftempfindlicher Proben eine Messzelle für das Novocontrol Impedanzspektrometer entworfen. Die Abbildung 4-18 zeigt den Einfluss dieser Messzelle auf das Impedanzspektrum am Beispiel von Nyquist-Plots von NTO_Cu. In blau dargestellt ist das Spektrum mit der Messzelle. Es ist deutlich erkennbar, dass der Einfluss der Zelle nur in einem begrenzten Frequenzbereich auftritt.

4.2.4 NMR-Messungen

Um zyklisierte Proben von NTO zu charakterisieren, wurde Magic Angle Spinning NMR verwendet (vergleiche Kapitel 2.7.1 und 3.3.2.3). Hierfür wurden die Proben entsprechend in der Glovebox präpariert und in Zirkonid-Rotoren bei 20 kHz vermessen. In Abbildung 4-19 sind MAS-Spektren von (a) deinterkalierten und (b) interkalierten NTO-Elektrodenpellets

dargestellt. Wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben, sind diese aus einer Mischung von Aktivmaterial, Binder (Polivinylenfluorid PVDF) sowie einem leitenden Zusatz (*Carbon black*) zusammengesetzt. Da, wie in Kapitel 2.4 beschrieben, bekannt ist, dass Natrium-Ionen in amorphe Kohlenstoffe wie Ruße eingelagert werden können, wurden vergleichende Spektren von zyklisierten Blindproben (Leitzusatz und Binder) aufgenommen; diese sind in Abbildung 4-19 (c) und (d) abgebildet.

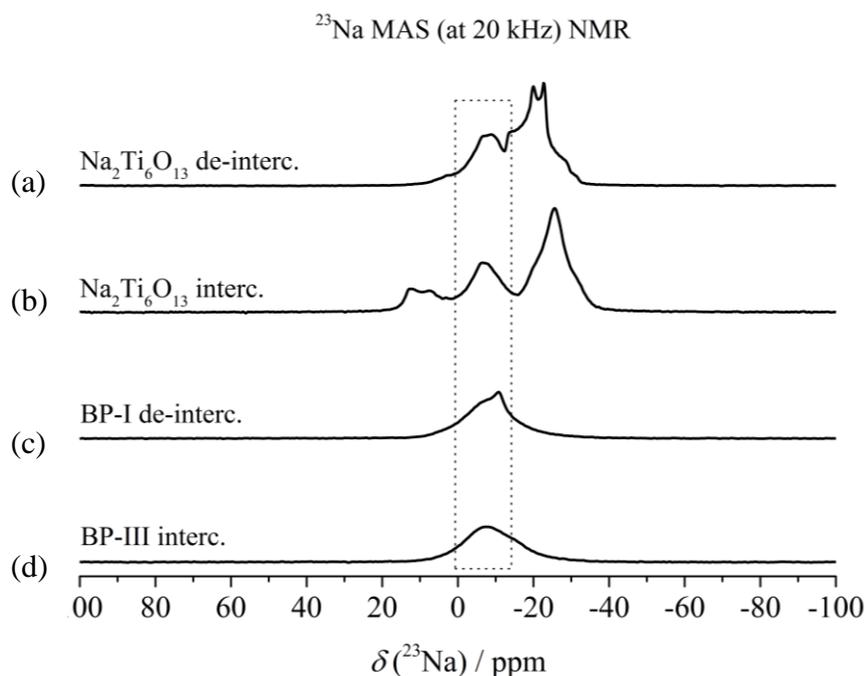


Abbildung 4-19: Darstellung der Na-NMR MAS-Spektren bei 20 kHz von (a) zyklisiertem, deinterkaliertem NTO, (b) zyklisiertem, interkaliertem NTO, (c) einer zyklisierten Blindprobe aus Binder und Leitruß deinterkaliert und (d) einer interkalierten Blindprobe

Aus der Aufnahme des de-interkalierten Elektrodenmaterials lässt sich erkennen, dass die Form des Spektrums des Hauptpeaks bei einer Verschiebung von -20 ppm von NTO der des reinen Materials entspricht (vgl. [117]). Zusätzlich ist ein weiterer Peak bei einer Verschiebung von ca. -5 ppm erkennbar. Im Vergleich mit Spektrum (c) zeigt sich, dass dieser zur de-interkalierten Blindprobe gehört. Es handelt sich hier also vermutlich um irreversibel gebundenes Natrium in der Binder-Leitruß Matrix.

Um die Effekte des Binders und Leitrußes auf das Spektrum auszuklammern, ist in Abbildung 4-20 das Spektrum ohne diese Einflüsse rot dargestellt. In Spektrum (a) ist hier in rot das reine Spektrum von NTO im deinterkalierten Zustand dargestellt und in Spektrum (b) in rot im interkalierten Zustand. Für den Hauptpeak (I) bei einer Verschiebung von -20 ppm, zeigt

sich bei der interkalierten Probe eine Veränderung in der Linienform. Diese ergibt sich vermutlich durch die Veränderung in der Struktur, bedingt durch die Einlagerung eines weiteren Natriums in die Struktur. Während die Gitterplätze gleichbleiben, verzieht sich die umgebende Struktur leicht und führt damit zu einer weniger klaren Linienform. Des Weiteren ist im Spektrum der interkalierten Probe ein weiterer Peak bei einer Verschiebung von 10 ppm zu erkennen. Dies spricht dafür, dass die Interkalation eines zusätzlichen Natriums in das Gitter zur Belegung eines neuen Gitterplatzes mit höherer Symmetrie führt.

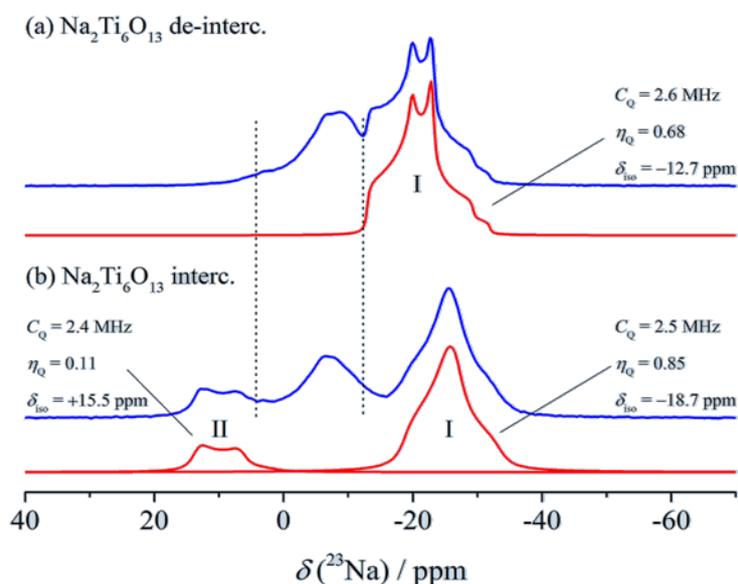


Abbildung 4-20: (a) Darstellung des MAS-Spektrums einer deinterkalierten Elektrode NTO mit Binder und Leitruß(blau) und in rot dargestellt das Spektrum von NTO, abzüglich des Spektrums der Blindprobe und (b) die entsprechenden Spektren der interkalierten Probe.

Kataoka *et al.* haben die Struktur von $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ und $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ eingehend untersucht und die in Abbildung 4-21 dargestellten Strukturen der beiden Aktivmaterialien bestimmt.

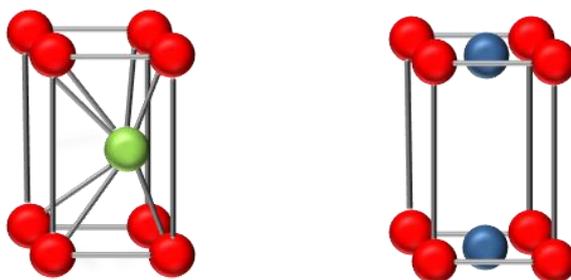


Abbildung 4-21: Darstellung der Struktur von NTO (links) und LTO (rechts), eigene Darstellung nach Kataoka *et al.*

Bisher ist in der Literatur nachgewiesen, dass Lithium, welches in das $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ -Gitter interkaliert wird, die planare Li-O_4 -Koordination wie im Gitter $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ annimmt [135]. Durch die positive Verschiebung der zusätzlichen Position II im NMR-Spektrum, ist davon auszugehen, dass die neue Position im Gitter eine höhere Symmetrie aufweist als die oktaedrisch koordinierte Position des Natriums. Als mögliche Position wird daher, wie in Abbildung 4-22 dargestellt, eine weitere achtfach koordinierte Position im Gitter, zwischen zwei nativen Natrium-Ionen, angenommen.

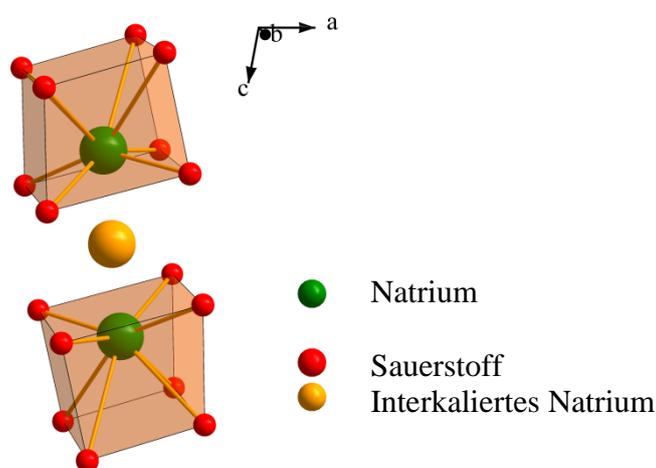


Abbildung 4-22: Mögliche Position des zusätzlich interkalierten Natriums im NTO-Wirtsgitter.

4.3 Diskussion und Zusammenfassung Natrium-Ionen-Batterien

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Natrium-Ionen Systeme betrachtet. Im Fall von metallorganischen Gerüsten als Elektrodenmaterial in Natrium-Ionen-Batterien konnte eine generelle Anwendbarkeit nachgewiesen werden. Allerdings hat sich gezeigt, dass die Zyklenstabilität und Reversibilität der Reaktion mit dem gewählten MOF für eine praktische Anwendung nicht ausreichen. Einer der Gründe hierfür ist vermutlich die geringe Porengröße des MOF. Um diese zukünftig zu verbessern, ist der Einsatz sowohl anderer Linker-Moleküle als auch gegebenenfalls eines anderen Zentral-Metalls denkbar.

Für die Charakterisierung von $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ konnte eine gute Reversibilität der Reaktion als Natrium-Ionen Elektrode gezeigt werden. Der Vergleich mit einem mit Kupfer modifizierten Material zeigte in der Zyklovoltammetrie deutlich andere Einflüsse als in Kapitel 3

nachgewiesen wurden. Es konnte keine Erhöhung der Stromdichtepeaks oder der Leistung bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten des modifizierten Materials gezeigt werden. Eine Nutzarmachung von Kupferbeschichtungen für andere Materialien als Graphit konnte am Beispiel NTO nicht nachgewiesen werden. Die Diffusionskoeffizienten konnten für beide Materialien bestimmt und verglichen werden. Hierbei zeigte sich eine verbesserte Reversibilität für das modifizierte Material.

Aus impedanzspektroskopischen Messungen konnten die Aktivierungsenergien für beide Materialien bestimmt und das dielektrische Verhalten verglichen werden. Generell zeigt sich das Material als durchaus geeignet für die Anwendung in Natrium-Ionen-Batterien. Eine Betrachtung der Langzeitstabilität wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt. Mittels NMR-Messungen konnte eine mögliche Position des interkalierten Natriums gefunden werden. Hierbei zeigte sich auch, dass die allgemeine Gitterstruktur des Materials bei der Interkalation von Natrium nicht geschädigt wird.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Da der Energiebedarf weltweit steigend ist, nimmt die Notwendigkeit für die Nutzung erneuerbarer Energien und damit auch die Bedeutung von Energiespeichern stetig zu. Auch die Nachfrage nach mobilen Energiespeichern steigt, sowohl für die Applikation in der Elektromobilität als auch für portable Speicher wie zum Beispiel für Laptops und Mobiltelefone. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die unterschiedlichen Anforderungen für mobile und stationäre Speicher dargelegt und der Stand der Technik erläutert.

In Kapitel 3 wurde Graphit als Standardelektrodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien gewählt und mögliche Wirkmechanismen einer Modifizierung mit Kupfer untersucht. Es wurden zwei verschiedene Graphite mit Kupfer modifiziert und mittels unterschiedlicher Methoden untersucht. Mit Hilfe elektrochemischer Messungen konnte die Verbesserung der elektrochemischen Leistungsfähigkeit durch das von Licht *et al.* entwickelte Beschichtungsverfahren für den *flake*-Graphit EMAT und den Kugel-Graphit MCMB nachgewiesen werden. Dies beinhaltet eine Verbesserung der Kapazität um bis zu circa 25 mAh/g und eine deutliche Verbesserung der Zyklenstabilität. Eine verbesserte Leistung des modifizierten Materials wird aufgrund zykl voltammetrischer Messungen vermutet; um dies nachzuweisen, könnten in weiterführenden Forschungsarbeiten C-Raten-Tests durchgeführt werden.

Die zugrundeliegenden Mechanismen wurden mithilfe von Zyklovoltammetrie, Impedanzspektroskopie und verschiedenen Methoden der NMR-Spektroskopie untersucht. Mittels Zyklovoltammetrie konnte die veränderte Ausbildung der SEI durch die Beschichtung gezeigt werden, es wurden zusätzliche Stromdichte-Peaks für das beschichtete Material identifiziert, welche der SEI-Bildung zugeordnet werden konnten. Des Weiteren konnte für den *flake*-Graphit die Unterdrückung von Co-Interkalation solvatisierter Lithium-Ionen gezeigt werden. Mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie konnte die Verringerung der Kontaktwiderstände im Material gezeigt werden, hier wird eine verbesserte Leitfähigkeit entlang der Korngrenzen und zum elektrischen Ableiter vermutet. ^{67}Li -MAS-NMR-Spektroskopie zeigte eine Erhöhung der relativen Intensität des der SEI zugeordneten Signals für modifiziertes MCMB_Cu. Zusätzlich konnte in Verbindung mit den Ergebnissen der ^1H -MAS NMR eine veränderte SEI-Bildung gezeigt werden.

Durch ^{19}F -MAS-NMR-Spektroskopie konnte eine Verringerung von Flusssäure im modifizierten Material nachgewiesen werden. Spin-Gitter-Relaxation-NMR zeigte eine verringerte Aktivierungsenergie für die Lithium-Diffusion in der SEI und eine unveränderte Diffusion im Korn. Generell konnten deutliche Verbesserungen des *State of the Art* Anodenmaterials Graphit gezeigt werden, welche für die zukünftig erhöhten Anforderungen an Energiespeicher als eine mögliche Lösung in Frage kommen könnte. Für die weitere Anwendung und Untersuchung von Kupfermodifizierungen sind sowohl eine Untersuchung an kommerziell in Batterien eingesetzten Graphiten, C-Raten-Tests als auch die Überprüfung der Anwendbarkeit auf andere Anoden-Materialien von Interesse. Auch eine Machbarkeitsstudie über die Industrialisierbarkeit der Methode wäre notwendig.

In Kapitel 4 wurden zwei unterschiedliche Systeme für die Anwendung in Natrium-Ionen-Batterien vorgestellt. Beide Systeme sind, im Vergleich zu den in Kapitel 3 gezeigten Graphiten, noch relativ unerforscht. Für den betrachteten MOF UiO-66-(COONa)₂ konnte eine Natrium-Halbzelle aufgebaut und eine elektrochemische Reaktion der organischen Linker-Moleküle gezeigt werden. Über Zyklovoltammetrie konnte das Standardpotential E_0 bestimmt werden. Die Betrachtung der Zyklisierung bei geringeren C-Raten zeigte allerdings eine geringe Zyklenstabilität. Für die Anwendung des MOF als Elektrodenmaterial in Natrium-Ionen-Batterien konnte also eine generelle Machbarkeit aufgezeigt werden.

Mit dem gewählten MOF UiO-66-(COONa)₂ ist allerdings noch kein Material gefunden, welches die generellen Anforderungen hinsichtlich Lebensdauer und Kapazität erfüllt. Um diese Eigenschaften zu verbessern, könnte die Anpassung der Linker-Moleküle hilfreich sein. Durch eine Veränderung der Seitenketten könnte die Porengröße des MOF erhöht werden. Dies könnte zu einer verbesserten Reversibilität und damit zu einer besseren Zyklenstabilität führen. Darüber hinaus könnten organische Linker gewählt werden, welche weitere Austauschpositionen für Natrium bieten und somit zu einer höheren Kapazität führen. Auch die Wahl eines anderen Metalls als Zentralatom könnte bei der elektrochemischen Stabilisierung des Gitters helfen.

Um dieses System weiter zu erforschen, müssten unterschiedliche Modifikationen von MOFs untersucht werden. Weiterführende Charakterisierung mittels Impedanzspektroskopie und NMR-Spektroskopie könnten Aufschluss über die Strukturänderung im MOF durch die

Natrium-Ionen-Einlagerungen geben und die zugrundeliegenden Transportprozesse im Material aufklären.

Als weiteres System für die Anwendung in Natrium-Ionen Batterien wurde $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (NTO) betrachtet. Das Material wurde bereits im Rahmen der Doktorarbeit von Kai Volgmann mittels Impedanzspektroskopie und verschiedener NMR-spektroskopischer Methoden charakterisiert. Im Rahmen dieser Arbeit sollten die Anwendbarkeit als Elektrodenmaterial und die Diffusionsprozesse aufgeklärt werden. Zusätzlich wurde das Material mit Hilfe der von Licht *et al.* entwickelten Methode mit Kupfer beschichtet. Es wurden zykl voltammetrische Messungen an NTO und modifiziertem NTO_Cu durchgeführt und mittels Randles-Sevcik die Diffusionskoeffizienten bestimmt. Es zeigte sich, dass die Modifizierung mit Kupfer keine Erhöhung der Kapazität zur Folge hat. Es konnte allerdings eine verbesserte Reversibilität, vor allem bei höheren C-Raten, gezeigt werden. Dies könnte bedeuten, dass die Kupfermodifizierung die Leistungsdichte des Materials verbessern und möglicherweise eine katalytische Wirkung auf die anodische Reaktion haben könnte. Um dies abschließend aufzuklären, könnten C-Raten-Tests durchgeführt werden.

Die Impedanzspektroskopie zeigte erwartungsgemäß eine deutliche Verbesserung der Leitfähigkeit des modifizierten Materials. Zusätzlich wurden Elektrodenpellets für die Untersuchung interkalierter Materialien mittels NMR- und Impedanzspektroskopie erzeugt. Mithilfe von ^{23}Na -MAS Spektroskopie konnte ein Interkalationsmaterial $\text{Na}_{2+x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ mit $x=1$ untersucht und eine mögliche Position für das zusätzlich eingelagerte Natrium bestimmt werden. Ausstehend für die weitere Charakterisierung des Materials sind dynamische Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie sowie Impedanzspektroskopie über einen weiten Frequenz- und Temperaturbereich. Hierfür wurden Elektrodenpellets mit Natriumgehalten $x=1; 0,75, 0,5, 0,25$ hergestellt, welche zukünftig mit Hilfe der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten luftdichten Messzelle impedanzspektroskopisch vermessen werden könnten.

Für beide untersuchten Materialien konnten gute Ergebnisse für die Anwendung in Natrium-Ionen-Batterien gefunden werden. Eine weitergehende Untersuchung dieser Materialien und eine darauf basierende Ergründung der gefundenen Phänomene könnte im Rahmen zukünftiger Forschungsprojekte untersucht werden.

Materialverzeichnis

Kupferfolie: Se-Cu, dendritisch,	Schlenk; 0,025mm
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar; 98%
MCMB	MTI Corporation
<i>flake</i> Graphit	SGL Carbon
Metallisches Lithium	Alfa Aesar 99%, 0.75mm Dicke
Metallisches Natrium	Alfa Aesar; 99,5%, in Paraffin
LiPF ₆	Alfa Aesar; 98%
Diethyl Carbonat DEC	Alfa Aesar; 99%
Ethylen Carbonat EC	Alfa Aesar; 99%
Na_2CO_3	Alfa Aesar 99,99%
TiO_2	Alfa Aesar 99,99%
LiNO_3	Alfa Aesar 99,99%
Na-CMC	Aldrich Chemistry; Mw~90000
PVDF	Aesar 99,99%
1-Methyl-2-pyrrolidon NMP	Sigma-Aldrich 99,5%

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Verschiedene Diffusionsmechanismen in Festkörpern, a) Diffusion über Zwischengitterplätze, b) Diffusion über Fehlstellen.	3
Abbildung 2-2 Selbstdiffusion von Teilchen. Die Gesamtverschiebung R ergibt sich aus vielen Einzelsprüngen r_i	5
Abbildung 2-3: Darstellung klassischer 1D-, 2D- und 3D-Strukturen anhand von gängigen Kathodenmaterialien. Grün dargestellt sind jeweils die beweglichen Lithium-Ionen.(a)1D-Tunnelstruktur in der Olivinstruktur von LiFePO_4 (b) 2D-Schichtstruktur am Beispiel von LiCoO_2 (c) 3D-Spinellstruktur anhand von LiMn_2O_4 (LMO). Abbildung nach M.S Islam und M.S Whittingham [13, 14].	6
Abbildung 2-4: Vergleich verschiedener Methoden zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten und Teilchensprungraten für verschiedene dynamische Bereiche. Abbildung von B. Ruprecht [19].	7
Abbildung 2-5: Einstellung des Gleichgewichts und Aufbau einer Potentialdifferenz für den Fall (a) $\mu_{\text{Mez}} + Lsg. > \mu_{\text{Mez}} + fest$ und für den Fall (b) $\mu_{\text{Mez}} + Lsg. < \mu_{\text{Mez}} + fest$	8
Abbildung 2-6: links Daniell-Element, Diaphragma = Tonzylinder [22] rechts: Wirkprinzip eines Daniell-Elements, eigene schematische Darstellung nach Hamann und Vielstich [20].	10
Abbildung 2-7: Drei-Elektroden-Aufbau zur elektrochemischen Charakterisierung von Elektrodenreaktionen. Eigene Darstellung nach [20].	12
Abbildung 2-8: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines LIB; anhand des Beispiels LMO als Kathoden- und Graphit als Anodenmaterial. In Entladerichtung, also Stromentnahme, werden Lithium-Ionen aus den Graphitschichten ausgelagert und in die Kristallstruktur des LMO eingelagert. Es handelt sich hierbei um eine reversible Reaktion und somit um einen sekundären Energiespeicher.	13
Abbildung 2-9: (a) Schichtaufbau von Graphit und Darstellung der sp^2 -Orbitale. Eigene Darstellung nach [38]. (b) Draufsicht auf die Struktur zur Verdeutlichung der Schichten-Anordnung.	16

Abbildung 2-10: Darstellung der verschiedenen Interkalationsstufen von Graphit. Eigene Darstellung nach [40].	17
Abbildung 2-11: Schematische Darstellung des Einflusses der Schichtdicke von Graphitpartikeln auf die Co-Interkalation von solvatisierten Lithium-Ionen. (a) idealisierte Darstellung der reinen Einlagerung nicht solvatisierter Lithium-Ionen, mit einer Volumenausdehnung von 12% [41]; (b) Dünner Graphitpartikel wie zum Beispiel natürlicher <i>flake</i> Graphit. Die Einlagerung von solvatisierten Ionen ist grundsätzlich in alle Schichten möglich, dies führt zu einer Volumenausdehnung von bis zu 200%; (c) Darstellung eines sehr dicken Graphitpartikels, wie zum Beispiel eines synthetischen Kugelgraphits. Die innen liegenden basalen Ebenen werden durch die Co-Interkalation in die äußeren Schichten zusätzlich stabilisiert. Die Interkalation in die inneren Schichten findet nicht statt.	18
Abbildung 2-12: Schematische Darstellung des Lebenszyklus einer SEI-Schicht. Eigene Darstellung nach [41, 59]	21
Abbildung 2-13: Darstellung des Kristallgitters von $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Kristallographische Daten; Darstellung von [85, 86].	24
Abbildung 2-14: Signalantwort des Stroms auf eine Wechselfspannung in Abhängigkeit der Natur des Widerstands, nach [88].	26
Abbildung 2-15: Schematische Darstellung des Grenzübergangs Elektrode/Elektrolyt mit Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht. Darstellung der elektrischen Komponenten des Ersatzschaltbildes und der Signalantwort einer Impedanz-Messung im Bode-Plot.	27
Abbildung 2-16: links: schematische Darstellung eines dc-Plateaus in der Darstellung der Leitfähigkeit über die Frequenz, woraus sich der Diffusionskoeffizient D_{uc} bestimmen lässt. Rechts: logarithmische Auftragung über $1000/T$, zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A .	27
Abbildung 2-17: Beispiel einer Stromdichtekurve für eine Zyklovoltammetrische Messung.	29
Abbildung 2-18: Zyklovoltammogramme von (a) einer reversiblen Reaktion, (b) einer quasi-reversiblen Reaktion (c) einer irreversiblen Reaktion [92].	30
Abbildung 2-19: Schematische Darstellung eines einfachen NMR-Experiments in der Vektordarstellung, eigene Darstellung nach [99].	34

Abbildung 2-20: Schema des Aufbaus einer MAS-Messung, Rotor im Winkel zum externen Magnetfeld B_0	35
Abbildung 2-21: Spin-Gitter-Relaxationsraten von ^8Li gemessen in polykristallinem Lithium [102].	37
Abbildung 3-1 Vergleich eines Elektrodenpellets zur Herstellung interkalierten Aktivmaterials mit einer beschichteten Kupferfolie als Elektrode.	41
Abbildung 3-2: <i>Swagelok</i> -Zelle für die Verwendung als 3-Elektrodenaufbau.	42
Abbildung 3-3: Aufbau der entwickelten Messzelle für die Impedanzspektroskopie an luftempfindlichen Materialien.....	43
Abbildung 3-4: Beispiel teil-galvanisiertes Bauteil vorher nachher.	44
Abbildung 3-5: REM-Aufnahmen von (a) MCMB und (b) mit 4,7 wt% Kupfer modifiziertem MCMB_Cu, bei einer 2.500-fachen Vergrößerung.	45
Abbildung 3-6: REM-Aufnahmen von (a) MCMB und (b) mit 4,7 wt% Kupfer modifiziertem MCMB_Cu, bei einer 7.500-fachen Vergrößerung.	45
Abbildung 3-7: (a) REM-Aufnahme, (b) lokal aufgelöstes EDX-Spektrum von Kupfer, (c) lokal aufgelöstes EDX-Spektrum von Sauerstoff.	46
Abbildung 3-8: EMAT, 500-fache Auflösung.	46
Abbildung 3-9: REM-Aufnahmen von mit 4,5 wt% Kupfer modifiziertem EMAT_Cu, bei (a) einer 5000-fachen Vergrößerung und (b) einer 20000-fachen Vergrößerung.	47
Abbildung 3-10: (a) lokal aufgelöstes EDX-Spektrum von Kupfer (b) lokal aufgelöstes EDX-Spektrum von Sauerstoff.....	47
Abbildung 3-11: Zyklisierung an unmodifiziertem Graphit EMAT und modifiziertem Graphit EMAT_Cu. Durchgeführt in einem Spannungsfenster von 0,02 V bis 2,0 V Li/Li ⁺ , im CCCV-Modus bis $i = C/20$ Quelle Licht <i>et al.</i> [105].	48
Abbildung 3-12: Zyklovoltammogramme von unmodifiziertem Graphit EMAT und EMAT_Cu mit 5,4 wt% Kupferabscheidungen modifiziert, aufgenommen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,2 mV·s ⁻¹ in einem Potentialfenster von 0,02 bis 2,0 V vs. Li/Li ⁺ . Vergleich des jeweils ersten Zyklus, a) Vergrößerung des Potentials zwischen 0,4 V	

und 0,6 V, typisch für Solvat-Co-Interkalation und b) Vergrößerung zwischen 0,9 und 1,3 V, typisch für die Ausbildung der SEI.	49
Abbildung 3-13: Zyklovoltammogramme von MCMB mit Kupferabscheidungen zwischen 2 % bis 8 %, bei einer Potential-vorschubgeschwindigkeit von 2 mV/s.....	50
Abbildung 3-14: Zyklovoltammometrie MCMB zw. 0.02 und 1.5 V (vs. Li/Li ⁺) mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 0.2 mVs ⁻¹	52
Abbildung 3-15: Auftragung des jeweils ersten Lade-/Entladezyklus von MCMB (laden: blau, entladen: rot) und MCMB_Cu (4%) (laden: schwarz, entladen: magenta) bei einer C-Rate von C/3.	52
Abbildung 3-16 :Zyklisierung von MCMB (schwarz) und MCMB_Cu (rot) bei einer C-Rate von C/3, in einem Spannungsbereich zwischen 0,02 und 2V.	53
Abbildung 3-17: Darstellung der Impedanzspektren von MCMB (schwarz) und MCMB_Cu (rot), nach der Formierung der Halbzelle.	54
Abbildung 3-18: Darstellung der Impedanzspektren von MCMB (schwarz) und MCMB_Cu (rot), nach der Zyklisierung (100 Zyklen mit C/3).....	55
Abbildung 3-19: Vergleich der Interkalation je eines Pellets von MCMB (rot) und MCMB_Cu (blau).	56
Abbildung 3-20: ⁷ Li (27 kHz; a and b) und ⁶ Li (20 kHz; c and d) MAS NMR-Spektren von Li-interkaliertem MCMB bei 14 T bei einer ⁶ Li und ⁷ Li Larmorfrequenz von 23.3 und 88.34 MHz. Die in grau dargestellten Spektren (a) und (c) gehören zu MCMB-Cu.	59
Abbildung 3-21: ¹⁹ F-MAS-Spektren bei 20 kHz Rotation von zyklisierten a) MCMB_Cu-Elektroden und b) MCMB-Elektroden, aufgenommen bei 14 T bei eine Larmorfrequenz von 564,86 MHz. Sternchen kennzeichnen die Rotationsseitenbanden.....	60
Abbildung 3-22: ¹ H-MAS (at 20 kHz) NMR-Spektum von (a) zyklisierten MCMB_Cu-Elektroden, (b) zyklisierten MCMB-Elektroden und (c) reinem PVDF. Die Spektren wurden bei 14 T einer Larmorfrequenz von ¹⁹ F aufgenommen.	61
Abbildung 3-23: Temperaturabhängige ⁷ Li-SLR-Raten des SEI-Signals in (a) MCMB_Cu und (b) MCMB. Die Kreise zeigen die Messdaten, inklusive des Einflusses des nicht-diffusiven Hintergrunds als Beitrag zur Relaxation. Die gefüllten Kreise zeigen den rein diffusiv	

induzierten Relaxationsanteil, nach Bereinigung des Hintergrunds. Hieraus ergibt sich ein Arrhenius-Fit, welcher eine Aktivierungsenergie für MCMB_Cu von 0.31 eV und für MCMB von 0.45 eV zeigt. Die Experimente wurden bei einer ^7Li Larmorfrequenz von 233.3 MHz durchgeführt.	62
Abbildung 4-1 Struktur von Zr-MOF UiO-66. Die Zirkonium-Atome sind als violette Polyeder dargestellt, jeweils von 8 Sauerstoff-Atomen koordiniert. Die gelb dargestellte Sphäre ist eine der gebildeten Poren/Kanäle der Struktur. In rot dargestellt ist einer der Benzen-Ringe der <i>Linker</i> -Struktur. Unterhalb der Struktur dargestellt ist die mögliche Einlagerungsreaktion für die elektrochemische Speicherung von Na^+ in Zr-MOF UiO-66-(COONa) ₂	65
Abbildung 4-2: Zyklovoltammogramme von UiO-66-(COONa) ₂ -Halbzellen, die Basislinie in blau zeigt die Messung des Stromsammlers gegen Na/Na^+ , alle Zyklovoltammogramme der aktiven Spezies wurden im Bereich von 0,02 bis 2,5 mV vs. Na/Na^+ und einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,6 mV/s aufgenommen.	66
Abbildung 4-3: Spannungsprofile von UiO-66-(COONa) ₂ -Halbzellen, zyklisiert mit C/6 zw. 0.02 und 2.4V vs. Na/Na^+	67
Abbildung 4-4: REM-Aufnahme von Pulver $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, Übersichtsaufnahme bei einer 250-fachen Vergrößerung.	68
Abbildung 4-5: REM-Aufnahme von $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ bei einer 1000-fachen Vergrößerung, Detaildarstellung von a) kugelförmigem Partikel und b) eckigem Partikel.	69
Abbildung 4-6: a) Übersicht Tablette bei 250-facher Vergrößerung, b) 2500-fache Vergrößerung und c) 75000-fache Vergrößerung.	70
Abbildung 4-7: Darstellung der Basislinien-Anpassung des Zyklovoltammogramms von NTO bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 600 mV/s.....	71
Abbildung 4-8: Zyklovoltammogramme von NTO mit Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 200 mV/s und 800 mV/s in einem Potentialfenster von 0,2 V und 2 V.	72
Abbildung 4-9: Auftragung der Stromdichte-Peaks gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit. Vernachlässigung der Anomalie bei 800 mVs ⁻¹	73

Abbildung 4-10: Auftragung eines repräsentativen Zyklus der Zyklovoltammogramme von NTO (rot) und NTO_Cu (blau) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 400mVs^{-1}	74
Abbildung 4-11: Zyklovoltammogramme von NTO_Cu mit Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 200 mV/s und 800 mV/s in einem Potentialfenster von $0,2\text{ V}$ und $2,0\text{ V}$	75
Abbildung 4-12: Auftragung der Stromdichte-Peaks gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit von 200 mV/s bis 800 mV/s von NTO_Cu.	76
Abbildung 4-13 Auftragung der Stromdichte-Peaks gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit von NTO_Cu, Vernachlässigung der Anomalie bei 800 mVs^{-1}	77
Abbildung 4-14: Darstellung der ersten 5 Zyklen von NTO und NTO_Cu bei einer C-Rate von $C/16$	78
Abbildung 4-15: (a) Übersicht einer zyklisierten, entladenen Tablette bei 250-facher, (b) 2500-facher und (c) 10000-facher Vergrößerung.	79
Abbildung 4-16: Bode-Plot von NTO in einem Temperaturbereich zwischen $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (links), Arrhenius-Auftragung der Leitfähigkeitswerte zur Ermittlung der Aktivierungsenergie (rechts), in rot dargestellt das Leitfähigkeitsplateau bei tiefen Frequenzen, in blau bei hohen Frequenzen.	80
Abbildung 4-17: Bode-Plot von NTO_Cu in einem Temperaturbereich zwischen $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (links), Arrhenius-Auftragung der Leitfähigkeitswerte zur Ermittlung der Aktivierungsenergie (rechts).	80
Abbildung 4-18 Nyquist-Auftragung von NTO_Cu ohne (rot) und mit Messzelle (blau).	81
Abbildung 4-19: Darstellung der Na-NMR MAS-Spektren bei 20 kHz von (a) zyklisiertem, deinterkaliertem NTO, (b) zyklisiertem, interkaliertem NTO, (c) einer zyklisierten Blindprobe aus Binder und Leitruß deinterkaliert und (d) einer interkalierten Blindprobe	82
Abbildung 4-20: (a) Darstellung des MAS-Spektrums einer deinterkalierten Elektrode NTO mit Binder und Leitruß (blau) und in rot dargestellt das Spektrum von NTO, abzüglich des Spektrums der Blindprobe und (b) die entsprechenden Spektren der interkalierten Probe.	83
Abbildung 4-21: Darstellung der Struktur von NTO (links) und LTO (rechts), eigene Darstellung nach <i>Kataoka et al.</i>	83

Abbildung 4-22: Mögliche Position des zusätzlich interkalierten Natriums im NTO-
Wirtsgitter..... 84

Literaturverzeichnis

- [1] S. Manabe, R. T. Wetherals, *Journal of the atmospheric Sciences*, **99** (1979).
- [2] United Nations, *Adoption of the Paris Agreement*, United Nations, Framework Convention of climate change (2015).
- [3] IWR, *Energiere Ressourcen reichen noch hunderte von Jahren*, 2018,
<https://iwr-institut.de/de/presse/presseinfos-energie-ressourcen/energiere-ressourcen-reichen-noch-hunderte-von-jahren>, accessed 10.06.2018, 2018.
- [4] Frankfurter Rundschau, www.fr.de/wirtschaft/fossile-brennstoffe-das-ende-des-oelzeitalters-naht-a-296335, accessed 10.06.2018.
- [5] Energie Wissen, *Fossile Energien, fossile Energieträger*, 2018,
<http://www.energie-wissen.info/fossile-energie.html>, accessed 10.06.2018.
- [6] Umweltbundesamt, *Energieszenarien*,
<http://www.umweltbundesamt.at/umweltsituation/energie/energieszzenarien/>, accessed 10.06.2018.
- [7] Fraunhofer ISE, *Energy Charts*, 2018,
[https://www.energy-charts.de/ren_share_de.htm?source=ren-share&period=weekly&year=2016.](https://www.energy-charts.de/ren_share_de.htm?source=ren-share&period=weekly&year=2016.;); accessed 09.06.2018.
- [8] Bundesinstitut für Wirtschaft und Energie, *Erneuerbare Energien*, 2018,
<https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Dossier/erneuerbare-energien.html?>, accessed 10.06.2018.
- [9] A. Thielmann, A. Sauer, M. Schnell, R. Isenmann, M. Wietschel, *Technologieroadmap Stationäre Energiespeicher 2030*, (Hg. v. Fraunhofer-Institut für System-und Innovationsforschung ISI. Karlsruhe, 2015).
- [10] Statista, 2018,
<https://de.statista.com/statistik/daten/studie/684616/umfrage/durchschnittlicher-preis-fuer-lithiumcarbonat-weltweit/>, accessed 11.06.2018.
- [11] P. Heitjans, J. Kärger, *Diffusion in condensed matter. Methods, materials, models* (Springer, Berlin, New York, 2005).
- [12] P. Heitjans, S. Indris *Journal of. Physics Condensed. Matter*, **15** R1257-R1289 (2003).
- [13] M. S. Islam, C. Fisher *Chemical Society Review*, **43** 185-204 (2014).
- [14] M. S. Whittingham, *Chemical Review*, **104** 4271-4302 (2004).
-

- [15] T. Bräuniger, M. Jansen, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **639** 857 (2013).
- [16] C. V. Chandran, P. Heitjans *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, **89** 1-102 (2016).
- [17] W. Küchler, P. Heitjans, A. Payer, R. Schöllhorn, *Solid State Ionics*, **70** 434-438 (1994).
- [18] A. Kuhn, P. Seeraj, R. Pöttgen, H.-D. Wiemhöfer, M. Wilkening, P. Heitjans, *Journal of the American Chemical Society*, **133** 11018-11021 (2011).
- [19] B. Ruprecht Dissertation Leibniz Universität Hannover (2012).
- [20] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie* (Wiley-VCH-Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005).
- [21] A. Volta "XVII. On the electricity excited by the mere contact of conducting substances of different kinds. In a letter from Mr. Alexander Volta, FRS Professor of Natural Philosophy in the University of Pavia, to the Rt. Hon. Sir Joseph Banks, Bart. KBPR S." *Philosophical transactions of the Royal Society of London* **90** 403-431 (1800).
- [22] W. E. Ayrton, *Practical Electricity. A Laboratory and Lecture Course* (Cassell and Company, limited, Paris, 1891).
- [23] C. Daniel, J. O. Besenhard, *Handbook of Battery Materials* (Wiley, Weinheim, 2012).
- [24] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Materials Research Bulletin*, **15** 783 (1980).
- [25] A. Ulvestad, H.M. Cho, R. Harder, J.W. Kim, S.H. Dietze, E. Fohtung, Y. S: Meng, O. G. Shpyrko, *Applied Physics Letters*, **104** 073108 (2014).
- [26] C. C. Chan, *Proc. IEEE*, **95** 704-718 (2007).
- [27] J.-A. Choi, S. H. Kim, and D.-W. Kim, *Journal of Power Sources*, **195** 6192 (2010).
- [28] C. Shi, J. Dai, X. Shen, L. Peng, L. Longqing, C. Wang, X. Zhang, P. Zhao, *Journal of Membrane Science*, **517** 91 (2016).
- [29] S. Zhang, T. Jow, *Journal of Power Sources*, **109** 458 (2002).
- [30] W. Li, C. Campion, B. L. Lucht, B. Ravdel, J. DiCarlo, K. M. Abraham, *Journal of the Electrochemical Society*, **152** A1361 (2005).
- [31] C. L. Campion, W. Li, W. B. Euler, B. L. Lucht, B. Ravdel, J. F. DiCarlo, R. Gitzendanner, K. M. Abraham, *Electrochemical Solid-State Letters*, **7** A194 (2004).
- [32] F. Joho, P. Novák, *Electrochimica Acta*, **45** 3589 (2000).
- [33] V. Agubra, J. Fergus, *Materials*, **6** 1310 (2013).
- [34] R. Mason, M. Smith, T. Andrews, D. Teeters *Solid State Ionics*, **118** 129 (1999).
-

- [35] D. D. L. Chung, *Journal Material Science*, **37** 1475 (2002).
- [36] A. Magasinski, P. Dixon, B. Hetzberg, A. Kvit, J. Ayala, G. Yushin, *Nature Materials*, **9** 353 (2010).
- [37] D. Vairavapandian, P. Vichchulada, M. D. Lay, *Analytica chimica Acta*, **626** 119-129 (2008).
- [38] R. Sengupta, M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, A. K. Bhowmick, *Progress in Polymere Science*, **638** 638-670 (2011).
- [39] K. C. Kam, M. M. Doeff, *Material Matters*, **7** 56-60 (2012).
- [40] V. A. Sethuraman, L. J. Hardwick, V. Srinivasan, R. Kostecki, *Jornal of Power Sources*, **195** 3655-3660 (2010).
- [41] G.-A. Nazri, G. Pistoia, eds., *Lithium batteries. Science and technology* (Springer, New York, NY, 2009).
- [42] M. Winter, P. Novák, A. Monnier, *Journal of the Electrochemical Society*, **145** 429 (1998).
- [43] D. Guerard, P. Lagrange, A. Herold, F. Rousseaux, *Synthetic Metals*, **23** 421 (1988).
- [44] K. Zaghib, G. Nadeau, K. Kinoshita, *Journal of Power Sources*, **97** 97-98 (2001).
- [45] Y.-C. Chang, H.-J. Sohn, C.-H. Ku, Y.-G. Wang, Y. Korai, I. Mochida, *Carbon*, **37** 1285 (1999).
- [46] Y. Mi, W. Hu, Y. Dan, Y. Liu, *Materials Letters*, **62** 1194 (2008).
- [47] R. Alcantara, F. F. Madrigal, P. Lavela, J. L. Tirado, J. J. Mateos, C. G. De Salazar, E. J. R. Stoyanova, M. Zhecheva, *Carbon*, **38** 1031-1041 (2000).
- [48] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novák, *Advanced Materials*, **10** 725 (1998).
- [49] M Inaba, H Yoshida, Z Ogumi, *Journal of The Electrochemical Society*, **143** 2572-2578 (1996).
- [50] M. Yoshio, ed., *Lithium-Ion Batteries. Science and Technologies* (Springer-Verlag New York, 2009).
- [51] M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, *Angewandte Chemie*, **115** 4335 (2003).
- [52] J. S. Sakamoto, F. Wudl, B. Dunn, *Solid State Ionics*, **144** 295-299 (2001).
- [53] H. Huang, E. Kelder, J. Schoonman, *Journal of Power Sources*, **97** 114-117 (2001).
- [54] H. Wang, M. Yoshio, *Journal of Power Sources*, **93** 123-129 (2001).
- [55] C.-C. Yang, J.-Y. Shih, M.-Y. Wu, *Energy Procedia*, **61** 1428-1433 (2014).
- [56] K. Guo, Pan, Q., Wang, L., S. Fang, *Journal of Applied Electrochemistry*, **32** 679 (2002).

- [57] N. Imanishi, Y. Ono, K. Hanai, R. Uciyama, Y. Liu, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, *Journal of Power Sources*, **178** 744-750 (2008).
- [58] J. Vetter, P. Novák, M. R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, *Journal of Power Sources*, **147** 269 (2005).
- [59] V. A. Agubra, J. W. Fergus, *Journal of Power Sources*, **268** 153 (2014).
- [60] Y. Wu, C. Jiang, C. Wan, and E. Tsuchida, *Electrochemistry Communications*, **2** 272 (2000).
- [61] J. M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, **414** 359 (2001).
- [62] D. Aurbach, M. Moshkovich, Y. Cohen, A. Schechter, *Langmuir*, **15** 2947 (1999).
- [63] J. S. Gnanaraj, R.W. Thompson, S.N. Iaconatti, J.F. DiCarlo, K.M. Abraham, *Electrochemical Solid-State Letters*, **8** A128 (2005).
- [64] J. E. Huheey, E. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie. Prinzipien von Struktur und Reaktivität* (de Gruyter, 2003).
- [65] F.-M. Becker, *Formelsammlung*. (Duden Paetec Schulbuchverlag, Berlin, 2013).
- [66] V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga, K. B. Hueso, J. Carretero-, *Energy Environmental Science*, **5** 5884-5901 (2012).
- [67] J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, **451** 652 (2008).
- [68] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, and P. Novák, *Advanced Materials*, **10** 725 (1998).
- [69] D. D. L. Chung, *Journal Material Science*, **37** 1475 (2002).
- [70] Y. Park, D. S. Shin, S. H. Woo, N. S. Choi, K. H. Shin, S. M. Oh, K. T. Lee, S. Y. Hong, *Advanced Materials*, **24** 3562–3567 (2012).
- [71] S. Renault, V. A. Mihali, K. Edström, D. Brandell, *Electrochemical Communications*, **45** 52-55. (2014).
- [72] G. de Combarieu, M. Morcrette, F. Millange, N. Guillou, J. Cabana, C. P. Grey, I. Margiolaki, G. Férey, J. M. Tarascon, *Chemistry of Materials*, **21** 1602-1611 (2009).
- [73] C. Combelles, M. Ben Yahia, L. Pedesseau, M.-L. Doublet, *Journal of Physical Chemistry C*, **114** 9518-9527 (2010).
- [74] G. Férey, F. Millange, M. Morcrette, C. Serre, M. L. Doublet, J. M. Grenèche, J. M. Tarascon, *Angewandte Chemie Int. Ed.*, **46** 3259-3263 (2007).
-

- [75] J. Shin, M. Kim, J. Cirera, S. Chen, G. J. Halder, T. A. Yersak, F. Paesani, S. M. Cohen, Y. S. Meng, *Journal of Material Chemistry A*, **3** 4738-4744. (2015).
- [76] R. Dominko, E. Baudrin, P. Umek, D. Arcon, M Gaberscek, J. Jamnik *Electrochemistry Communications*, **4** 673-677 (2006).
- [77] T. Ohzuku, Z. Takehara, S. Yoshizawa, *Electrochimica Acta*, **24** 219 (1979).
- [78] G. Sudant, E. Baudrin, D. Larcher, and J.-M. Tarascon, *Journal of Material Chemistry*, **15** 1263-1269 (2005).
- [79] I. Exnar, L. Kavan, S. Y. Huang, and M. Grätzel, *Journal of Power Sources*, **68** 720 (1997).
- [80] A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, P. G. Bruce, *Angewandte Chemie*, **116** 2336 (2004).
- [81] E. Ferg, *Journal of the Electrochemical Society*, **141** L147-L150 (1994).
- [82] A. Kuhn, R. Amandi, F. García-Alvarado, *Journal of Power Sources*, **92** 221 (2001).
- [83] M. E. Arroyo y de Dompablo, A. Várez, F. García-Alvarado, *Journal of Solid State Chemistry*, **153** 132 (2000).
- [84] S. Baliteau, A. Sauvet, C. Lopez, P. Fabry, *Solid State Ionics*, **28** 1517-1522 (2007).
- [85] K. Kataoka, J. Awaka, N. Kijima, H. Hayakawa, K. I. Ohshima, J. Akimoto, *Chemistry of Materials*, **23** 2344 (2011).
- [86] Kai Volgmann, Dissertation, Leibniz Universität, (2016).
- [87] R. Dominko, L. Dupont, M. Gaberšček, J. Jamnik. E. Baudrin, *Journal of Power Sources*, **174** 1172-1176 (2007).
- [88] D. U. Sauer, *Impedanzspektroskopie – Eine Methode, viele Anwendungen; Technische Mitteilungen*, **99** 7-11 (2006).
- [89] J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy. Emphasizing solid materials and systems* (Wiley, New York, 1987).
- [90] T. Lampke, H. Steger, M. Zacher, S. Steinhäuser, B. Wielage, *Materialwissenschaft und Wertstofftechnik*, **39** 52 (2008).
- [91] R. Bertram, *Angewandte Chemie*, **82** 820 (1970).
- [92] D. A. C. Brownson, C. E. Banks, eds., *The Handbook of Graphene Electrochemistry* (Springer, London, 2014).
- [93] J. Heinze, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, **85** 1085 (1981).
- [94] J.E.B. Randles, D. J. Schiffrin, *Transactions of the Faraday Society*, **44** 327 (1948).
-

- [95] A. Sevcik, Collect. *Czechoslovak Chemical Communications*, **13** 349 (1948).
- [96] H. Matsuda, Y. Ayabe, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **28** 422 (1955).
- [97] Bloch, Felix, W. W. Hansen, M. E. Packard, *Physical Review*, **70** 460-473 (1946).
- [98] E. M. Purcell, R. V. Pound, N. Bloembergen, *Physical Review*, **70** 986 (1946).
- [99] H. Friebolin, C. M. Thiele, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie. Eine Einführung* (Wiley-VCH, Weinheim, 2013).
- [100] M. H. Levitt, *Spin Dynamics. Basics of Nuclear Magnetic Resonance* (Wiley, 2013).
- [101] P. J. Hore, *Nuclear magnetic resonance* (Oxford Univ. Pr, Oxford, 2015).
- [102] P. Heitjans, A. Korblein, H. Ackermann, D. Dubbers, F. Fujara, H. J. Stockmann, *Journal of Physics F: Metal Physics*, **15** 41(1985).
- [103] H. Mehrer *Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes*. (Vol. 155. Springer Science & Business Media, 2007).
- [104] M. H. Levitt, *Spin dynamics*, (John Wiley and Sons, 2002).
- [105] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance* (Springer, Berlin, 1996).
- [106] R. Marom, S. F. Amalraj, N. Leifer, D. Jacob, D. Aurbach, *Journal Material Chemistry*, **21** 9938 (2011).
- [107] B. Scrosati, J. Garche, *Journal of Power Sources*, **195** 2419 (2010).
- [108] J. B. Goodenough, Y. Kim, *Chemistry Materials*, **22** 587 (2010).
- [109] B. K. Licht, F. Homeyer, K. Bösebeck, M. Binnewies, P. Heitjans *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **229** 1415-1427 (2015).
- [110] F. Homeyer, Dissertation, Leibniz Universität Hannover (2015).
- [111] W. Iwaniak, J. Fritzsche, M. Zupalov, R. Winter, M. Wilkening, P. Heitjans, *Defekt and Diffusion Forum*, **289** 565-570 (2009).
- [112] M. Gaberscek; J. Moskon, B. Erjavec, R. Dominko, J. Jamnik, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **11** A170 (2008).
- [113] R. K. Harris and R. E. Wasylshen, eds., *Encyclopedia of NMR* (Wiley, Chichester, 2012).
- [114] P. Heitjans, C.V. Chandran, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, **89** 1-102 (2016).
- [115] K. Zaghib, K. Tatsumi, Y. Sawada, S. Higuchi, H. Abe, T. Ohsaki, *Journal of the Electrochemical Society*, **146** 2784-2793 (1999).
- [116] Y. Wang, V. Yufit, X. Guo, E. Peled, S. Greenbaum, *Journal of Power Sources*, **94** 230-237 (2001).
-

- [117] M. Letellier, F. Chevallier, M. Morcrette, *Carbon*, **45** 1025-1034 (2007).
- [118] J. Conard, H. Estrade, *Materials Science and Engineering*, **31** 173-176 (1977).
- [119] P. Freiländer, P. Heitjans, H. Ackermann, B. Bader, G. Kiese, A. Schirmer, H.-J. Stöckmann, C. van der Marel, A. Magerl, H. Zabel, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **151** 93-101 (1987).
- [120] A. Schirmer, P. Heitjans, *Zeitschrift für Naturforschung A*, **50** 643-652 (1995).
- [121] M. Schmid, C. Goze-Bac, S. Krämer, S. Roth, M. Mehring, C. Mathis, P. Petit, *Physical Review B*, **74** 073416 (2006).
- [122] K. Tatsumi, T. Akai, T. Imamura, K. Zaghbi, N. Iwashita, S. Higuchi, Y. Sawada, *Journal of the Electrochemical Society*, **143** 1923-1930 (1996).
- [123] S. Gautier, E. Frackowiak, J. Machnikowski, J. Conrad, J.N. Rouzaud, F. Beguin, *The American Carbon Society* (Archive) 148-149 (1997).
- [124] R. Alcántara, G. F. Ortiz, P. Lavela, J. L. Tirado, R. Stoyanova, E. Zecheva, *Chemistry of Materials*, **18** 2293-2301. (2006).
- [125] C. Tsai, V. Roddatis, C. V. Chandran, Q. Ma, S. Uhlenbruck, M. Braun, P. Heitjans, O. Guillon, *Applied Materials and Interfaces*, **8** 10617– 10626 (2016).
- [126] A. V. Plakhotnyk, L. Ernst, R. Schmutzler, *Journal of Fluorine Chemistry*, **126** 27-31 (2005).
- [127] N. Dupr, M. Cuisinier, D. Guyomard, *The Electrochemical Society Interface*, **20** 61 (2011).
- [128] T. R. Krawietz, J. F. Haw, *Chemical Communications*, **19** 2151-2152 (1998).
- [129] Y. Wu, C. Jiang, C. Wan, E. Tsuchida, *Electrochemistry communications*, **2** 626-629 (2000).
- [130] S. Ando, R. K. Harris, and S. A. Reinsberg, *Magnetic Resonance in Chemistry*, **40** 97-106 (2002).
- [131] J. Langer, V. Epp, P. Heitjans, F. A. Mauler, M. Wilkening., *Physical Review B*, **88** 643 (2013).
- [132] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *Journal of the American Chemical Society*, **130** 13850-1385 (2008).
- [133] S. Chauque, C. B. Robledo, E. P. M. Leiva, F. Y. Oliva, O. R. Camara., *ECS Transactions*, **63** 113 (2014).
- [134] A. K. Jonscher, *Nature*, **267** 673 (1977).
-

- [135] J. C. Pérez-Flores, F. Garcia-Alvorado, M. Hoelzel, I. Sobrados, J. Sanz, A. Kuhn,
Dalton Transactions, **41** 14633 (2012).

Lebenslauf

Berufserfahrung

- 08/2016 – aktuell **Batterieentwicklerin, Technische Entwicklung, Volkswagen AG, Wolfsburg**
- 01/2013 – 06/2016 **Wissenschaftliche Mitarbeiterin, Graduiertenkolleg Energiespeicher und Elektromobilität Niedersachsen (GEENI), Leibniz Universität Hannover**
- 01/2012 – 11/2012 **Mentoring-Programm der Continental AG, „ContiMentor“, Hannover**
- 04/2012 – 07/2012 **Studentische Mitarbeiterin, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Technische Universität Braunschweig**

Akademische Ausbildung

- 01/2013 – 09/2019 **Promotionsvorhaben zum Dr. rer. nat., Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Leibniz Universität Hannover**
- 04/2011 – 11/2012 **Masterstudium Chemie (M. Sc.), Technische Universität Braunschweig**
Titel Masterarbeit: *„Entwicklung einer metallfreien Redox-Flow-Batterie“*
Schwerpunkt Elektrochemie und Energieforschung
- 10/2007 – 03/2011 **Bachelorstudium Chemie (B. Sc.), Technische Universität Braunschweig**
Titel Bachelorarbeit: *„Probenpräparation fluoreszenzmarkierter DNA-Stränge zur Untersuchung des Förster-Resonanzenergietransfers“*
Vertiefungsrichtung Biophysikalische Chemie
- 07/1999 – 07/2007 **Friederich-Harkort-Gymnasium, Herdecke und Dr. Wilhelm-Meyer-Gymnasium, Braunschweig**
-

Danksagung

Ich möchte mich herzlich bei Professor P. Heitjans für die Möglichkeit bedanken, dieses interessante Forschungsthema in seiner Arbeitsgruppe bearbeiten zu dürfen. Mein Dank gilt auch seiner Betreuung sowie der Möglichkeit, viele spannende fachliche Diskussionen zu führen. Auch möchte mich ich mich bei Prof. M. Binnewies für die Übernahme des Korreferats und die gute Zusammenarbeit im Rahmen des Projekts GEENI bedanken. Mein Dank gilt auch Prof. R. Imbihl für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Des Weiteren danke ich allen, die menschlich und fachlich bei der Entstehung dieser Arbeit unterstützt haben. Persönlich möchte ich insbesondere meinen Großeltern Ruth und Karl Moede, meiner Schwester Henrike Bösebeck, meiner Schwiegermutter Ingeborg Koch und meinem Mann Dorian Koch danken. Fachlich gilt mein Dank besonders den Mitgliedern der Arbeitskreise von Prof. Heitjans und Prof. Binnewies.