
**Oberflächenmodifikation eines Graphits zur
Verbesserung der elektrochemischen
Eigenschaften für den Einsatz in
Lithiumionenakkumulatoren**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation von

Dipl.-Chem. Fabian Homeyer

geboren am 28. Februar 1986 in Hannover

2015

Referent: Prof. Dr. M. Binnewies

Korreferent: Prof. Dr. F. Renz

Tag der Promotion: 26.01.2015

Danksagung

Ich danke Prof. Dr. Michael Binnewies für die Möglichkeit diese Arbeit als Mitglied seines Arbeitskreises anfertigen zu können und für die Unterstützung beim Erlernen von selbstständigen wissenschaftlichen Arbeiten.

Prof. Dr. Renz danke ich für die Bereitschaft das Korreferat zu übernehmen.

Prof. Dr. Bahnemann danke ich für die Bereitschaft den Prüfungsvorsitz zu übernehmen.

Außerdem möchte ich Björn Licht für die gute und produktive Zusammenarbeit, sowie diverse REM- und EDX-Messungen danken. Katharina Bösebeck danke ich für einige elektrochemische Messungen und zahlreichen fachlichen Gespräche.

Zudem möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die direkt oder indirekt daran mitgewirkt haben, dass ich diese Arbeit verfassen konnte.

Kurzzusammenfassung

Das Hauptaugenmerk bei dieser Arbeit lag auf der Modifizierung von Anodenmaterialien zur Anwendung in Lithiumionenakkumulatoren.

Lithiumionenakkumulatoren kommen bereits heute in einer Vielzahl von portablen elektrischen Geräten zum Einsatz. Auch in sich jetzt entwickelnden Anwendungsgebieten, wie z. B. Elektromobilität, sind Lithiumionenakkumulatoren als Energiespeicher von hoher Bedeutung. Trotzdem können Lithiumionenakkumulatoren noch weiter verbessert werden. Dies betrifft die ganze Batterie genauso wie ihre einzelnen Komponenten (z. B. Kathode oder Anode).

In dieser Arbeit wurde an einer Verbesserung der Anode gearbeitet. Das momentan gängigste Anodenmaterial ist Graphit. Um die Leistung der Anode zu verbessern, wurde die Oberfläche eines noch nicht für die Anwendung in Energiespeichern optimierten Graphits auf verschiedene Weisen modifiziert. Zum einen wurde eine Methode zur chemischen Anbindung der Modifizierung an die Graphitoberfläche untersucht, zum anderen wurde eine Methode zur physikalischen Anbindung untersucht. Die Modifizierung mit physikalischer Anbindung wurde mit verschiedenen Metallcarboxylaten durchgeführt. Abhängig vom Metallcarboxylat wurde dabei das entsprechende Metall oder das entsprechende Metalloxid erhalten. Mit einer einfachen thermodynamischen Betrachtung konnte dies erklärt und Vorhersagen für weitere Metallcarboxylate gemacht werden.

Eine elektrochemische Charakterisierung ausgewählter Proben sollte einen Aufschluss über die Auswirkungen der Modifizierung geben.

Stichworte: Lithiumionenakkumulator, Anodenmaterial, Graphit, Oberflächenmodifikation

Abstract

The focus of this work is on the modification of anode materials for application in lithium-ion batteries.

Lithium-ion batteries are commonly used in a variety of different devices. It is expected that they will also be used as energy storage systems in other developing applications, i. e. electric vehicles. Despite this, lithium-ion batteries and their components (the anode and cathode for example) still need to be improved.

This work focuses on the improvement of the anode material. Graphite is the most commonly used material for the anode and in order to enhance the performance of the anode different modifications of the graphite were carried out. A method for both the chemical adsorption and the physical adsorption of a functionalizing agent on the graphite's surface were tested. The method of physical binding used out with different metal carboxylates. Depending on the metal carboxylate the corresponding metal or the corresponding metal oxide was obtained. This could be explained with a simple thermodynamic consideration and predictions are made for other metal carboxylates.

Electrochemical measurements of some synthesized materials were tested in order to give information about the impact of the modification.

Keywords: lithium-ion battery, anode material, graphite, surface modification

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Historisches	3
3	Lithiumionenakkumulatoren	6
3.1	Anode	7
3.1.1	Lithium	8
3.1.2	Kohlenstoff	8
3.1.3	Legierungen	11
3.1.4	Übergangsmetalloxide	12
3.2	Kathode	13
3.2.1	Dreidimensionale Lithiumionenleiter	14
3.2.2	Zweidimensionale Lithiumionenleiter	16
3.2.3	Eindimensionale Lithiumionenleiter	17
3.3	Leitzusatz und Binder	18
3.4	Stromsammler	19
3.5	Elektrolyt.....	21
3.6	Separator	23
3.7	Solid Electrolyte Interphase (SEI)	24
4	Oberflächenmodifizierung.....	26

4.1	Oberflächenmodifizierung mit chemischer Anbindung.....	26
4.2	Oberflächenmodifizierung mit physikalischer Anbindung.....	28
5	Verwendete Analysemethoden.....	29
5.1	Röntgendiffraktometrie.....	29
5.2	Kohlenstoff-Analyse.....	31
5.3	Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektrometrie	32
5.4	Cyclovoltammetrie.....	33
5.5	Zyklisierungen.....	34
6	Durchführung der Experimente und Messungen.....	36
6.1	Oberflächenmodifizierung mit chemischer Anbindung.....	36
6.2	Oberflächenmodifizierung mit physikalischer Anbindung.....	38
6.2.1	Modifizierung mit Kupfer(II)-formiat-Tetrahydrat.....	39
6.2.2	Modifizierung mit Silberacetat.....	40
6.2.3	Modifizierung mit Nickelacetat-Tetrahydrat.....	41
6.2.4	Modifizierung mit Bismutacetat.....	41
6.2.5	Modifizierung mit Chlorocarbonylgold.....	41
6.2.6	Modifizierung mit Magnesiumformiat.....	42
6.2.7	Modifizierung mit Antimonacetat.....	42
6.2.8	Modifizierung mit Zinn(II)-acetat.....	42
6.2.9	Modifizierung mit Zinkacetat-Dihydrat.....	43
6.2.10	Modifizierung mit Siliciumacetat.....	43

6.2.11	Modifizierung mit Kupfer(II)-formiat-Tetrahydrat und Silberacetat	43
6.3	Durchführung der elektrochemischen Messungen.....	44
6.3.1	Elektrodenpräparation für cyclovoltammetrische Messungen	44
6.3.2	Cyclovoltammetrische Messungen.....	45
6.3.3	Elektrodenpräparation für die Zyklisierung	45
6.3.4	Messung der präparierten Elektroden.....	46
7	Ergebnisse und Diskussion.....	47
7.1	Ergebnisse der Oberflächenmodifizierung mit chemischer Anbindung	47
7.2	Ergebnisse der Oberflächenmodifizierung mit physikalischer Anbindung ...	49
7.2.1	Ergebnisse der Modifizierung mit Kupfer(II)-formiat-Tetrahydrat	49
7.2.2	Ergebnisse der Modifizierung mit Silberacetat	54
7.2.3	Ergebnisse der Modifizierung mit Nickelacetat-Tetrahydrat	55
7.2.4	Ergebnisse der Modifizierung mit Bismutacetat	56
7.2.5	Ergebnisse der Modifizierung mit Chlorocarbonylgold.....	57
7.2.6	Ergebnisse der Modifizierung mit Magnesiumformiat	58
7.2.7	Ergebnisse der Modifizierung mit Antimonacetat.....	59
7.2.8	Ergebnisse der Modifizierung mit Zinn(II)-acetat.....	60
7.2.9	Ergebnisse der Modifizierung mit Zinkacetat-Dihydrat.....	61
7.2.10	Ergebnisse der Modifizierung mit Siliciumacetat	62
7.2.11	Ergebnisse der Modifizierung mit Kupfer(II)-formiat-Tetrahydrat und Silberacetat.....	63

7.2.12	Thermodynamische Betrachtung der Ergebnisse der Oberflächenmodifizierung	65
7.3	Ergebnisse der Zyklisierungen.....	70
7.4	Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Messungen	74
8	Zusammenfassung und Ausblick.....	76
9	Anhang	78
9.1	Röntgendiffraktogramme	78
9.2	Literaturverzeichnis	100
9.3	Abbildungsverzeichnis.....	105
9.4	Tabellenverzeichnis	113
9.5	Chemikalienverzeichnis	116
9.6	Verwendete Analysengeräte	117
9.7	Lebenslauf.....	118

1 Einleitung

Die Bedeutung von portablen elektronischen Geräten ist in den vergangenen Jahren deutlich gestiegen. Durch die Einführung von Smartphones und Tablet-PCs und die vorher schon intensiv genutzten Laptop-PCs stehen dem Anwender eine Vielzahl von Möglichkeiten bei der Arbeit und Freizeitgestaltung offen, die er von nahezu überall nutzen kann. Unabdingbar dafür ist allerdings eine gute Energieversorgung dieser Geräte. Für diese Anwendung hat sich der Lithiumionenakkumulator (kurz: Li-Ionen-Akku) durchgesetzt und kommt heutzutage in verschiedenen Varianten in nahezu jedem portablen elektronischen Gerät zum Einsatz.

Aufgrund der stetig zunehmenden Leistung von einzelnen elektronischen Bauteilen (z.B. Prozessor oder Display) und dem damit verbundenen Energiebedarf ist es notwendig, die Akkumulatoren, welche die Geräte mit Energie versorgen, beständig zu verbessern, damit eine akzeptable Akkulaufzeit trotz der erhöhten Anforderungen gewährleistet werden kann.

Zu diesem Zweck soll vor allem die entnehmbare Ladungsmenge und die Stabilität gegenüber Lade- und Entladevorgängen erhöht, sowie eine möglichst kurze Ladedauer erreicht werden.

Während in den relativ kleinen mobilen elektronischen Geräten auch relativ kleine Li-Ionen-Akkus zum Einsatz kommen, lassen sich mit größeren Aggregaten größere Mengen an Energie speichern und somit auch größere Geräte und Maschinen antreiben.

Durch die zu erwartenden Preissteigerung für fossile Brennstoffe und des von der Bundesregierung beschlossenen Ausstiegs aus der Nutzung der Kernenergie, tritt die Stromerzeugung mit Hilfe regenerativer Energiequellen immer mehr in den Vordergrund. Da die Menge des erzeugten Stroms mit Hilfe dieser Energiequellen und der Bedarf an Strom nicht synchron erfolgen, ist eine Zwischenspeicherung der Energie unabdingbar.

In diesem Fall liegt es nahe, größere Aggregate von Li-Ion-Akkus zur Zwischenspeicherung zu verwenden. Hierbei ist, neben den bereits genannten Faktoren, ein möglichst hoher Wirkungsgrad nötig, um einen für diese Anforderungen geeigneten Lithiumakkumulator zu entwickeln.

Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet wird in Zukunft die Verwendung von Li-Ion-Akkus als Energiequelle von Fahrzeugen sein. Bereits jetzt werden Li-Ion-Akkus in vollelektrischen Fahrzeugen (electric vehicle, EV) und in Hybridfahrzeugen (hybird electric vehicle, HEV) verwendet. Im Zuge der Verteuerung von Benzin und Diesel liegt ein wesentliches Augenmerk der Automobilindustrie auf der Forschung an Akkumulatoren, so dass sie besser an die Bedürfnisse für den Einsatz in Fortbewegungsmitteln abgestimmt werden und eine ernsthafte Konkurrenz zu herkömmlichen Verbrennungsmotoren darstellen können.

Das derzeit am häufigsten genutzte Anodenmaterial in Li-Ionen-Akkus ist Graphit. Um das Material den oben beschriebenen Anforderungen anzupassen, kann eine Oberflächenmodifizierung mit Hilfe verschiedener Verfahren durchgeführt werden. Neben einer Methode zur chemischen Anbindung von SiO_x soll eine Methode zur Abscheidung von Metallen und Metalloxiden durch die thermische Zersetzung von Metallcarboxylaten angewendet werden. Ob bei dieser Methode das jeweilige Metall oder das Metalloxid abgeschieden wird, soll anhand einer thermodynamischen Betrachtung nachvollzogen werden.

2 Historisches

Bereits 1780 entdeckte der italienische Arzt LUIGI GALVANI unwissentlich einen Stromkreis, als er einen Froschschenkel in Kontakt mit einem Kupfer- und einem Eisenblech brachte. GALVANI deutete das Ergebnis seines Experiments als Existenz „tierischer Elektrizität“ [1].

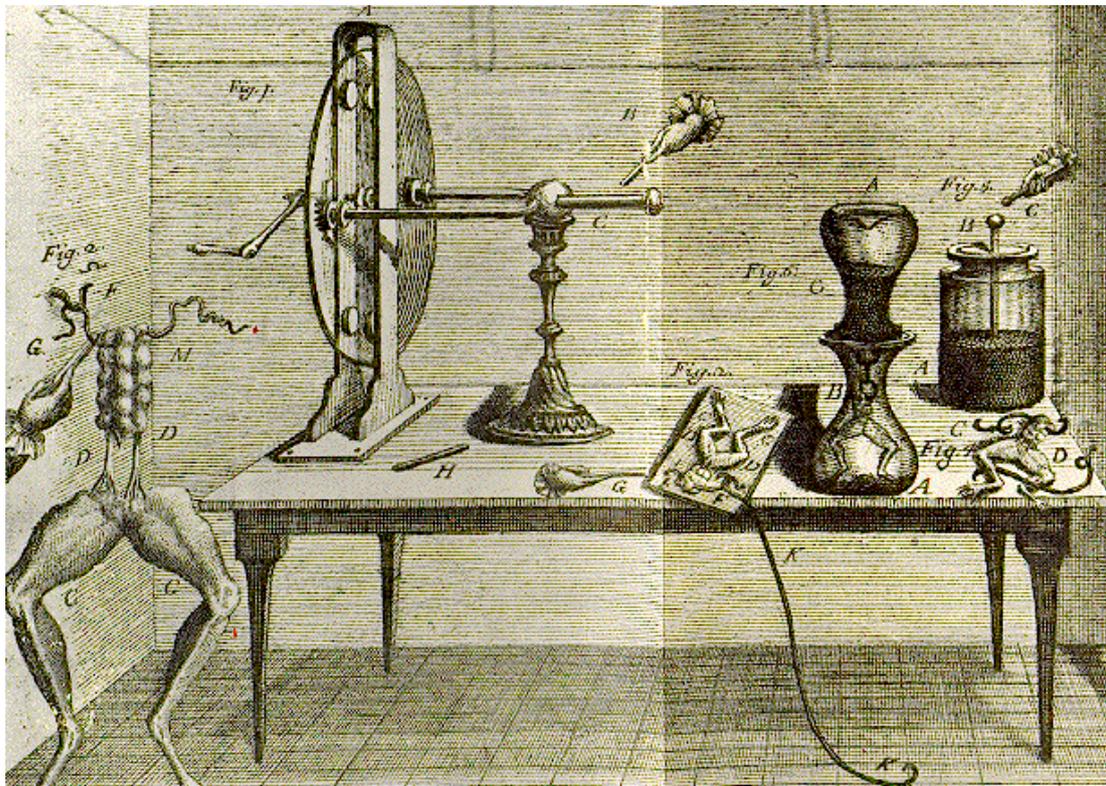


Abbildung 1: Zeichnung des Laboratoriums von LUIGI GALVANI [1].

Erst der ebenfalls aus Italien stammende Physiker ALESSANDRO VOLTA erkannte, dass es sich bei dem Froschschenkel lediglich um einen Stromanzeiger handelte, während der Stromfluss durch die Potenzialdifferenz der verschiedenen Metallbleche erzeugt wurde. Um 1800 konstruierte VOLTA die Voltasche Säule aus übereinandergeschichteten Kupfer- und Zinkplatten, die durch säuregetränkte Stoffreste voneinander getrennt waren. Die Voltasche Säule gilt als die erste funktionierende Batterie [1].

Das Prinzip der Voltaschen Säule wurde vom Briten JOHN FREDERIC DANIELL 1836 aufgegriffen und zum Daniell-Element weiterentwickelt.

Ein wichtiger Schritt bei der Entwicklung der Batterien stellt der Bleiakkumulator dar, der bereits 1854 von JOSEF SINSTEDEN beschrieben wurde, welcher jedoch das Potenzial seiner Erfindung verkannte. Unabhängig davon entwickelte GASTON PLANTÉ 1859 ebenfalls einen Bleiakkumulator und veröffentlichte seine Ergebnisse im darauffolgenden Jahr [2].

Der Bleiakkumulator wurde Ende des 19. Jahrhunderts bis zu den 20er Jahren des 20. Jahrhunderts als Energiequelle zum Antrieb von motorisierten Fahrzeugen verwendet [3].

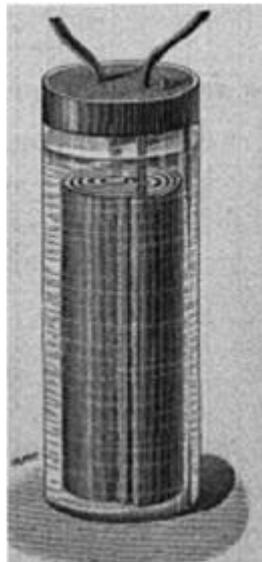


Abbildung 2: Zeichnung eines historischen Bleiakkumulators nach GASTON PLANTÉ [2].

Aufgrund der Toxizität des Bleis und der vergleichsweise geringen Lebensdauer des Bleiakkumulators wurden weitere Akkumulatoren entwickelt. Bereits 1899 entwickelte WALDEMAR JUNGNER den Nickel-Cadmium-Akkumulator (Ni-Cd-Akku), welcher eine wesentlich längere Lebensdauer aufweist. Eine Weiterentwicklung des Ni-Cd-Akkus ist der 1967 von KLAUS BECCU entwickelte Nickel-Metallhydrid-Akkumulator (Ni-MH-Akku) in dem das toxische Cadmium ersetzt wurde.

In den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts wurde schließlich der Lithiummetallakkumulator entwickelt, welcher wesentlich höhere Energiedichten lieferte, als alle bis dahin bekannten Akkumulatoren. Aufgrund von Sicherheitsproblemen wurde in den späten 70er Jahren des 20. Jahrhunderts der Lithiumionenakkumulator entwickelt. Die japanische Firma Sony brachte den Li-Ion-Akku 1992 auf den Markt.

3 Lithiumionenakkumulatoren

Die Vorteile eines Li-Ion-Akkus liegen vor allem in der hohen Energiedichte verglichen mit anderen Akkumulatoren. Abbildung 3 zeigt verschiedene Akkumulatortypen und ihre jeweilige gravimetrische (Abzisse) und volumetrische Energiedichte (Ordinate).

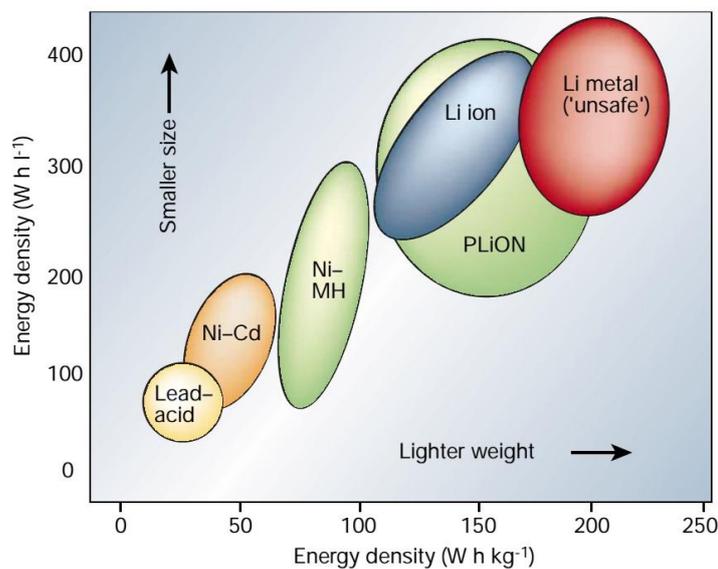


Abbildung 3: Energiedichten verschiedener Akkumulatoren [4].

Der klassische Bleiakкумулятор erreicht hierbei die niedrigste Energiedichte, Ni-Cd-Akkus erreichen eine etwas höhere und Ni-MH-Akkus erreichen die höchste Energiedichte der Akkumulatoren ohne Lithium. Li-Ion-Akkus und PLiONTM-Akkus (ein Dünnschicht-Li-Ion-Akku) und Lithiummetallakkumulatoren haben eine deutlich höhere Energiedichte.

Ein Li-Ion-Akku besteht aus einer Anode und einer Kathode die über einen Stromsammler und Kontakte an einen Verbraucher angeschlossen werden können, einem Separator und einem Elektrolytmedium. Der schematische Aufbau eines kommerziell erhältlichen Li-Ion-Akkus ist in Abbildung 4 dargestellt.

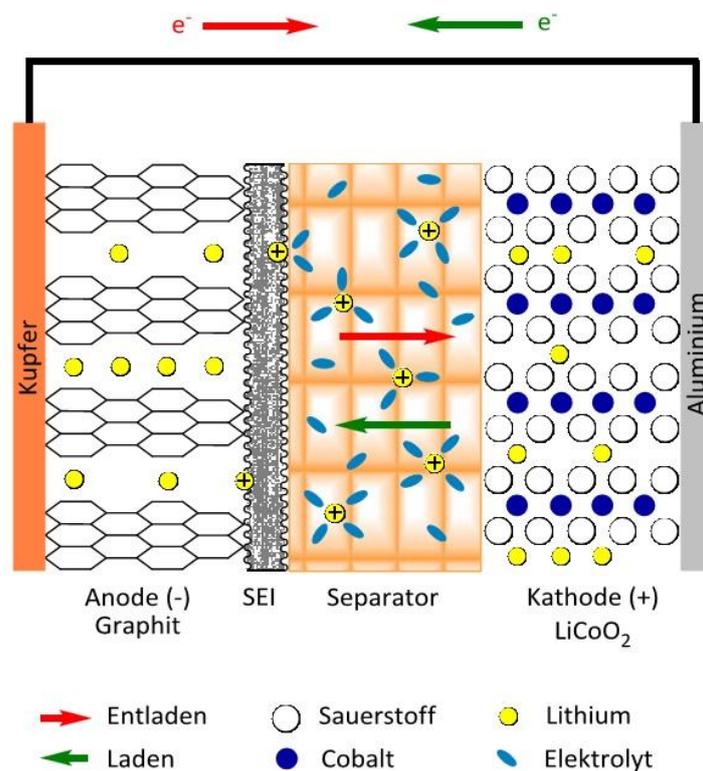


Abbildung 4: Schematischer Aufbau eines Lithiumionenakkumulators [5].

3.1 Anode

Die Anode eines Lithiumionenakkumulators besteht aus dem Aktivmaterial, einem Leitfähigkeitsadditiv und einem Binder. Diese Mischung ist auf einem Stromsammler aus Kupfer aufgetragen. Da Leitfähigkeitsadditive und Binder elektrochemisch inaktiv sind, wird versucht, deren Anteil in der Mischung so gering wie möglich zu halten.

Das ideale Anodenaktivmaterial weist folgende Eigenschaften auf:

- ein niedriges Standardelektrodenpotenzial
- reversible Lithiumein- und -auslagerung
- eine hohe entnehmbare Ladung bei geringer Masse und geringem Volumen
- eine hohe Stabilität gegenüber dem Elektrolyten
- eine hohe Leitfähigkeit gegenüber Lithiumionen und Elektronen
- ein geringes Sicherheitsrisiko für Anwender und Umwelt.

3.1.1 Lithium

Mit einem niedrigen Standardelektrodenpotenzial ($E^0(\text{Li}/\text{Li}^+) = -3,04 \text{ V}$ [6]) sowie einer hohen entnehmbaren Ladung ($3860 \text{ A}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ bzw. $2061 \text{ A}\cdot\text{h}\cdot\text{L}^{-1}$ [7]) ist Lithium ein Aktivmaterial, welches die Anforderungen sehr gut erfüllt. Der Nachteil von Lithium liegt im dendritischen Kristallwachstum. Wird der Akkumulator geladen, scheidet sich Lithium auf der Anode ab. Diese Abscheidungen ragen in die Elektrolytlösung hinein, so dass weitere Lithiumabscheidung bevorzugt an den bereits vorhandenen Abscheidungen stattfinden kann. Auf diese Weise wachsen die Lithiumdendrite durch den Separator bis in die Kathode hinein, was zu einem Kurzschluss führt, welcher lokal zu einer Temperatur über dem Schmelzpunkt des Lithiums führen kann. Das geschmolzene Lithium reagiert in Folge dessen mit der meist brennbaren Elektrolytlösung, was letztendlich zur Explosion des Akkumulators führen kann. Aufgrund dieses Sicherheitsrisikos wird metallisches Lithium nicht als Anodenmaterial für Li-Ion-Akkus verwendet [8].

Als Alternativen zu metallischem Lithium können Stoffe dienen, die in der Lage sind Lithium einzulagern. Hierfür kommen verschiedene Arten von Kohlenstoff, Metallen und Halbmetallen sowie oxidische Materialien in Frage.

3.1.2 Kohlenstoff

In kommerziell erhältlichen Li-Ion-Akkus werden Graphit, Soft Carbon oder Hard Carbon als Anodenmaterial verwendet.

Graphit weist eine Schichtstruktur auf. Die einzelnen als Graphenschicht bezeichneten Schichten bestehen aus kondensierten Ringen aus je sechs Kohlenstoffatomen. Da der Bindungsabstand der Kohlenstoffatome in der Graphenschicht (142 pm) praktisch mit der Bindungslänge im Benzolmolekül (142 pm) übereinstimmt, kann von der Existenz von Mehrfachbindungsanteilen und daraus resultierend von einem delokalisierten π -Elektronensystem innerhalb einer Graphenschicht ausgegangen werden. Daraus resultiert auch die gute elektrische Leitfähigkeit des Graphits parallel zu den Graphenschichten. Die einzelnen

Graphenschichten sind beim hexagonalen Graphit in einer ABA-Schichtfolge angeordnet (Abbildung 5). Die wesentlich seltenere, vor allem bei natürlichem Graphit vorkommende rhomboedrische Form des Graphits weist eine ABC-Stapelfolge auf [6,9].

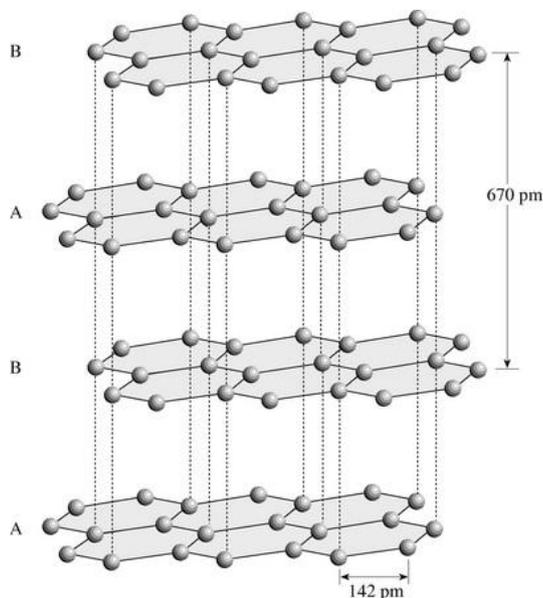


Abbildung 5: Struktur von hexagonalem Graphit [6].

Auch Soft Carbon und Hard Carbon bestehen aus Graphenschichten. Anders als beim Graphit liegen diese jedoch zueinander weitestgehend ungeordnet vor (turbostratischer Kohlenstoff). Der Unterschied besteht darin, dass Soft Carbon bei Temperaturen über 2000 °C graphitisierbar ist, während Hard Carbon selbst bei Temperaturen von über 3000 °C nicht graphitisiert [10]. In Abbildung 6 ist der Aufbau von Soft Carbon und Hard Carbon schematisch dargestellt.

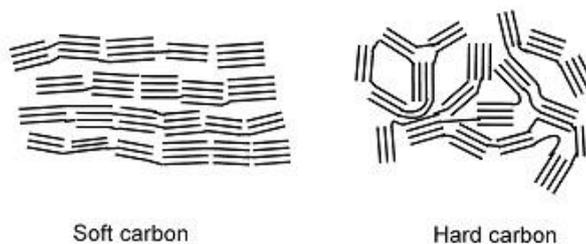


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Strukturen von Soft Carbon und Hard Carbon [11].

Neben einigen kovalenten Verbindungen (z. B. Graphitfluorid, CF) sind auch Einlagerungsverbindungen des Graphits (graphite intercalation compound, GIC)

bekannt. Für die Forschung an Batteriematerialien sind hier die Einlagerungsverbindungen von Graphit mit den Alkalimetallen, insbesondere die Einlagerung von Lithium in Graphit, von Interesse. Lithium intercaliert in verschiedenen Stufen, deren Stöchiometrien als LiC_{24} , LiC_{18} , LiC_{12} und LiC_6 beschrieben werden können [12,13]. In Abbildung 7 sind die verschiedenen Einlagerungsstufen schematisch dargestellt.

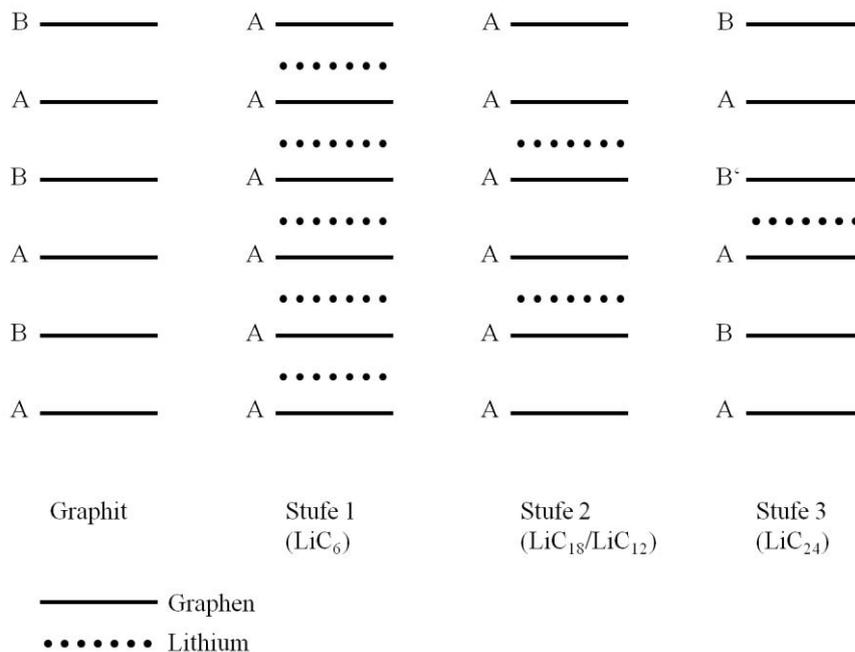


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Lithiumeinlagerung in Graphit mit der Verschiebung von einer ABA-Schichtfolge zu einer AAA-Schichtfolge. Nach [12].

Die erste Einlagerungsstufe (Stufe 3 in Abbildung 7) kann als LiC_{24} beschrieben werden. Die ursprüngliche ABA-Schichtfolge des Graphits wird in der ersten Phase der Einlagerung noch nicht verändert, lediglich die B-Schicht in Nachbarschaft zur Lithium-Schicht verschiebt sich leicht. Die zweite Einlagerungsstufe (Stufe 2 in Abbildung 7) hat zwei metastabile Zusammensetzungen, die als LiC_{18} (Stufe 2) und LiC_{12} (Stufe 2L) beschrieben werden können. Die Schichtfolge ändert sich bei dieser Phase der Lithiumeinlagerung von ABA zu AAA. Vollständig intercalierter Graphit liegt ebenfalls in einer AAA-Schichtfolge vor, in der das Lithium mit einer Stöchiometrie von LiC_6 eingelagert ist. Bei der Einlagerung von Lithiumionen werden diese zwar reduziert, liegen jedoch formal als $\text{Li}^{0,68+}$ [12] vor und können somit zumindest als stark polarisiert angesehen werden.

In Tabelle 1 sind im Bezug auf die Verwendung in Li-Ion-Akkus wichtige Größen dargestellt. Zwar ist die entnehmbare Ladung wesentlich geringer als bei metallischem Lithium, trotzdem wird aus Sicherheitsgründen Kohlenstoff als Anodenmaterial eingesetzt.

Tabelle 1: Wichtige Größen von Kohlenstoff (Graphit) [7].

Material	lithiierte Phase	entnehmbare spezifische Ladung / A·h·kg ⁻¹	entnehmbare volumetrische Ladung / A·h·L ⁻¹	Volumenänderung / %
C	LiC ₆	372	833	12

Die graphitischen Materialien, die in kommerziell erhältlichen Lithiumionenakkumulatoren zum Einsatz kommen, sind speziell für diese Anwendung optimiert. Diese Optimierung besteht meist in einer Oberflächenmodifikation. So ist es zum Beispiel möglich, Graphit mit einer amorphen Kohlenstoffschicht zu überziehen, um seine elektrochemischen Eigenschaften zu verbessern [14].

3.1.3 Legierungen

Bei den Metallen und Halbmetallen sind vor allem Elemente der Hauptgruppen III, IV und V im Fokus der Forschung. Tabelle 2 zeigt wichtige Kenngrößen einiger Metalle und Halbmetalle, die Legierungen mit Lithium bilden und deren Standardelektrodenpotenzial ähnlich dem von metallischem Lithium ist [7].

3 Lithiumionenakkumulatoren

Tabelle 2: Wichtige Größen verschiedener Anodenaktivmaterialien [7].

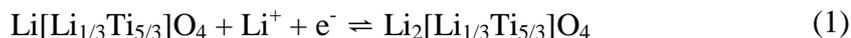
Material	lithiierte Phase	entnehmbare spezifische Ladung / $\text{A}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$	entnehmbare volumetrische Ladung / $\text{A}\cdot\text{h}\cdot\text{L}^{-1}$	Volumenänderung / %
Al	Li_9Al_4	2235	6035	238
Si	$\text{Li}_{21}\text{Si}_5$	4010	9340	297
Sn	$\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$	959	7000	257
Bi	Li_3Bi	385	3773	115

Wie aus Tabelle 2 zu entnehmen ist, kann durch den Einsatz von legierungsbildenden Metallen und Halbmetallen eine im Vergleich zu Graphit hohe bis sehr hohe entnehmbare Ladung erreicht werden. Das größte Problem dieser Materialien liegt in ihrer hohen Volumenänderung beim Ein- und Auslagern des Lithiums. Durch den hohen mechanischen Stress sinkt die Lebensdauer des Akkumulators erheblich. Ansätze die Volumenkontraktion einzudämmen sind der Einsatz von Nanopartikeln oder der Einsatz von stark porösen Materialien.

3.1.4 Übergangsmetalloxide

Bei anorganischen Salzen, die sich prinzipiell als Anodenmaterial für Li-Ion-Akkus eignen, spielen Übergangsmetallnitride und -phosphide eine eher untergeordnete Rolle. Im Blickpunkt der Forschung stehen vor allem Übergangsmetalloxide. Es wird zwischen zwei Arten von Übergangsmetalloxiden unterschieden. Zum einen solche Materialien, die Lithium elementar einlagern und solchen, die mit den Lithiumkationen reagieren und mit diesen Lithiumoxid bilden, während das Übergangsmetall reduziert wird.

Zur ersten Gruppe gehört der als „zero-strain“-Material sehr populäre Lithiumtitanspinell ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), welcher nach der Reaktionsgleichung



Lithium reversibel einlagern kann [15]. Die Bezeichnung „zero-strain“-Material bezieht sich auf die vernachlässigbar kleine Volumenänderung bei der Ein- und Auslagerung von Lithium.

Die größten Nachteile der Übergangsmetalloxide sind die schlechte elektrische Leitfähigkeit und die niedrigen erreichbaren spezifischen Ladungen (etwa $150 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ für $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [7]).

3.2 Kathode

Um eine möglichst hohe Spannung zu erreichen, sollte die Potenzialdifferenz zwischen Anode und Kathode möglichst groß sein, aber die Zersetzungsspannung des Elektrolyten nicht überschreiten (siehe Abschnitt 3.5).

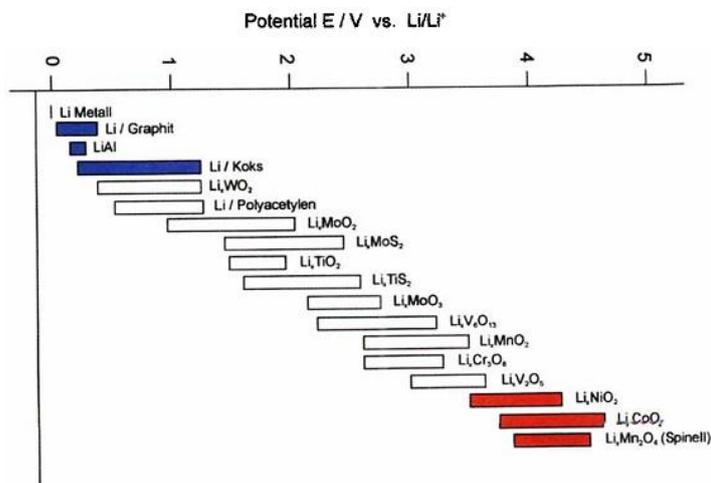


Abbildung 8: Potenzial diverser Elektrodenmaterialien gegen Li/Li^+ [8].

In Abbildung 8 ist zu erkennen, dass sich zum Erreichen einer hohen Spannung vor allem lithiierte Übergangsmetalloxide als Kathodenmaterial eignen, da diese eine sehr hohe Spannung gegen Li/Li^+ aufweisen.

Kathodenmaterialien für Lithiumionenakkumulatoren werden in drei Gruppen eingeteilt. Die dreidimensionalen Lithiumionenleiter vermögen Lithiumionen in jede Raumrichtung zu leiten, in zweidimensionalen Lithiumionenleitern ist die Leitung der Lithiumionen nur innerhalb von Ebenen möglich und in eindimensionalen Leitern nur in Kanälen. Abbildung 9 zeigt schematisch die unterschiedlichen Kathodenmaterialien.

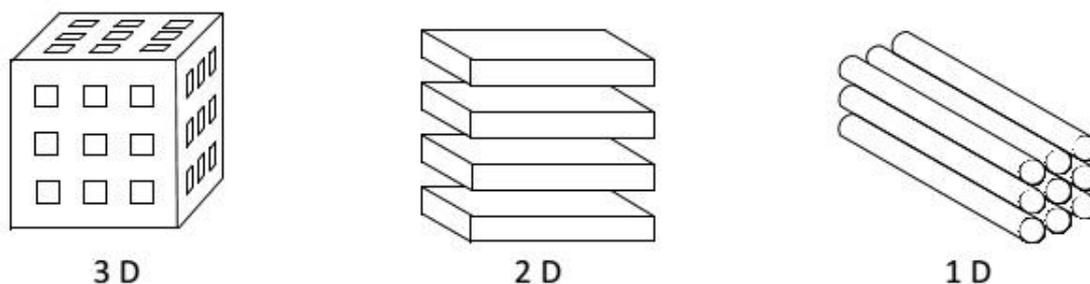


Abbildung 9: Schematische Darstellung von dreidimensionalen, zweidimensionalen und eindimensionalen Lithiumionenleitern. Nach [16].

3.2.1 Dreidimensionale Lithiumionenleiter

Ein typisches Beispiel für einen dreidimensionalen Lithiumionenleiter stellen die Spinelle dar. Bereits 1984 schlug MICHAEL M. THACKERAY den Lithiummangan-Spinell (LiMn_2O_4 , LMO-Spinell) als geeignetes Kathodenmaterial vor [17]. Die Vorteile des LMO-Spinells sind der geringe Preis und die geringe Umweltschädlichkeit. Der Nachteil, der im Wesentlichen dafür verantwortlich ist, dass der LMO-Spinell bis heute keinen Einsatz in kommerziellen Lithiumionenakkumulatoren findet, ist die geringe Zyklenstabilität.

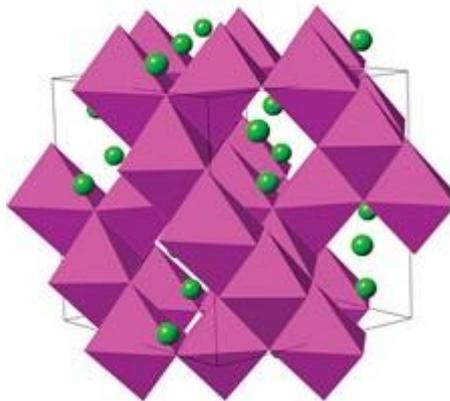


Abbildung 10: Kristallstruktur des Lithiummangan-Spinells mit MnO_6 -Oktaedern in violett und Li^+ -Ionen in grün [18].

Die Spinellstruktur leitet sich vom Mineral Spinell (MgAl_2O_4) ab. Aus Abbildung 10 ist ersichtlich, dass die Sauerstoffionen eine kubisch dichteste Kugelpackung bilden, die Manganionen die Hälfte der Oktaederlücken und die Lithiumionen ein Achtel aller Tetraederlücken besetzen. Das Spinellgitter ist relativ starr und lässt somit nur wenig Raum für den Lithiumtransport. Dadurch ergibt sich eine geringe Lithiumdiffusivität [19].

Bei der Delithierung wandelt sich das LiMn_2O_4 in λ -Mangandioxid ($\lambda\text{-MnO}_2$) um. Während bei LiMn_2O_4 bei erhöhten Temperaturen lediglich eine reversibler Platztausch der Kationen erfolgt [20], ist $\lambda\text{-MnO}_2$ thermisch instabil und wandelt sich ab einer Temperatur von 190 °C zu $\varepsilon\text{-MnO}_2$ um, welches elektrochemisch inert ist. Ab 300 °C reagiert $\varepsilon\text{-MnO}_2$ unter Sauerstofffreisetzung zu Trimangantetraoxid (Mn_3O_4). Der wesentliche Grund für die geringe Zyklenstabilität ist jedoch die Reaktion des LMO-Spinells mit dem Elektrolyten, bei der Mn^{3+} -Ionen zu Mn^{2+} - und Mn^{4+} -Ionen disproportionieren. Die Mn^{2+} -Ionen sind in den gängigen Elektrolytlösungen löslich und werden so zur Anode transportiert, wo sie zu metallischem Mangan reduziert werden und sich auf der Anode abscheiden können. Desweiteren kommt es an der Kathode zur Bildung von $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$, welches sich zu Dilithiummangantrioxid (Li_2MnO_3) und Mangan(II)-oxid (MnO) zersetzt.

3.2.2 Zweidimensionale Lithiumionenleiter

Zweidimensionale Lithiumionenleiter spielen in Lithiumionenakkumulatoren eine wichtige Rolle. Das in den ersten Li-Ion-Akkus verwendete Kathodenmaterial war die Schichtverbindung Titandisulfid (TiS_2), welche Lithiumionen interkalieren kann.

In heute kommerziell erhältlichen Lithiumionenakkumulatoren wird meist Lithiumcobaltoxid (LiCoO_2 , LCO) als Kathodenmaterial verwendet. LCO kristallisiert in der $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Struktur. Die Sauerstoffionen bilden eine hexagonal dichteste Kugelpackung und die Schichten von Oktaederlücken sind abwechselnd mit Cobaltionen und Lithiumionen besetzt [7,21]. Die Struktur ist bei teilweiser Delithiierung nicht mehr stabil. Oberhalb von $250\text{ }^\circ\text{C}$ kommt es zu Sauerstofffreisetzung unter Bildung von Co_3O_4 [22]. Auch bei für den Betrieb eines Lithiumionenakkumulators üblichen Bedingungen kommt es zu strukturellen Umwandlungen, was einen Verlust von entnehmbarer Ladung bei wiederholtem Zyklisieren zur Folge hat. Ein weiterer Grund für Materialverschleiß ist die mechanische Beanspruchung bei der Lithiuminterkalation und -deinterkalation, welchem jedoch durch geeignete Oberflächenmodifizierung entgegengewirkt werden kann [23–25].

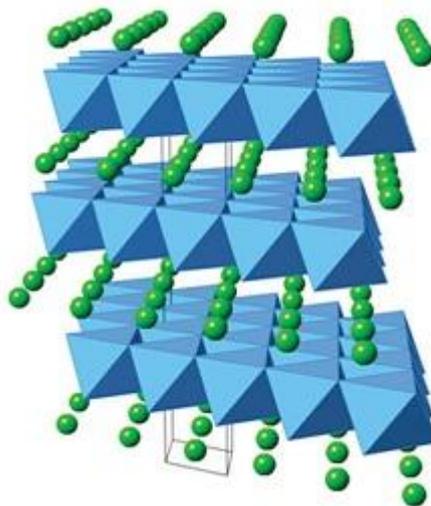


Abbildung 11: Kristallstruktur des LCOs mit CoO_6 -Oktaedern in blau und Li^+ -Ionen in grün [18].

Das zu LCO strukturanaloge Lithiumnickeloxid (LiNiO_2 , LNO) weist eine ähnlich hohe Potenzialdifferenz gegenüber Li/Li^+ auf wie LCO. Problematisch ist jedoch,

dass die Nickelionen dazu neigen in die Schichten zu migrieren, die eigentlich durch Lithiumionen besetzt sind. Zudem bilden sich bei Überspannung Ni^{4+} -Ionen, die die Elektrolytzersetzung katalysieren, was zu Sicherheitsproblemen führt.

Eine weitere Schichtverbindung, die derzeit Gegenstand intensiver Forschungen ist, ist das Lithiumnickelmangancobaltoxid ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, NMC). Das NMC kristallisiert ebenfalls in der $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Struktur. Neben dem Ni:Mn:Co-Verhältnis von 1:1:1 existieren unzählige Mischphasen. Je nach Zusammensetzung verändern sich die Eigenschaften des Materials.

3.2.3 Eindimensionale Lithiumionenleiter

Ein populäres Beispiel für einen eindimensionalen Lithiumionenleiter ist das Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4 , LFP). Dieses Material kristallisiert in der Olivin-Struktur.

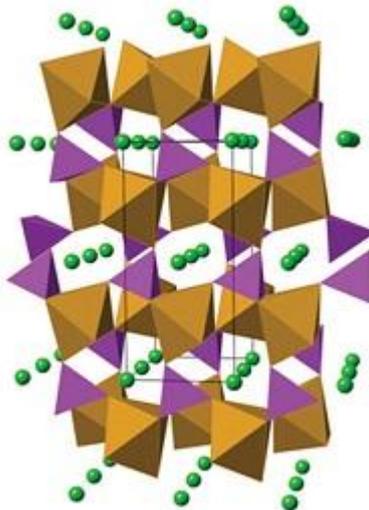


Abbildung 12: Kristallstruktur des LFPs mit FeO_6 -Oktaedern in **braun**, PO_4 -Tetraedern in **lila** und Li^+ -Ionen in **grün** [18].

Wie in Abbildung 12 zu erkennen ist, liegt in der Olivinstruktur eine hexagonal dichteste Kugelpackung von Sauerstoff vor, in der Phosphor die Tetraederlücken und Eisenionen die Oktaederlücken besetzen. Durch die so entstehenden Kanäle können Lithiumionen transportiert werden.

Durch die hohe Affinität von Sauerstoff zu Phosphor und Eisen und eine daraus resultierende starke Bindung, ist das LFP thermisch stabiler als beispielsweise die Schichtverbindungen der lithiierten Übergangsmetalloxide. So wird beim Lithiumeisenphosphat bis zu Temperaturen von 400 °C keine Sauerstofffreisetzung, sondern lediglich eine Phasenumwandlung beobachtet [26,27]. Dieser Umstand macht LFP zu einem im Vergleich zu LCO sichereren Material. Aufgrund der Eindimensionalität der Lithiumionenleitung wird allerdings eine hohe Reinheit und eine geringe Anzahl struktureller Defekte benötigt damit LFP nahe an seine maximale Ladungsmenge gelangen kann.

3.3 Leitzusatz und Binder

Sowohl bei der Präparation der Anode, als auch bei der Präparation der Kathode werden den Aktivmaterialien Leitfähigkeitsadditive und Binder zugesetzt.

Als Leitfähigkeitsadditive werden in der Regel Graphite, Ruße oder Carbon Nanotubes (CNTs) verwendet. Durch die Beimengung dieser gut elektrisch leitfähigen Materialien kann zum einen die Kontaktierung der Aktivmaterialpartikel verbessert werden, zum anderen kann so die elektrische Leitfähigkeit des ansonsten schlecht elektronenleitenden Kathodenmaterials verbessert werden.

Der Zusatz eines Bindemittels sorgt für eine gute Haftung der Aktivmaterial- und Leitzusatzpartikel untereinander sowie auf der Oberfläche des Stromsammlers. Es wird zwischen wässrigen und nichtwässrigen Bindern unterschieden. Von nichtwässrigen Bindern wird gesprochen, wenn der Binder nur in einem organischen Lösemittel gut dispergierbar ist, wässrige Binder hingegen sind in Wasser gut dispergierbar. Nichtwässrige Binder waren die ersten, die in Lithiumionenakkumulatoren eingesetzt wurden. Der am häufigsten verwendete Binder ist das Polyvinylidenfluorid ((C₂H₂F₂)_n, PVDF), welches besonders gut in N-Methyl-2-pyrrolidon (C₅H₉NO, NMP) dispergierbar ist. Die Verarbeitung von PVDF mit NMP birgt einige Probleme, da NMP toxisch ist, PVDF bei erhöhten Temperaturen mit dem üblicherweise verwendeten Elektrolyten zu giftigen

Fluorverbindungen reagieren kann und beide Stoffe kostenintensiv sind [28]. Die Strukturformel von PVDF ist in Abbildung 13 gezeigt.

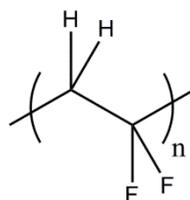


Abbildung 13: Strukturformel von PVDF.

Eine Alternative zu PVDF und NMP sind wässrige Binder. Als Beispiele können hier Natriumcarboxymethylcellulose (Na-CMC), Styrol-Butadien-Kautschuk ((C₁₃H₁₆)_n, SBR) und Polyacrylsäure ((C₃H₄O₂)_n, PAA) genannt werden. Die Strukturformeln dieser Verbindungen sind in Abbildung 14 gezeigt.

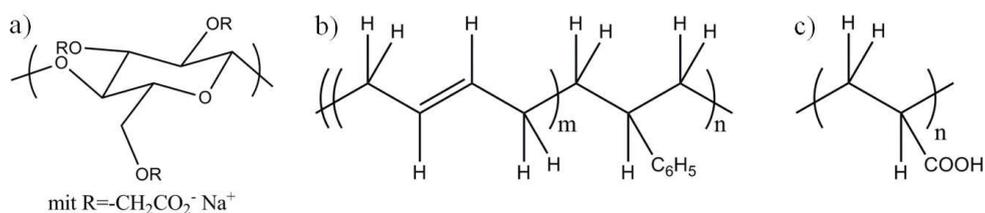


Abbildung 14: Strukturformeln von a) Na-CMC, b) SBR und c) PAA.

3.4 Stromsammler

Anodenseitig besteht der Stromsammler aus einer Kupferfolie, kathodenseitig aus einer Aluminiumfolie.

Damit sich ein Material als Stromsammler für Lithiumionenakkumulatoren eignet, muss es eine gute elektrische Leitfähigkeit sowie ein geringes Gewicht aufweisen und chemisch beständig gegenüber der Elektrolytlösung sein. Für die kommerzielle Nutzung ist auch ein geringer Preis entscheidend.

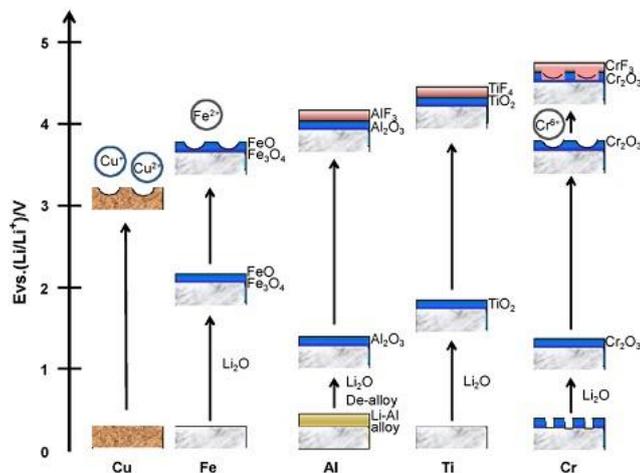


Abbildung 15: Schematische Darstellung des Passivierungsverhaltens einiger Metalle in einer wasserfreien, LiPF_6 enthaltenden Alkylcarbonatlösung [29].

Tabelle 3: Elektrische Leitfähigkeit verschiedener Metalle [30].

Metall	Elektrische Leitfähigkeit / $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$
Ag	$62,9 \cdot 10^6$
Cu	$59,8 \cdot 10^6$
Al	$37,7 \cdot 10^6$
Fe	$10,3 \cdot 10^6$
Cr	$7,8 \cdot 10^6$
Ti	$2,4 \cdot 10^6$

In Abbildung 15 ist das Passivierungsverhalten verschiedener, prinzipiell als Stromsammler geeigneter Metalle schematisch dargestellt, in Tabelle 3 die Werte der elektrischen Leitfähigkeit dieser Metalle.

Kupfer bildet bei geringen Potenzialen gegen Li/Li^+ keine Legierung mit Lithium. Silber zeigt das gleiche Verhalten und weist eine höhere Leitfähigkeit auf, ist jedoch zu teuer für eine kommerzielle Anwendung. Die Leitfähigkeit von Kupfer ist nur etwas geringer, als die des Silbers. Somit ist Kupfer ein gut geeignetes Stromsammlermaterial auf der Anodenseite.

Eisen bildet ebenfalls keine Legierungen mit Lithium, oxidiert jedoch bei 2,2 V. Bei über 3 V gehen Eisenionen in Lösung, was negative Folgen für die Elektrochemie der Zelle hat. Deswegen ist Eisen als Stromsammler nur bei Zellen mit geringer Spannung geeignet.

Aluminium bildet anodisch eine Lithiumlegierung, weswegen es nicht als Stromsammlermaterial auf der Anodenseite eingesetzt werden kann. Unter Einfluss von LiPF_6 reagiert die bei 1,5 V gebildete Aluminiumoxidschicht auf der Oberfläche des Aluminiums zu Aluminiumtrifluorid (AlF_3) und Aluminiumoxidfluoriden (AlOF und Al_2OF_4). Die so gebildete Schicht verhindert einen weiteren Angriff von weiteren Fluoridionen und bildet so eine effektive Schutzschicht. Somit eignet sich Aluminium gut als Stromsammler für die Kathodenseite.

Titan verhält sich dem Aluminium ähnlich, bildet jedoch keine Legierungen mit Lithium, was es zu einem geeigneten Material für Anwendung sowohl auf der Kathodenseite, als auch auf der Anodenseite machen würde. Allerdings weist Titan eine deutlich geringere Leitfähigkeit als Kupfer oder Aluminium auf, wodurch diese Materialien üblicherweise vorgezogen werden.

Chrom zeigt ein ähnliches Verhalten wie Titan, bei einem Potenzial von 4,7 V gehen jedoch Cr^{6+} -Spezies in Lösung, was einen Einsatz in Lithiumionenakkumulatoren ausschließt [29].

3.5 Elektrolyt

Die Aufgabe des Elektrolyten in einem Lithiumionenakkumulator ist es, die Lithiumionen zwischen Anode und Kathode zu transportieren.

In Lithiumionenakkumulatoren können mehrere verschiedene Arten von Elektrolyten zum Einsatz kommen. Neben den am häufigsten verwendeten Elektrolytlösungen stellen Festkörperelektrolyte und ionische Flüssigkeiten sinnvolle Alternativen dar.

Momentan werden Elektrolytlösungen am häufigsten verwendet. Dabei handelt es sich um ein Lithiumsalz mit einem im Verhältnis zum Li^+ -Ion großen Anion, wie

Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) oder Lithiumperchlorat (LiClO_4), in einem organischen Lösemittel. Als Lösemittel werden hier vor allem die Kohlensäureester Propylencarbonat (PC), Ethylencarbonat (EC), Diethylcarbonat (DEC), Dimethylcarbonat (DMC) und Ethylmethylcarbonat (EMC) verwendet, welche in Abbildung 16 dargestellt sind.

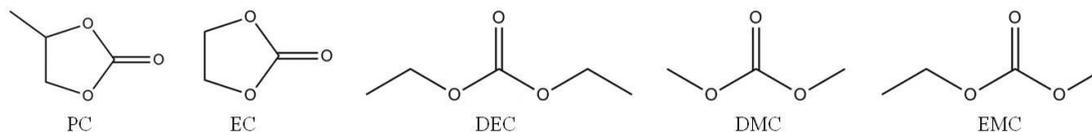


Abbildung 16: Verschiedene in Lithiumionenakkumulatoren einsetzbare Lösemittel.

Wasser ist als Lösemittel ungeeignet, da es sich bereits ab einer Spannung von 1,23 V zersetzt. Die in Li-Ion-Akkus verwendeten organischen Lösemittel weisen hingegen einen Stabilitätsbereich von etwa 1,0 V - 4,7 V gegen Li/Li^+ auf [31]. Der Nachteil organischer Lösemittel liegt an dem häufig sehr geringen Flammpunkt und den damit einhergehenden Sicherheitsrisiken (vgl. hierzu auch Abschnitt 3.1.1). Ein weiteres Problem geht mit der Verwendung von LiPF_6 einher. Da schon geringe Spuren an Wasser ausreichen um mit Phosphor(V)-fluorid (PF_5), welches nach der Reaktionsgleichung



gebildet werden kann, nach der Reaktionsgleichung



zu Fluorwasserstoff (HF) zu reagieren, muss sichergestellt werden, dass der Akkumulator unter völligem Wasserausschluss hergestellt wird und auch bei der Benutzung keine Spuren von Wasser eindringen können. Außerdem gibt es die Möglichkeit Additive zur Elektrolytlösung zuzusetzen, die eine Zersetzung des LiPF_6 und somit alle Folgereaktionen verhindern [32].

Wie bereits erwähnt, stellen ionische Flüssigkeiten eine Alternative zu einer Elektrolytlösung dar. Ionische Flüssigkeiten sind mit einem Stabilitätsfenster von 1,1 V - 5,3 V gegen Li/Li^+ ähnlich stabil gegenüber Oxidation und Reduktion wie die üblicherweise verwendeten organischen Lösemittel. Während sich bei organischen Lösemitteln in den ersten Lade-/Entladezyklen des Akkumulators jedoch eine Schutzschicht um die Anode bildet, welche den Elektrolyten vor weiterer Reduktion schützt (siehe Abschnitt 3.7), fehlt der Aufbau einer Schutzschicht bei der Verwendung von ionischen Flüssigkeiten. Um ionische Flüssigkeiten dennoch als Elektrolyt nutzen zu können, müssen Additive zugesetzt werden um eine Schutzschicht ausbilden zu können. Da viele ionische Flüssigkeiten jedoch eine relativ hohe Viskosität haben, ist der Transport der Lithiumionen oft langsamer als in organischen Lösemitteln [33].

Eine weitere Alternative ist die Verwendung von Festkörperelektrolyten, welche aufgrund ihres Aggregatzustandes nicht auslaufen können, nicht brennbar und über einen weiten Spannungsbereich stabil sind. Allerdings ist der Lithiumionentransport im Festkörper um einige Größenordnungen langsamer als in Flüssigkeiten [31].

3.6 Separator

Um eine räumliche Trennung von Anode und Kathode zu gewährleisten, wird ein Separator benötigt, sofern kein Festkörperelektrolyt verwendet wird. Separatoren bestehen zumeist aus organischen Polymeren, meist Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP), seltener auch Polyethylenterephthalat (PET) oder Polyvinylidenfluorid (PVDF). Auch Kombinationen aus mehreren Polymeren und Kompositmaterialien aus Keramiken und Polymeren sind im Einsatz [34]. Wichtige Eigenschaften für einen Separator sind

- eine gute Permeabilität für solvatisierte Lithiumionen,
- eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit,
- mechanische Stabilität,
- chemische Stabilität gegenüber dem Elektrolyten,

- Undurchlässigkeit gegenüber Zersetzungsprodukten der Elektroden,
- gute Benetzbarkeit mit Elektrolytlösung [35].

3.7 Solid Electrolyte Interphase (SEI)

Wie bereits beschrieben, sind organische Lösemittel nur in einem bestimmten Spannungsbereich stabil, wird dessen Minimalwert unterschritten tritt an der Grenzschicht zwischen Anode und Elektrolytlösung eine Reduktion ein, infolgeder sich auf der Anode eine Schicht verschiedener Reaktionsprodukte von Elektrode, Leitsalz und Lösemittel ausbildet. Diese Schicht wird als *Solid Electrolyte Interphase* (SEI) bezeichnet.

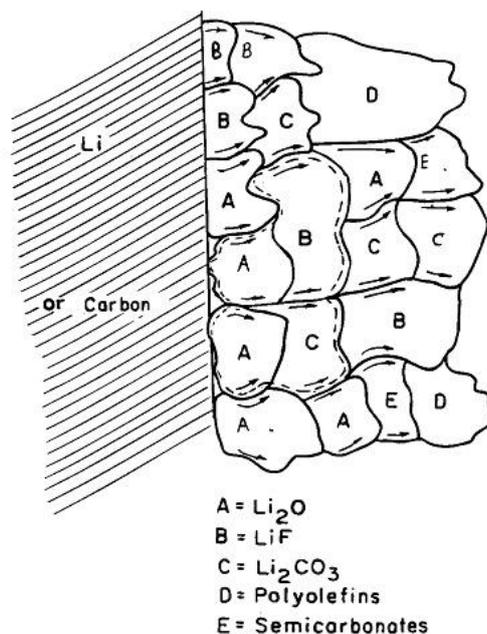


Abbildung 17: Schematische Darstellung der SEI [36].

Abbildung 17 zeigt eine schematische Darstellung des Aufbaus der SEI. Der genaue Aufbau der SEI ist abhängig von dem Elektrodenmaterial, der Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode und der verwendeten Elektrolytlösung. Die Wirkungsweise der SEI, sowie ihr Verhalten im Laufe der Lade- und Entladezyklen eines Lithiumionenakkumulators sind nicht bis ins Detail bekannt.

Der negative Effekt der SEI ist der irreversible Ladungsverlust in den ersten Zyklen durch das Binden von Lithiumionen, die fortan nicht mehr für elektrochemische Prozesse zur Verfügung stehen.

Die positiven Effekte sind zum einen die Passivierung der Anode, welche weitere Reaktionen an der Anodenoberfläche verhindert, zum anderen die Undurchlässigkeit für Lösemittelmoleküle bei gleichzeitiger Durchlässigkeit für Lithiumionen. So kann eine Einlagerung der Lösemittelmoleküle in das Anodenmaterial verhindert werden. Folgen einer Lösemiteleinlagerung wären eine größere Aufweitung des Wirtsgitters und damit verbunden höherer mechanischer Stress, der zu einer beschleunigten Degradierung des Anodenmaterials und somit zu einer verringerten Lebensdauer des Akkumulators führen würde [37].

Ein ähnlicher Effekt existiert auch bei Kathodenmaterialien. Die sich hier ausbildende Schicht wird als *Solid Permeable Interface* (SPI) bezeichnet [38].

4 Oberflächenmodifizierung

Die Eigenschaften eines Materials hängen stark von der Oberflächenbeschaffenheit ab. Aus diesem Grund kann es sinnvoll sein, eine Oberfläche zu modifizieren, um gezielt die Eigenschaften des Materials zu beeinflussen. Unmittelbar lassen sich zum Beispiel die Polarität [39] und die spezifische Oberfläche [40] beeinflussen, woraus dann mittelbar zum Beispiel eine verbesserte Löslichkeit in bestimmten Lösemitteln, eine verbesserte Haftung an anderen Materialien oder eine verbesserte Adsorption von Stoffen am modifizierten Material entsteht.

Oberflächen lassen sich auf zwei verschiedene Arten modifizieren. Zum einen gibt es die Möglichkeit, funktionelle Gruppen auf der Oberfläche chemisch anzubinden, zum anderen kann die Oberfläche beispielsweise durch Bedampfen modifiziert werden, wobei die funktionellen Gruppen an der Oberfläche physisorbiert vorliegen.

4.1 Oberflächenmodifizierung mit chemischer Anbindung

Zur Absättigung von Valenzen befinden sich bei vielen Materialien OH-Gruppen an der Oberfläche. Diese OH-Gruppen lassen sich mit Siliciumtetrachlorid (SiCl_4) umsetzen um reaktive SiCl_x -Gruppen zu generieren (Abbildung 18).

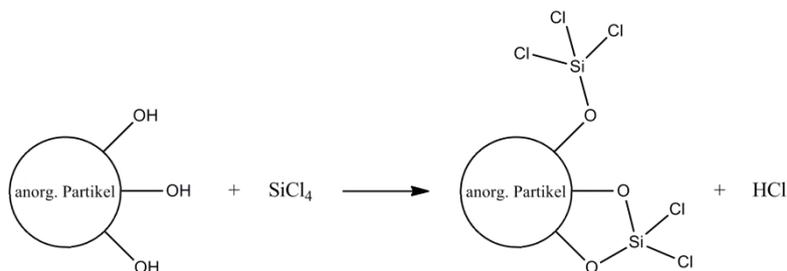


Abbildung 18: Schematische Darstellung der Oberflächenmodifizierung mit SiCl_4 .

Durch die Umsetzung mit SiCl_4 lassen sich so zum einen reaktivere Gruppen auf die Materialoberfläche aufbringen, zum anderen lässt sich die Anzahl der reaktiven Gruppen erhöhen.

Die sehr reaktiven SiCl_x -Gruppen lassen sich in einem weiteren Reaktionsschritt mit diversen Nucleophilen umsetzen (Abbildung 19).

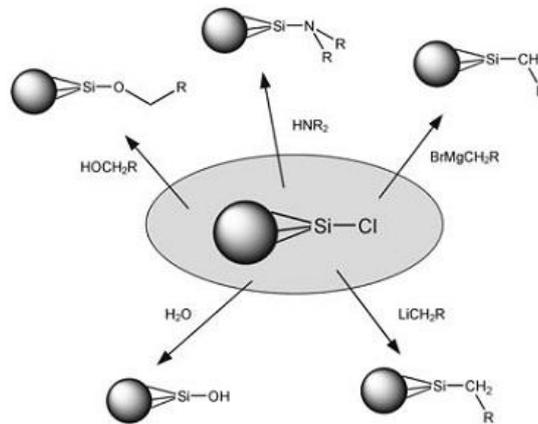


Abbildung 19: Auswahl möglicher Nucleophile zur Reaktion mit SiCl_4 -modifizierten Partikeln [41,42].

Die einfachste Möglichkeit zur weiteren Umsetzung stellt die Hydrolyse der SiCl_x -Gruppen dar. Die so entstandenen Si(OH)_x -Gruppen können in einem weiteren Reaktionsschritt wieder mit Siliciumtetrachlorid umgesetzt werden (Abbildung 20).

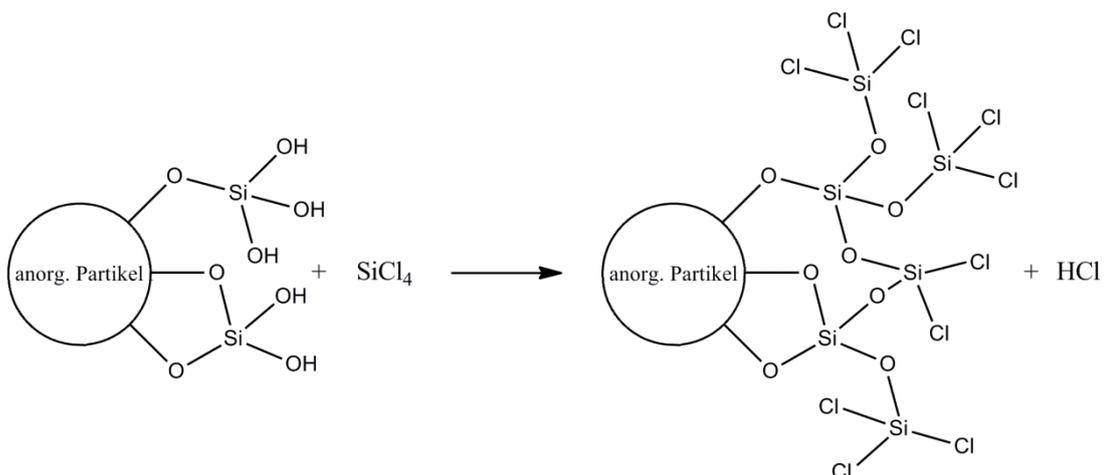


Abbildung 20: Schematische Darstellung einer erneuten Umsetzung eines bereits funktionalisierten und hydrolysierten Partikels mit SiCl_4 .

Durch mehrmaliges Wiederholen der Umsetzung mit SiCl_4 mit anschließender Hydrolyse, lässt sich die Anzahl der reaktiven Gruppen auf der Materialoberfläche vervielfachen.

Wie in Abbildung 19 gezeigt, ist die Hydrolyse nicht die einzige Möglichkeit, die reaktiven SiCl_x -Gruppen umzusetzen. Durch Organofunktionalisierung lassen sich eine Vielzahl von funktionellen Gruppen an der Oberfläche des zu funktionalisierenden Materials aufbringen. Durch diese Fülle an Möglichkeiten können einige Eigenschaften gezielt eingestellt werden.

4.2 Oberflächenmodifizierung mit physikalischer Anbindung

Eine Oberflächenmodifizierung mit physikalischer Anbindung kann durch verschiedene Beschichtungsverfahren realisiert werden. Neben diversen Verfahren der Beschichtung aus Lösungen (*chemical solution deposition*, CSD), unter die Verfahren wie Spin-, Dip- und Spraycoating fallen, existiert auch die Möglichkeit zur Beschichtung aus der Gasphase (*chemical vapor deposition*, CVD).

Das CVD-Verfahren geht auf den russischen Erfinder ALEXANDER NIKOLAJEWITSCH LODYGIN zurück, der im Jahr 1897 ein Patent zur Verbesserung von Glühlampen erteilt bekam, in dem er die Abscheidung diverser Metalle aus der Gasphase beschrieb [43].

Allgemein ist das CVD-Verfahren ein Verfahren, mit dem Feststoffe meist auf einem Substrat, abgeschieden werden, die sich in einer Gasphasenreaktion gebildet haben. Diese Gasphasenreaktion kann durch, eine Temperaturerhöhung, Energie in Form von Lichtwellen oder ein Plasma induziert werden. Das CVD-Verfahren zeichnet sich vor allem dadurch aus, dass prinzipiell alle verdampfenden Substanzen als Edukte zur Verfügung stehen, die Parameter des Produkts (z. B. Kristallstruktur, Schichtdicke, Oberflächenstruktur) gut über die Prozessparameter eingestellt werden können und das Produkt in einer Reinheit abgeschieden wird, die keiner weiteren Aufarbeitung bedarf [44].

Es ist bekannt, dass sich viele Metallformiate, -acetate, und -oxalate schon bei Temperaturen unter 500 °C zersetzen [45]. Einige dieser Salze sublimieren zunächst und zersetzen sich in der Gasphase. Ein Beispiel hierfür ist das Kupferformiat ($\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$).

Auf diese Weise lassen sich Metalle aus der Gasphase auf ein Substrat abscheiden um oberflächenmodifizierte Partikel zu generieren.

5 Verwendete Analysemethoden

5.1 Röntgendiffraktometrie

Bereits 1912 entdeckte der deutsche Physiker MAX VON LAUE, dass für Röntgenstrahlen alle Kristalle ein dreidimensionales Gitter darstellen. Die späteren Träger des Nobelpreises für Physik WILLIAM HENRY BRAGG und WILLIAM LAWRENCE BRAGG entwickelten eine einfache Gleichung, die den Zusammenhang zwischen einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge λ der eingestrahnten Röntgenwelle, dem Netzebenenabstand d des Kristalls und dem Beugungswinkel Θ angibt [46]:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \Theta \quad (4)$$

Diese Gleichung bildet die Grundlage für die Röntgenbeugung. Abbildung 21 zeigt eine vereinfachte Darstellung verschiedener Netzebenen eines Kristalls, auf den Röntgenstrahlung trifft.

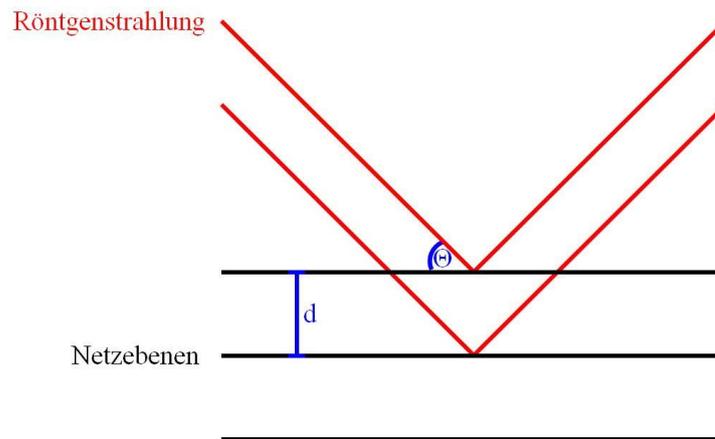


Abbildung 21: Schematische Darstellung von einfallender Röntgenstrahlung auf die Netzebenen eines Kristalls [47].

Wenn Röntgenstrahlen im Winkel entsprechend der Bragg-Gleichung eingestrahlt werden, so tritt konstruktive Interferenz auf und die Strahlung wird reflektiert. Sollte die Bragg-Gleichung nicht erfüllt sein, tritt destruktive Interferenz auf und es kann keine ausgehende Röntgenwelle detektiert werden [47].

Die Messung von Proben kann durch unterschiedliche Verfahren erfolgen. Beim Drehkristallverfahren (Abbildung 22a) wird ein Einkristall mit monochromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt. Durch Drehen des Kristalls wird die Bragg-Gleichung für die verschiedenen Netzebenen erfüllt. Beim Debye-Scherrer-Verfahren (Pulververfahren, Abbildung 22b) wird eine polykristalline Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt. Da in polykristallinen Proben viele verschiedene Kristallite ohne Vorzugsrichtung vorliegen, wird auch mit dieser Methode die Bragg-Gleichung für verschiedene Netzebenen erfüllt. Beim Laue-Verfahren (Abbildung 22c) wird ein Einkristall mit polychromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt. Die Erfüllung der Bragg-Gleichung beruht hier auf den verschiedenen eingestrahnten Wellenlängen.

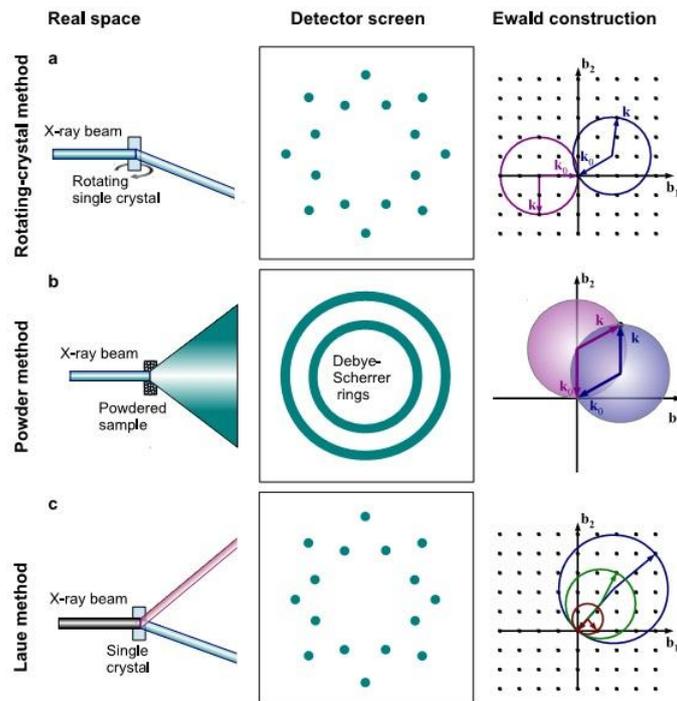


Abbildung 22: Schematische Darstellung der drei Beugungsverfahren [48].

Die erhaltenen Messergebnisse sind charakteristisch für den jeweiligen Kristall, so dass ein Vergleich zwischen einem Röntgendiffraktogramm einer unbekannt Substanz und bekannten Röntgendiffraktogrammen Aufschluss über die Zusammensetzung der Probe geben kann.

5.2 Kohlenstoff-Analyse

Bei der Kohlenstoffanalyse wird eine eingewogene Probensubstanz bei geeigneten Temperaturen unter Sauerstoff, Luft oder einem luftähnlichen Gasgemisch erhitzt. Der in der Probe enthaltene Kohlenstoff wird dabei zu Kohlenstoffdioxid (CO_2) umgesetzt. Über eine Trocknungsvorrichtung gelangt das CO_2 zu einer Infrarotmesszelle. Die Signalintensität ist proportional zur Konzentration an CO_2 , so dass quantitativ auf den Massenanteil an Kohlenstoff geschlossen werden kann. Durch die Messung des unmodifizierten Materials als Standard, kann aus der Differenz der Kohlenstoffgehalte zwischen modifiziertem und unmodifiziertem Graphit der Anteil der Funktionalisierung an der Gesamtmasse des modifizierten Graphits bestimmt werden.

5.3 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektrometrie

Das Rasterelektronenmikroskop (REM) wurde 1939 vom deutschen Physiker MANFRED VON ARDENNE patentiert [49]. Bis dahin war zwar bekannt, dass sich ein Elektronenstrahl durch Magnetfelder so beeinflussen lässt wie ein Lichtstrahl durch optische Linsen und es gab bereits Arbeiten zur Elektronenmikroskopie [50,51], ein gezieltes Abtasten der Probe war jedoch noch nicht möglich. Eine Darstellung des Strahlengangs im Elektronenmikroskop ist in Abbildung 23 gezeigt.

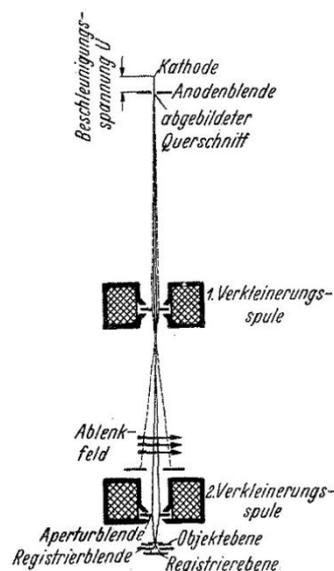


Abbildung 23: Darstellung des Elektronengangs im Rasterelektronenmikroskop [52].

VON ARDENNE modifizierte die zweite Verkleinerungsspule so, dass der Elektronenstrahl bewegt werden konnte, was ein Abtasten der Probe ermöglichte.

Wenn der Elektronenstrahl (Primärelektronen) auf die Probenoberfläche trifft, kann er mit der Probe auf verschiedene Arten wechselwirken. Eine Möglichkeit ist die Rückstreuung der Primärelektronen. Da schwere Elemente für eine stärkere Rückstreuung sorgen als leichte Elemente, erscheinen sie auf dem nach der Detektion erhaltenen Bild heller. Diese Methode bietet eine gute Möglichkeit Inhomogenitäten auf der Probenoberfläche zu beobachten. Eine weitere Möglichkeit der Interaktion ist das Herausschlagen von Sekundärelektronen. Da nur die

Sekundärelektronen aus den oberen Schichten der Probe diese verlassen und detektiert werden können, kann diese Methode nur einen Aufschluss über die Oberflächentopografie der Probe geben. Die Messung der Sekundärelektronen hat jedoch den Vorteil einer sehr hohen Auflösung. Eine dritte Möglichkeit der Interaktion des Elektronenstrahls mit der Probe ist das Herausschlagen von Kernnahen Elektronen in der Probe. Wenn ein Elektron eines niedrigen Energieniveaus aus einem Atom oder Ion herausgeschlagen wird, wird dieses Niveau umgehend von einem Elektron mit höherer Energie besetzt. Die Energiedifferenz wird entweder in Form von Röntgenstrahlung frei oder wird auf ein anderes Elektron übertragen, welches das Atom, bzw. Ion als Auger-Elektron verlässt.

Die emittierte Röntgenstrahlung ist für jedes Element charakteristisch und kann detektiert werden. Diese Art der Spektroskopie wird als energiedispersive Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) bezeichnet und dient der zerstörungsfreien Analyse der Zusammensetzung der Probe [53].

5.4 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie ist ein Verfahren zur Untersuchung von Elektronentransferprozessen. Bei dieser Messmethode wird an eine Arbeitselektrode ein sich mit der Zeit änderndes Potenzial $E(t)$ von einem Anfangspotenzial E_i bis zu einem Umkehrpotenzial E_λ angelegt. Nach Erreichen des Umkehrpotenzials, wird das entsprechende negative Potenzial angelegt, bis wieder das Anfangspotenzial erreicht wird. Die Geschwindigkeit mit der das Potenzial erhöht, bzw. verringert wird, wird Vorschubgeschwindigkeit genannt und in $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ angegeben. Als Resultat aus der angelegten Spannung fließt ein Strom, der gemessen werden kann. Da keine absoluten Elektrodenpotenziale gemessen werden können, muss das Potenzial der Arbeitselektrode immer auf eine Gegenelektrode bezogen werden. Im Fall von Messungen an Materialien für Lithiumionenakkumulatoren, handelt es sich hier meistens um eine Li/Li^+ -Elektrode. Da besonders bei hohen Strömen Überspannungseffekte an der Gegenelektrode auftreten können, wird eine dritte Elektrode, die Referenzelektrode, eingeführt. Wie in Abbildung 24 gezeigt, wird

zwischen Gegenelektrode und Arbeitselektrode ein Strom angelegt und gemessen und zwischen Referenzelektrode und Arbeitselektrode eine stromlose Messung der Spannung durchgeführt [54,55].

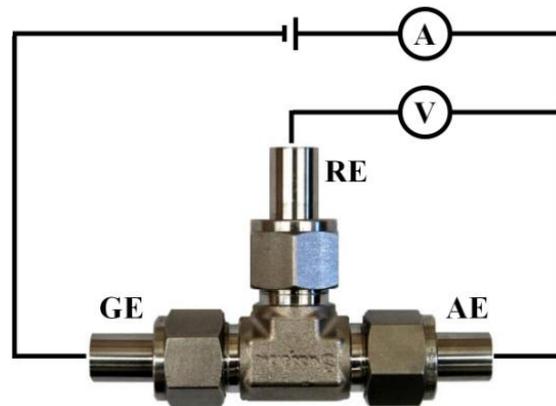


Abbildung 24: Schema eines Drei-Elektroden-Aufbaus zur Aufnahme eines Cyclovoltogramms mit RE=Referenzelektrode, GE=Gegenelektrode und AE=Arbeitselektrode.

5.5 Zyklisierungen

Zyklisierungen im Labormaßstab werden häufig in Halbzellen durchgeführt, die wie in Abschnitt 5.4 beschrieben aufgebaut sind. Während der Zyklisierung wird die Arbeitselektrode aus dem zu testenden Material beständig geladen und entladen. Ein Ladeschritt gefolgt von einem Entladeschritt wird als Zyklus bezeichnet. Es existieren verschiedene Ladeverfahren. Die einfachsten sind das Konstantstromverfahren (constant current, CC), bei dem mit einem konstanten Strom geladen wird und das Konstantspannungsverfahren (constant voltage, CV), bei dem mit einer konstanten Spannung geladen wird. Beim CC-Verfahren bleibt der Ladestrom immer gleich. Um eine Überladung zu vermeiden, muss der Ladevorgang daher bei einem bestimmten Potenzial abgebrochen werden. Beim CV-Verfahren sinkt der Ladestrom aufgrund der sinkenden Potentialdifferenz zwischen Zelle und Ladegerät. Der Ladevorgang wird also bei Erreichen von Potenzialgleichheit automatisch abgebrochen. Der Nachteil am CV-Verfahren besteht in dem anfänglich sehr hohen Ladestrom, welcher das Elektrodenmaterial beschädigen kann und somit die Lebensdauer der Zelle verringert. In der Praxis wird meist eine Kombination aus beiden Verfahren (constant current-constant voltage, CCCV) angewandt. Die Zelle

wird zunächst für eine definierte Zeit mit konstantem Strom geladen, was den anfänglichen Ladestrom im Vergleich zum CV-Verfahren begrenzt. Danach wird auf das Laden mit konstanter Spannung umgestellt, was die Überladung der Zelle verhindert [33,56]. Der Strom, der im Ladevorgang verwendet wird, wird in der Praxis häufig als C-Rate angegeben. Ein Ladestrom von 1 C ist dabei die Strommenge, die benötigt wird, um die Zelle in 1 h vollständig zu laden, $C/2$ ist die Strommenge, die benötigt wird, um die Zelle in 2 h vollständig zu laden und $2 C$ ist die Strommenge, die benötigt wird, um die Zelle in 0,5 h vollständig zu laden.

6 Durchführung der Experimente und Messungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde sowohl eine Oberflächenmodifizierung mit chemischer Anbindung als auch eine Oberflächenmodifizierung mit physikalischer Anbindung durchgeführt.

6.1 Oberflächenmodifizierung mit chemischer Anbindung

Im Rahmen einer anderen Arbeit [57] konnte gezeigt werden, dass mit SiO_x beschichtete Rußpartikel mit einer zusätzlichen Organofunktionalisierung positive Auswirkungen auf die Zyklenstabilität und die entnehmbare Ladung haben kann. In dieser Arbeit wurde versucht die Ergebnisse auf einen Graphit zu übertragen. Der erste Schritt besteht in dem Aufbringen einer SiO_x -Beschichtung (vgl. Kapitel 4.1).

Im ersten Reaktionsschritt wurden in einem Schlenkkolben mit Intensivkühler 10 g des Graphits in 50 mL Tetrahydrofuran (THF) durch Rühren suspendiert. Dann wurde eine bestimmte Menge Siliciumtetrachlorid (SiCl_4) hinzugegeben eine bestimmte Zeit gerührt (Tabelle 4). Im Anschluss wurde das Produkt abfiltriert und vier Mal mit je 40 mL THF gewaschen. Der ganze Prozess wurde unter Argonatmosphäre durchgeführt. Nach dem Waschen wurde das als Produkt erhaltene, schwarze Pulver bei vermindertem Druck 24 h getrocknet.

6 Durchführung der Experimente und Messungen

Tabelle 4: Parameter bei der Oberflächenmodifizierung mit chemischer Anbindung.

Probenbezeichnung	Volumen SiCl ₄ / mL	Reaktionszeit / h
STC1/1	1	1
STC1/2	1	2
STC1/3	1	3
STC1/4	1	4
STC1/5	1	5
STC1/6	1	6
STC1/24	1	24
STC10/1	10	1
STC10/2	10	2
STC10/3	10	3
STC10/4	10	4
STC10/5	10	5
STC10/6	10	6
STC10/24	10	24

Im zweiten Reaktionsschritt wurde das Produkt aus dem ersten Teil der Reaktion in 100 mL Pufferlösung (pH = 7) suspendiert. Die Suspension wurde 24 h gerührt und anschließend filtriert. Auch hier wurde der ganze Prozess unter Argonatmosphäre durchgeführt. Das als Produkt erhaltene, schwarze Pulver wurde 24 h unter vermindertem Druck getrocknet.

6.2 Oberflächenmodifizierung mit physikalischer Anbindung

Es ist literaturbekannt, dass eine Modifizierung der Graphitoberfläche mit Metallen oder Metalloxiden positive Effekte auf die Zyklenstabilität und entnehmbare Ladung des Graphits hat [58–61]. Für die beschriebenen Methoden zum Aufbringen dieser Modifizierungen werden jedoch gesundheitsschädliche Substanzen wie Kaliumdichromat ($K_2Cr_2O_7$) und Formaldehyd (HCHO), sowie teure Chemikalien, wie Palladiumchlorid ($PdCl_2$) eingesetzt. Vor allem im Hinblick auf eine mögliche industrielle Anwendung ist ein einfacher, kostengünstiger und ungefährlicher Prozess von Interesse. Deshalb wurde im Arbeitskreis eine andere Methode zum Aufbringen von Metallen und Metalloxiden entwickelt [62]. Diese Methode beruht auf der leichten Verdampfbarkeit sowie der leichten Zersetzbarkeit von Metallacetaten und –formiaten, welche literaturbekannt sind [63]. Die Oberflächenmodifizierung mit physikalischer Anbindung wurde nach dieser Methode durchgeführt.

Der verwendete Graphit (Substrat) und eine entsprechende Menge eines leicht zersetzbaren Metallsalzes (Precursor) wurden in einer Schüttelmühle bei einer Schüttelfrequenz von 20 Hz für 60 min vermengt. Das Gemisch wurde in ein Keramikschißchen überführt und unter Argonstrom in einem Röhrenofen in zwei Schritten erhitzt. Zunächst wurde das Gemisch auf eine Vorlauftemperatur T_V von etwa 100 °C erhitzt und für eine gewisse Zeit t_V dort belassen, um eventuell an der Oberfläche physisorbierte Verunreinigungen zu entfernen. Dann wurde die Reaktionsmischung für die Reaktionszeit t_R auf die eigentliche Reaktionstemperatur T_R erhitzt. Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 25 dargestellt.

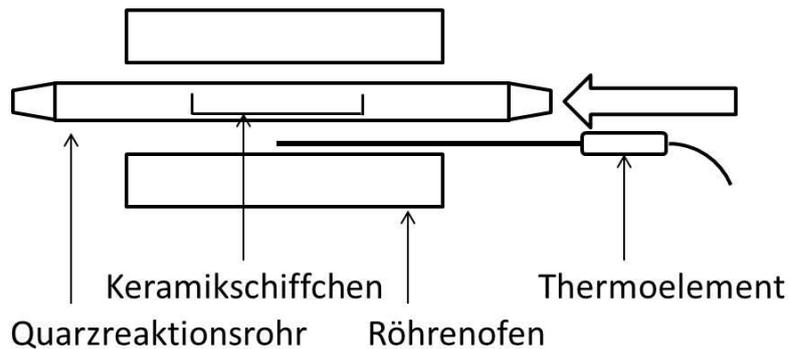


Abbildung 25: Experimenteller Aufbau [62].

Als Metallsalze wurden Silberacetat ($\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$), Chlorocarbonylgold ($\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}$), Bismutacetat ($\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$), Kupferformiat-Tetrahydrat ($\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$), Magnesiumformiat ($\text{Mg}(\text{HCOO})_2$), Nickelacetat-Tetrahydrat ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$), Antimonacetat ($\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$), Siliciumacetat ($\text{Si}(\text{CH}_3\text{COO})_4$), Zinnacetat ($\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) und Zinkacetat-Dihydrat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) verwendet. Variiert wurden der Precursoranteil der Eduktmischung und die Reaktionszeit. Als leicht zu zersetzendes Goldsalz wurde kein Goldacetat verwendet, da die Zersetzung von Goldacetat explosionsartig verläuft.

6.2.1 Modifizierung mit Kupfer(II)-formiat-Tetrahydrat

Bei der Modifizierung mit Kupferformiat-Tetrahydrat wurde eine Reaktionstemperatur von $T_R = 300 \text{ °C}$ gewählt.

Tabelle 5: Parameter bei der Verwendung von Kupferformiat-Tetrahydrat.

Probenbezeichnung	$m(\text{Substrat}) / \text{g}$	$m(\text{Precursor}) / \text{g}$	t_V / min	t_R / min
Cu1	5	0,51	60	175
Cu2	5	0,84	60	175
Cu3	5	1,413	50	185
Cu4	5	2,233	30	180
Cu5	5	0,362	50	180

6 Durchführung der Experimente und Messungen

Cu6	5	1,0195	30	180
Cu7	5	1,6	30	175
Cu8	5	3,911	30	185
Cu9	5,001	0,843	60	175
Cu10	5	0,84	35	60
Cu11	5	0,84	15	15
Cu12	2,5	0,42	-	15
Cu13	5,0006	0,8409	30	180
Cu14	5,0077	2,5174	63	181
Cu15	5,0004	3,36	30	180
Cu16	5	0,84	10	20
Cu17	2,503	2,709	30	180

6.2.2 Modifizierung mit Silberacetat

Bei der Modifizierung mit Silberacetat wurde eine Reaktionstemperatur von $T_R = 330$ °C gewählt.

Tabelle 6: Parameter bei der Verwendung von Silberacetat.

Probenbezeichnung	$m(\text{Substrat}) / \text{g}$	$m(\text{Precursor}) / \text{g}$	t_V / min	t_R / min
Ag1	2,5	0,333	30	195
Ag2	2,51	0,167	60	180
Ag3	2,003	1,333	55	180
Ag4	2	1,332	10	10

6.2.3 Modifizierung mit Nickelacetat-Tetrahydrat

Bei der Modifizierung mit Nickelacetat-Tetrahydrat wurde eine Reaktionstemperatur von $T_R = 350\text{ °C}$ gewählt.

Tabelle 7: Parameter bei der Verwendung von Nickelacetat-Tetrahydrat.

Probenbezeichnung	$m(\text{Substrat}) / \text{g}$	$m(\text{Precursor}) / \text{g}$	t_V / min	t_R / min
Ni1	5	1	30	180
Ni2	5,027	1,531	35	180

6.2.4 Modifizierung mit Bismutacetat

Bei der Modifizierung mit Bismutacetat wurden Reaktionstemperaturen von $T_{R,1} = 350\text{ °C}$ und $T_{R,2} = 330\text{ °C}$ gewählt.

Tabelle 8: Parameter bei der Verwendung von Bismutacetat.

Probenbezeichnung	$m(\text{Substrat}) / \text{g}$	$m(\text{Precursor}) / \text{g}$	t_V / min	t_R / min
Bi1	2,514	0,777	30	180 ($T_{R,1}$)
Bi2	2,5	0,78	35	137 ($T_{R,2}$)

6.2.5 Modifizierung mit Chlorocarbonylgold

Bei der Modifizierung mit Chlorocarbonylgold wurde eine Reaktionstemperatur von $T_R = 360\text{ °C}$ gewählt. Außerdem wurde auf eine Vorlaufzeit bei einer Vorlauftemperatur verzichtet.

Tabelle 9: Parameter bei der Verwendung von Chlorocarbonylgold.

Probenbezeichnung	$m(\text{Substrat}) / \text{g}$	$m(\text{Precursor}) / \text{g}$	t_V / min	t_R / min
Au1	2	0,421	-	180
Au2	2,0237	0,4212	-	60

6.2.6 Modifizierung mit Magnesiumformiat

Bei der Modifizierung mit Magnesiumformiat wurde eine Reaktionstemperatur von $T_R = 480 \text{ °C}$ gewählt.

Tabelle 10: Parameter bei der Verwendung von Magnesiumformiat.

Probenbezeichnung	$m(\text{Substrat}) / \text{g}$	$m(\text{Precursor}) / \text{g}$	t_V / min	t_R / min
Mg1	4,9998	2,191	20	180
Mg2	5,001	2,002	30	180

6.2.7 Modifizierung mit Antimonacetat

Bei der Modifizierung mit Antimonacetat wurde eine Reaktionstemperatur von $T_R = 350 \text{ °C}$ gewählt.

Tabelle 11: Parameter bei der Verwendung von Antimonacetat.

Probenbezeichnung	$m(\text{Substrat}) / \text{g}$	$m(\text{Precursor}) / \text{g}$	t_V / min	t_R / min
Sb1	5,0239	0,9831	35	205
Sb2	5	1,001	30	180

6.2.8 Modifizierung mit Zinn(II)-acetat

Bei der Modifizierung mit Zinnacetat wurde eine Reaktionstemperatur von $T_R = 380 \text{ °C}$ gewählt.

Tabelle 12: Parameter bei der Verwendung von Zinnacetat.

Probenbezeichnung	$m(\text{Substrat}) / \text{g}$	$m(\text{Precursor}) / \text{g}$	t_V / min	t_R / min
Sn1	2,51	0,3491	30	205
Sn2	2,498	0,684	30	180
Sn3	2,5	1	30	180

6.2.9 Modifizierung mit Zinkacetat-Dihydrat

Bei der Modifizierung mit Zinkacetat-Dihydrat wurde eine Reaktionstemperatur von $T_R = 330$ °C gewählt.

Tabelle 13: Parameter bei der Verwendung von Zinkacetat-Dihydrat.

Probenbezeichnung	$m(\text{Substrat}) / \text{g}$	$m(\text{Precursor}) / \text{g}$	t_V / min	t_R / min
Zn1	5,054	0,871	30	180
Zn2	5,001	1,741	30	180

6.2.10 Modifizierung mit Siliciumacetat

Bei der Modifizierung mit Siliciumacetat wurde eine Reaktionstemperatur von $T_R = 300$ °C gewählt.

Tabelle 14: Parameter bei der Verwendung von Siliciumacetat.

Probenbezeichnung	$m(\text{Substrat}) / \text{g}$	$m(\text{Precursor}) / \text{g}$	t_V / min	t_R / min
Si1	5,002	1,391	15	30
Si2	5	2,78	15	30
Si3	5	1,4	15	30

6.2.11 Modifizierung mit Kupfer(II)-formiat-Tetrahydrat und Silberacetat

Bei der Modifizierung mit einer Mischung aus Kupferformiat-Tetrahydrat und Silberacetat wurde eine Reaktionstemperatur von $T_R = 330$ °C gewählt.

Tabelle 15: Parameter bei der Verwendung einer Mischung aus Kupferformiat-Tetrahydrat und Silberacetat.

Probenbezeichnung	$m(\text{Substrat}) / \text{g}$	$m(\text{Precursor}) / \text{g}$	t_V / min	t_R / min
Cu+Ag1	2,501	0,42+0,311	30	60
Cu+Ag2	2,5	0,42+0,622	30	60
Cu+Ag3	2,5	0,84+0,31	30	60
Cu+Ag4	2,5	0,84+0,622	30	60

6.3 Durchführung der elektrochemischen Messungen

Die Zyklisierungen von Halbzellen mit im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben als Aktivmaterial wurden vom AK WINTER an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster bzw. am MEET (Münster Electrochemical Energy Technology) durchgeführt.

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden vom AK HEITJANS an der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover durchgeführt.

6.3.1 Elektrodenpräparation für cyclovoltammetrische Messungen

Die Elektroden für die Cyclovoltammetrie wurden mit einer Mischung aus 95 w% des (modifizierten) Graphits und 5 w% PVDF als Binder hergestellt. Dazu wurde der Binder zunächst in NMP dispergiert und anschließend der Graphit hinzugegeben und dispergiert. Die Mischung wurde mit einer Filmdicke von 100 μm auf eine Kupferfolie aufgetragen und diese für 12 h bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet. Danach wurde die Probe weitere 24 h bei 170 °C in einem Trockenschrank unter vermindertem Druck getrocknet.

6.3.2 Cyclovoltammetrische Messungen

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden in Swagelok® T-Zellen (Abbildung 26) durchgeführt.

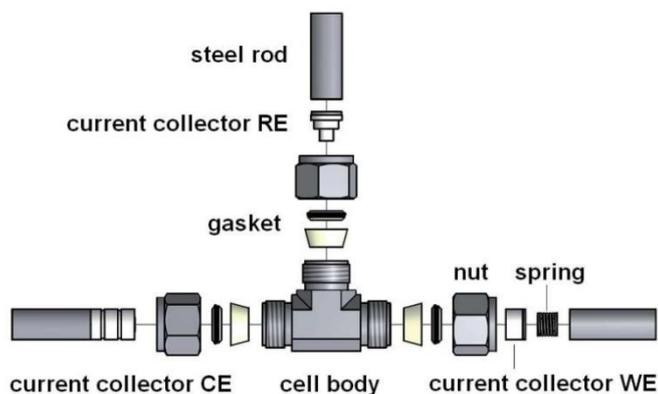


Abbildung 26: Aufbau einer Swagelok® T-Zelle [64].

Sowohl als Gegenelektrode, als auch als Referenzelektrode wurde Lithiumfolie verwendet. Zur Trennung der Elektroden wurde ein Glasfaserseparator (Macherey-Nagel MN QF-10) verwendet, als Elektrolyt eine Lösung von $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF_6 in einer 3:7-Mischung von EC und DEC. Die Messungen wurden an einem Biologic VMP3 Potentiostaten mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $0,2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ in einem Bereich von 0,02 V bis 2 V durchgeführt.

6.3.3 Elektrodenpräparation für die Zyklisierung

Die Elektroden wurden durch Mischung von 90 w% des (modifizierten) Graphits, 5 w% Leitruß (C-nergy™ Super C65) und 5 w% Binder (Na-CMC) hergestellt. Zunächst wurde der Binder in Wasser gelöst, so dass eine Lösung von 2,5 w% entstand. Der entsprechende Anteil an Leitruß sowie der entsprechende Anteil an (modifiziertem) Graphit wurden nacheinander unter Rühren hinzugegeben und mittels Ultra Turrax® dispergiert (1 h , $5000 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$). Anschließend wurde die Paste mit einer Filmdicke von $100 \mu\text{m}$ gleichmäßig auf eine Kupferfolie aufgetragen und diese für 12 h bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ im Ofen getrocknet. Danach wurde weitere 24 h bei $170 \text{ }^\circ\text{C}$ unter vermindertem Druck getrocknet.

6.3.4 Messung der präparierten Elektroden

Die Messungen fanden ebenfalls in Swagelok[®] T-Zellen statt (Abbildung 26). Als Gegenelektrode sowie Referenzelektrode wurde Lithiumfolie verwendet, als Separator dienten Stapel aus mit Elektrolyt getränkten Polypropylenfasern. Als Elektrolyt wurde eine 3:7-Mischung aus Ethylencarbonat (EC) und Diethylencarbonat (DEC) mit $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) verwendet. Getestet wurde mit einem Maccor 4300 Batterietestsystem. In den ersten drei Lade-/Entladezyklen wurde eine konstante Stromstärke entsprechend 0,1 C bei einem unteren Abschaltpotenzial von 20 mV gegen Li/Li^+ und einem oberen Abschaltpotenzial von 1500 mV gegen Li/Li^+ gewählt, um eine SEI auszubilden. Nach diesen drei Zyklen werden die Ladevorgänge mit einer konstanten Stromstärke entsprechend 1 C bei einem Abschaltpotenzial von 20 mV gegen Li/Li^+ durchgeführt, gefolgt von einer Stunde bei einer konstanten Spannung bei 20 mV. Der Entladevorgang wurde mit einer konstanten Spannung entsprechend 1 C bei einem Abschaltpotenzial von 1500 mV gegen Li/Li^+ durchgeführt.

7 Ergebnisse und Diskussion

7.1 Ergebnisse der Oberflächenmodifizierung mit chemischer Anbindung

In Tabelle 16 sind die Anteile der SiO_x-Beschichtung des durch chemische Anbindung modifizierten Materials dargestellt.

Tabelle 16: Funktionalisierungsgehalt der erhaltenen Produkte (vgl. Tabelle 4).

Probenbezeichnung	Anteil der Beschichtung / w%
STC1/1	0,25
STC1/2	0,2
STC1/3	0
STC1/4	0,1
STC1/5	0,45
STC1/6	0,2
STC1/24	0,5
STC10/1	0,1
STC10/2	0,1
STC10/3	0
STC10/4	0,4
STC10/5	0
STC10/6	0,1
STC10/24	0

Es lässt sich kein Zusammenhang zwischen Reaktionszeit und Beschichtungsanteil erkennen. Ein logischer Zusammenhang wäre, dass nach einer gewissen Reaktionszeit alle OH-Gruppen an der Graphitoberfläche mit Siliciumtetrachlorid reagiert haben und so eine Sättigungsbelegung erreicht wird oder dass sich nach einer gewissen Zeit ein Gleichgewicht einstellt und so eine Gleichgewichtsbelegung erreicht wird. Innerhalb von 24 h war allerdings beides nicht der Fall. Zudem sind die gemessenen Beschichtungsanteile sehr gering, was auf eine geringe Anzahl OH-Gruppen an der Graphitoberfläche schließen lässt.

Zur Erhöhung der OH-Gruppendichte an der Graphitoberfläche wurde der Graphit für 24 h bei 50 °C in Salpetersäure bzw. Königswasser gerührt. Anschließend wurde die Probe analog zu Probe STC1/24 umgesetzt. Es zeigte sich, dass sich der Anteil der SiO_x-Beschichtung auf 1,3 w% (nach Einsatz von Salpetersäure) bzw. 4,7 w% (nach Einsatz von Königswasser) erhöhen ließ.

Ein Problem bei dieser Syntheseroute ist die ungleichmäßige Beschichtung der Graphitoberfläche. Abbildung 27 zeigt die Ergebnisse einer EDX-Messung an der Probe mit einem Massenanteil von 1,3 w% SiO_x auf der Oberfläche.

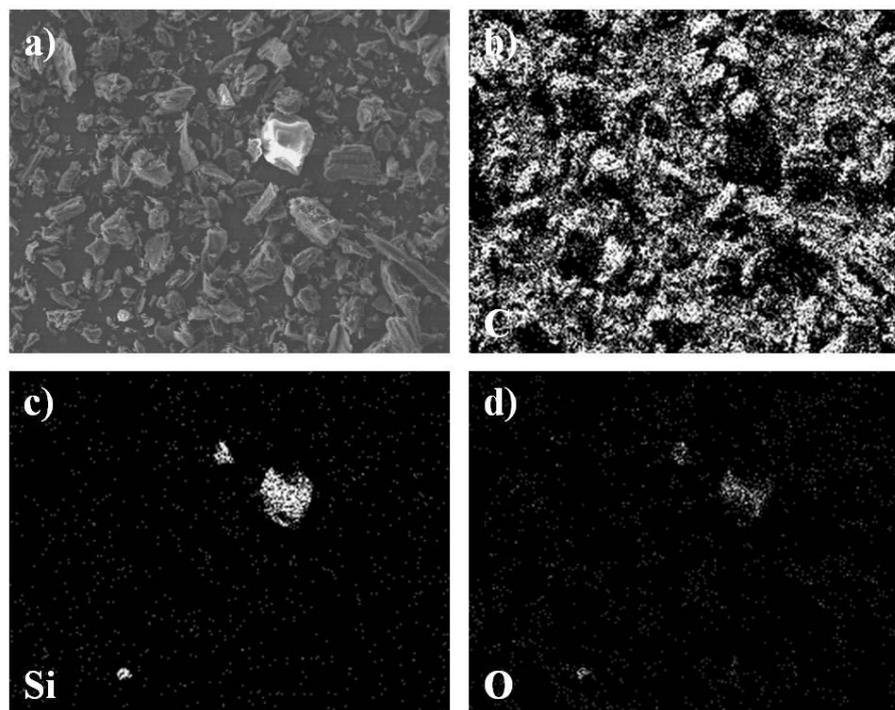


Abbildung 27: Ortsaufgelöste EDX-Messung an dem mit 1,3 w% SiO_x modifizierten Graphit mit a) einer REM-Aufnahme und den Signalen von b) Kohlenstoff, c) Silicium und d) Sauerstoff.

In Abbildung 27 ist zu erkennen, dass die Signale des Kohlenstoffs über den ganzen Bildausschnitt verteilt sind. Die Signale von Silicium und Sauerstoff konzentrieren sich vor allem auf die im REM-Bild weiß erscheinenden Bereiche. Dieses Verhalten konnte bei allen gemessenen Proben beobachtet werden.

Der geringe Anteil an erfolgreich aufgebrachtener Funktionalisierung, die schlechte Verteilung und der hohe Zeitaufwand dieser Methode führten dazu, dass diese Methode nicht weiter verfolgt wurde und stattdessen der Fokus auf die in Abschnitt 6.2 vorgestellte Syntheseroute gelegt wurde.

7.2 Ergebnisse der Oberflächenmodifizierung mit physikalischer Anbindung

7.2.1 Ergebnisse der Modifizierung mit Kupfer(II)-formiat-Tetrahydrat

Tabelle 17: Art und Massenanteil der Beschichtung bei der Modifikation mit Kupferformiat-Tetrahydrat (vgl. Tabelle 5).

Probenbezeichnung	Art der Beschichtung	Massenanteil / %
Cu1	Kupfer	2,7
Cu2	Kupfer	4,5
Cu3	Kupfer	7,5
Cu4	Kupfer	11,1
Cu5	Kupfer	2,8
Cu6	Kupfer	7,4
Cu7	Kupfer	10,4
Cu8	Kupfer	20,4
Cu9	Kupfer	5,8

7 Ergebnisse und Diskussion

Probenbezeichnung	Art der Beschichtung	Massenanteil / %
Cu10	Kupfer	5,6
Cu11	Kupfer	5,8
Cu12	Kupfer	5,6
Cu13	Kupfer	5,2
Cu14	Kupfer	12,9
Cu15	Kupfer	15,9
Cu16	Kupfer	5,2
Cu17	Kupfer	24,3

Bei der Modifizierung mit Kupferacetat-Tetrahydrat wurde eine Kupferbeschichtung erhalten. Das Röntgendiffraktogramm einer solchen Probe ist in Abbildung 28 gezeigt.

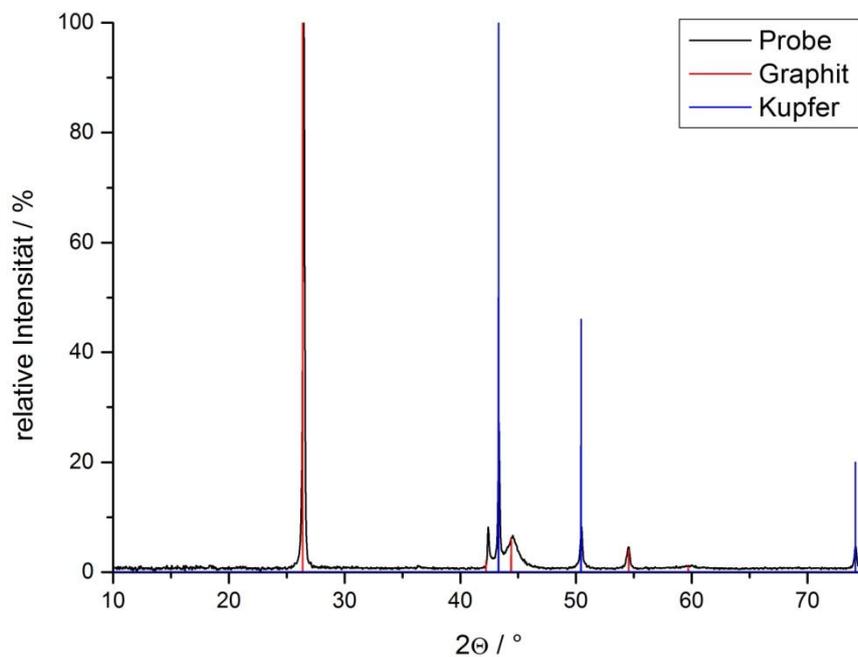


Abbildung 28: Röntgendiffraktogramm einer mittels Kupferacetat-Tetrahydrat modifizierten Probe.

Wird das Massenverhältnis von Kupferacetat-Tetrahydrat zu Graphit vor der Reaktion in Bezug zum erhaltenen Massenanteil an Kupfer auf der Graphitoberfläche gesetzt, so ist ein logarithmischer Verlauf zu erkennen (Abbildung 29).

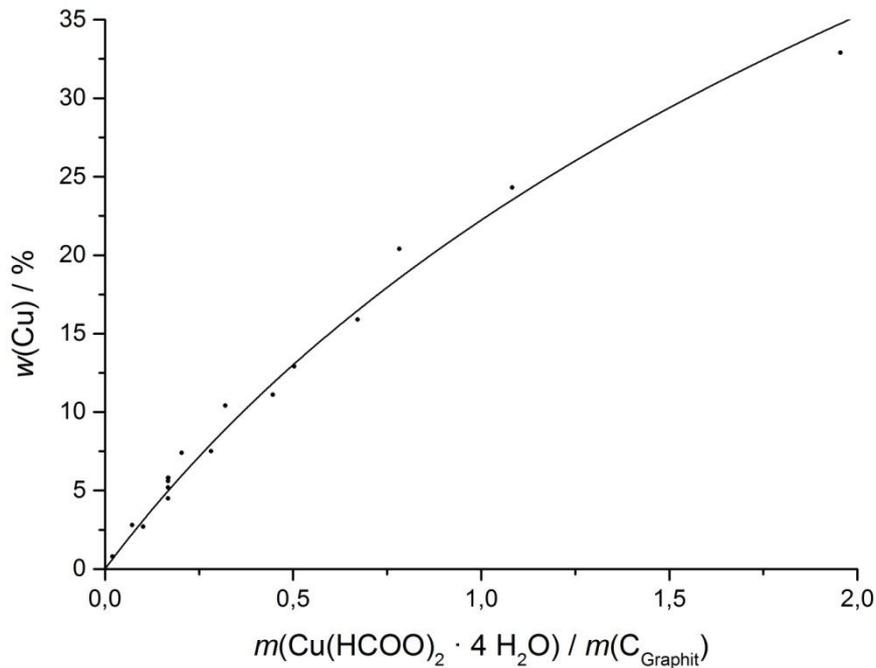


Abbildung 29: Auftragung des Massenverhältnisses von Kupfer(II)-formiat-Tetrahydrat und Graphit vor der Reaktion und dem erhaltenen Massenanteil an Kupfer auf der Graphitoberfläche.

Die Gleichung der Regressionskurve lautet

$$y = a - b \cdot \ln(x + c). \quad (5)$$

Da ohne Einsatz von Kupferformiat kein Kupfer abgeschieden werden kann, muss die Kurve durch den Nullpunkt verlaufen, daher müssen die Parameter $a=0$ und $c=1$ sein. Dies ergibt für den Parameter b einen Wert von $b=-32,07446$. Um den logarithmischen Verlauf zu verdeutlichen, wurde die Auftragung linearisiert. Diese Auftragung ist in Abbildung 30 dargestellt und zeigt den erwarteten Verlauf.

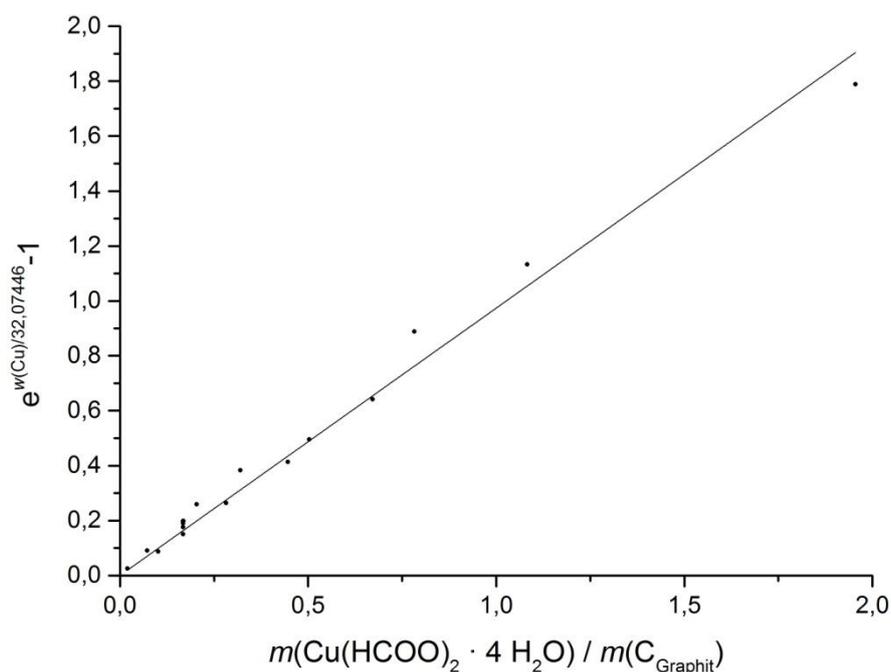


Abbildung 30: Linearisierte Darstellung der Auftragung des Massenverhältnisses von Kupfer(II)-formiat-Tetrahydrat und Graphit vor der Reaktion und dem erhaltenen Massenanteil an Kupfer auf der Graphitoberfläche.

Da die Reaktionszeiten bei den für diese Auftragungen verwendeten Proben teilweise unterschiedlich waren, kann festgestellt werden, dass die Reaktion in weniger als 15 Minuten abläuft und längere Reaktionszeiten das Ergebnis nicht beeinflussen. Die Kurve in Abbildung 29 zeigt einen logarithmischen Verlauf. Daraus folgt, dass es eine Diskrepanz zwischen der Masse des eingesetzten Kupferformiat-Tetrahydrats und dem erhaltenen Massenanteil von Kupfer auf der Graphitoberfläche gibt, die exponentiell zu der Menge des eingesetzten Kupferformiat-Tetrahydrats zunimmt. Diese Erkenntnis deckt sich zudem mit den Beobachtungen, dass bei Reaktionen mit größeren Mengen Kupferformiat-Tetrahydrat eine verstärkte Kupferabscheidung im Reaktionsrohr und am Keramikschieffchen stattfindet.

Um die Beschaffenheit der Kupferabscheidung näher untersuchen zu können, wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt.

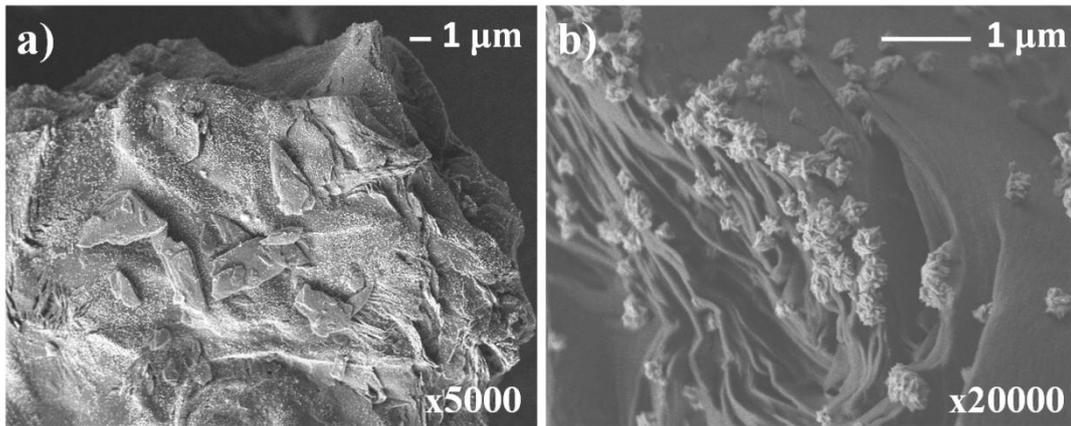


Abbildung 31: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von mit Kupfer modifiziertem Graphit bei einer a) 5000fachen Vergrößerung und b) einer 20000fachen Vergrößerung.

Abbildung 31 zeigt mit einem REM aufgenommene Bilder. Bei einer 5000fachen Vergrößerung ist eine feine Verteilung von Partikeln auf dem Graphitflake zu erkennen. Bei weiterer Vergrößerung ist zu erkennen, dass die Partikel eine rosettenartige Struktur aufweisen. Zum Vergleich mit dem modifizierten Graphit ist in Abbildung 32 eine REM-Aufnahme des unmodifizierten Graphits gezeigt.

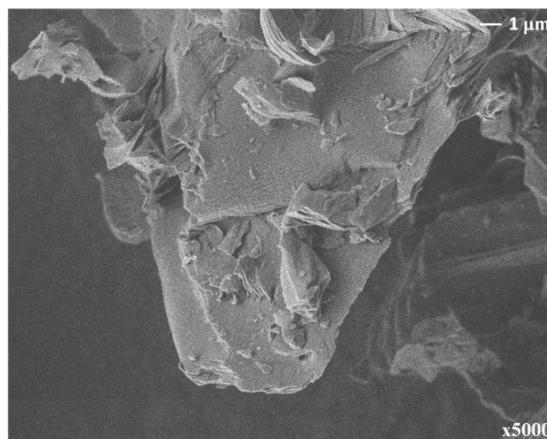


Abbildung 32: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des unbehandelten Graphits.

Als Methode für den Nachweis, dass es sich bei den beobachteten Partikeln tatsächlich um Kupfer handelt, wurden orts aufgelöste EDX-Spektren aufgenommen.

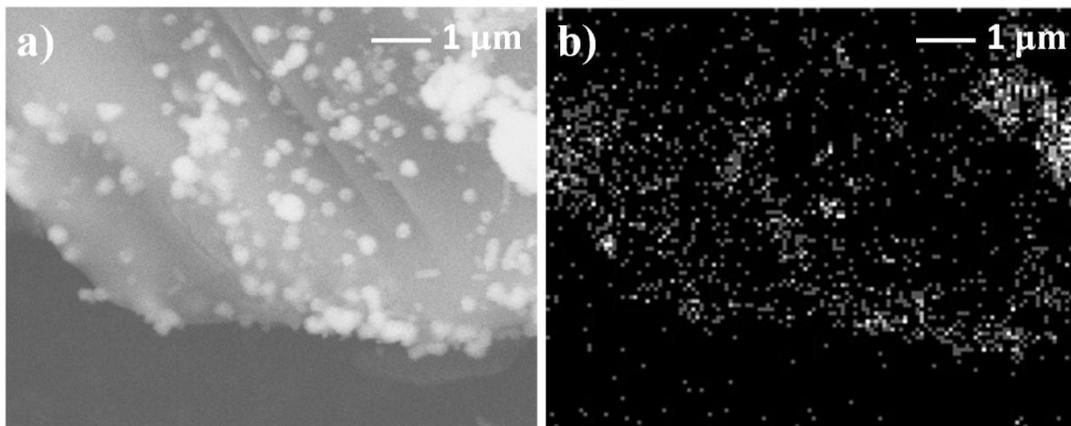


Abbildung 33: a) REM-Aufnahme eines mit Kupfer geschichteten Graphits und b) orts aufgelöstes EDX der Probe.

Abbildung 33 zeigt die REM-Aufnahme des mit Kupfer beschichteten Graphits und das dazugehörige orts aufgelöste EDX-Spektrum. Es ist zu erkennen, dass an den Stellen, an denen auf der REM-Aufnahme Kupferpartikel zu sehen sind auch im orts aufgelösten EDX-Spektrum verstärkt Kupfer detektiert werden kann. Andere Elemente können an diesen Stellen nicht nachgewiesen werden. Somit ist davon auszugehen, dass es sich bei den detektierten Abscheidungen um Kupfer handelt. Diese Beobachtung steht in Einklang mit den Ergebnissen der Röntgendiffraktometrie.

7.2.2 Ergebnisse der Modifizierung mit Silberacetat

Tabelle 18: Art und Massenanteil der Beschichtung bei der Modifikation mit Silberacetat (vgl. Tabelle 6).

Probenbezeichnung	Art der Beschichtung	Massenanteil / %
Ag1	Silber	8,3
Ag2	Silber	3,9
Ag3	Silber	30,3
Ag4	Silber	30,3

Bei der Modifizierung mit Silberacetat wurde in allen Fällen Silber auf der Substratoberfläche abgeschieden. Dies konnte mittels Röntgendiffraktometrie gezeigt werden (Abbildung 34).

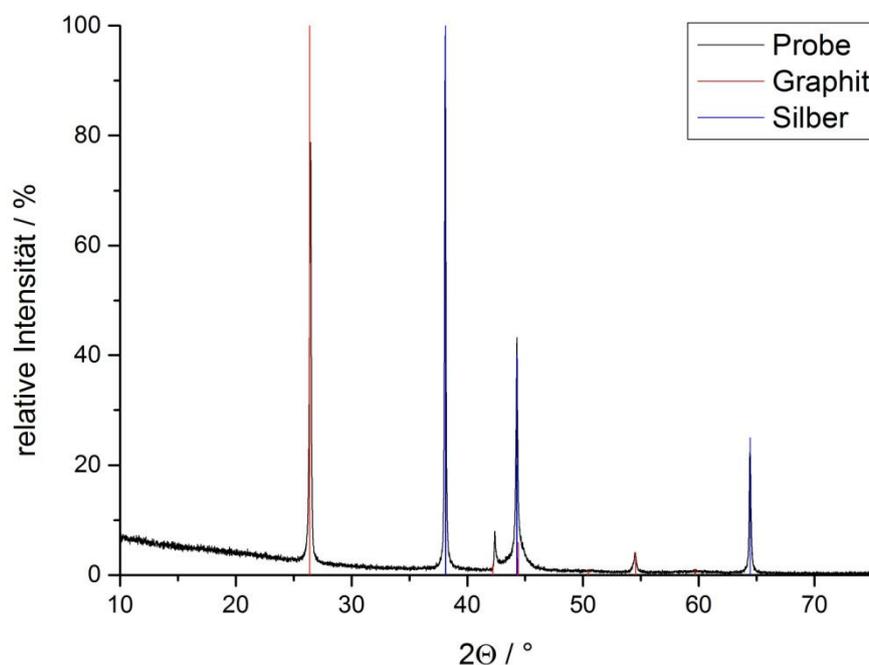


Abbildung 34: Röntgendiffraktogramm einer mittels Silberacetat modifizierten Probe.

Der Massenanteil an Silber kann durch Variation der Ausgangsmenge an Silberacetat bestimmt werden und ist nicht abhängig von der Reaktionszeit.

7.2.3 Ergebnisse der Modifizierung mit Nickelacetat-Tetrahydrat

Tabelle 19: Art und Massenanteil der Beschichtung bei der Modifikation mit Nickelacetat-Tetrahydrat (vgl. Tabelle 7).

Probenbezeichnung	Art der Beschichtung	Massenanteil / %
Ni1	Nickel	4,1
Ni2	Nickel	6,1

Bei der Modifizierung mit Nickelacetat konnte in beiden Fällen eine Nickelbeschichtung erreicht werden. Das aufgenommene Diffraktogramm (Abbildung 35) bestätigt dies.

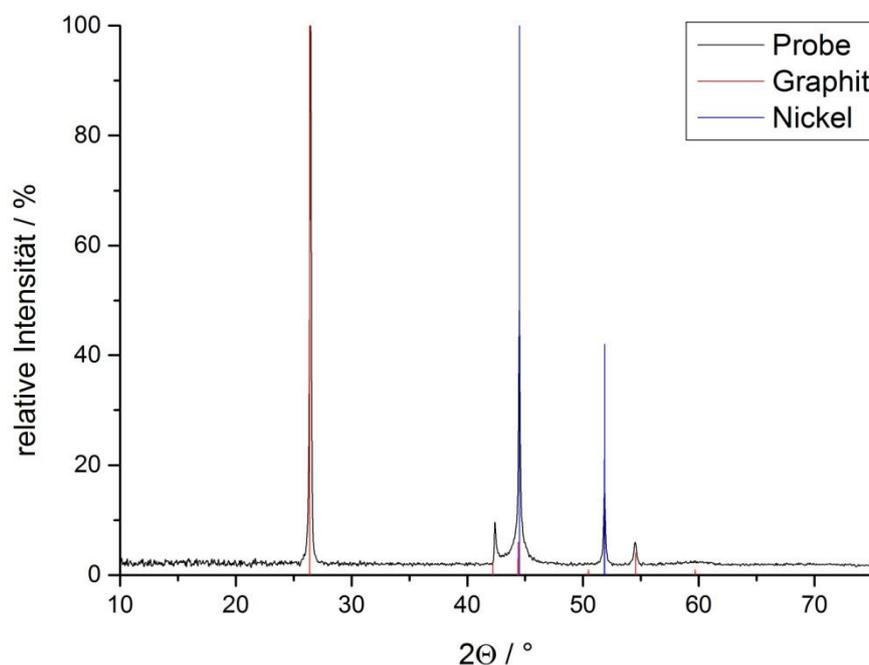


Abbildung 35: Röntgendiffraktogramm einer mittels Nickelacetat-Tetrahydrat modifizierten Probe.

7.2.4 Ergebnisse der Modifizierung mit Bismutacetat

Tabelle 20: Art und Massenanteil der Beschichtung bei der Modifikation mit Bismutacetat (vgl. Tabelle 8).

Probenbezeichnung	Art der Beschichtung	Massenanteil / %
Bi1	Bismut	15,1
Bi2	Bismut	14,3

Auch hier wurde bei beiden Versuchen das Metall abgeschieden, was wiederum mittels XRD gezeigt werden konnte (Abbildung 36).

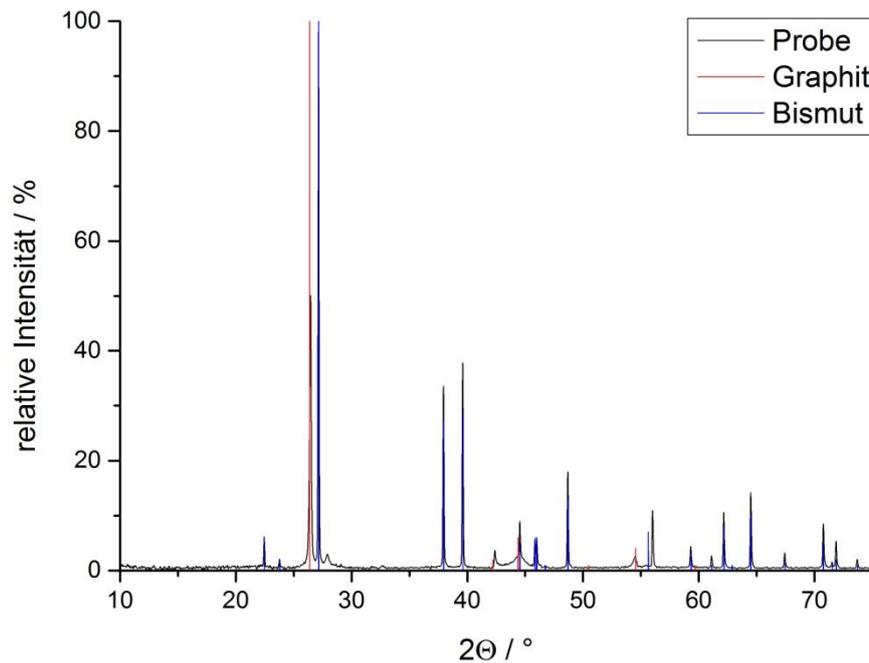


Abbildung 36: Röntgendiffraktogramm einer mittels Bismutacetat modifizierten Probe.

7.2.5 Ergebnisse der Modifizierung mit Chlorocarbonylgold

Tabelle 21: Art und Massenanteil der Beschichtung bei der Modifikation mit Chlorocarbonylgold
(vgl. Tabelle 9).

Probenbezeichnung	Art der Beschichtung	Massenanteil / %
Au1	Gold	15,0
Au2	Gold	12,3

In beiden Fällen wurde bei der Modifizierung mit Chlorocarbonylgold eine Goldabscheidung auf der Graphitoberfläche erhalten. Das elementar vorliegende Gold konnte auch hier mittels XRD nachgewiesen werden (Abbildung 37).

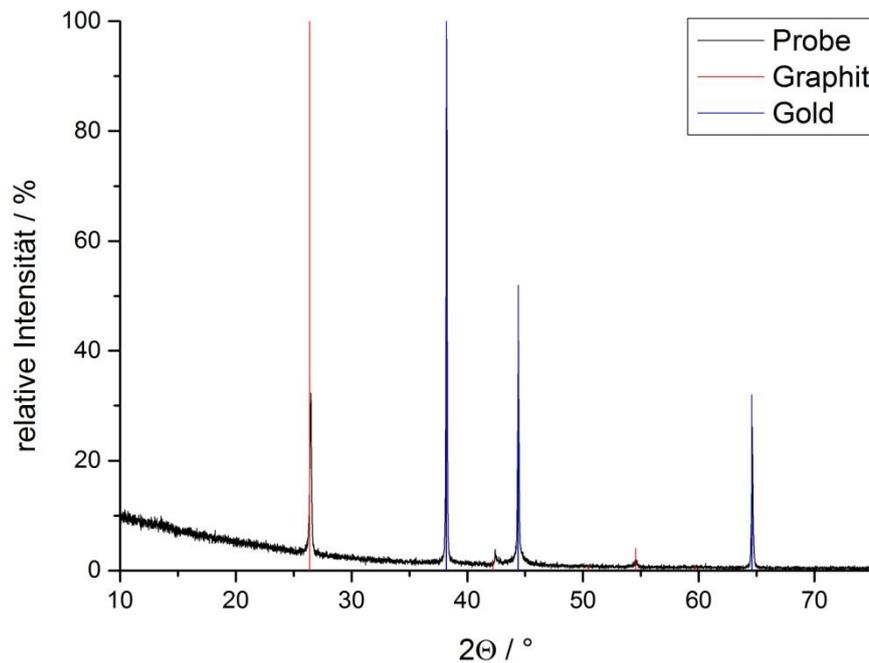


Abbildung 37: Röntgendiffraktogramm einer mittels Chlorocarbonylgold modifizierten Probe.

7.2.6 Ergebnisse der Modifizierung mit Magnesiumformiat

Tabelle 22: Art und Massenanteil der Beschichtung bei der Modifikation mit Magnesiumformiat (vgl. Tabelle 10).

Probenbezeichnung	Art der Beschichtung	Massenanteil / %
Mg1	Periklas	12,9
Mg2	Periklas	9,6

Mittels XRD konnte gezeigt werden, dass bei dieser Probe Magnesiumoxid auf den Graphit aufgebracht wurde (Abbildung 38).

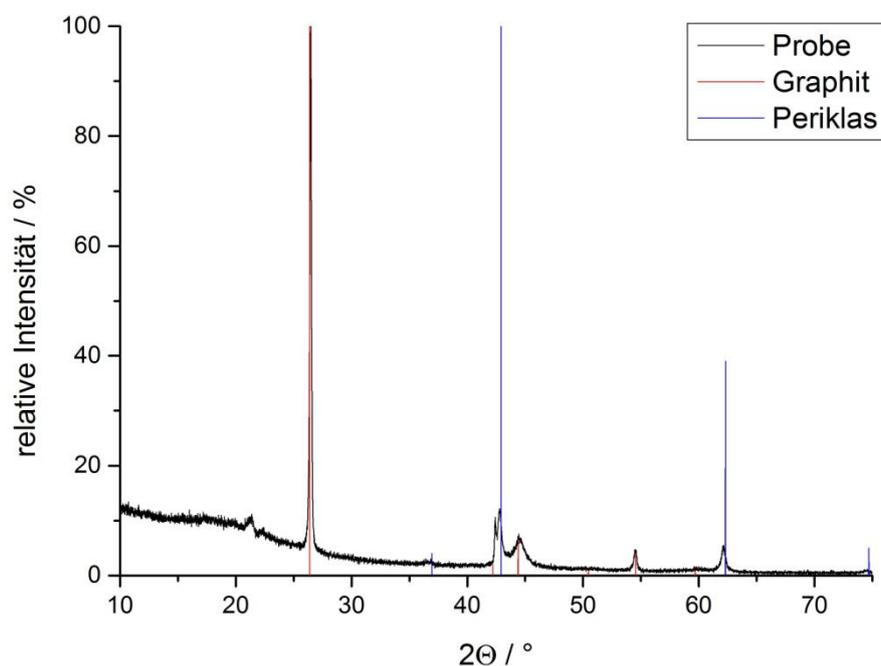


Abbildung 38: Röntgendiffraktogramm einer mittels Magnesiumformiat modifizierten Probe.

7.2.7 Ergebnisse der Modifizierung mit Antimonacetat

Tabelle 23: Art und Massenanteil der Beschichtung bei der Modifikation mit Antimonacetat (vgl. Tabelle 11).

Probenbezeichnung	Art der Beschichtung	Massenanteil / %
Sb1	Senarmontit	6,5
Sb2	Senarmontit	6,8

Bei der Modifizierung mit Antimonacetat wurde, wie aus dem Röntgendiffraktogramm (Abbildung 39) ersichtlich Antimonoxid erhalten.

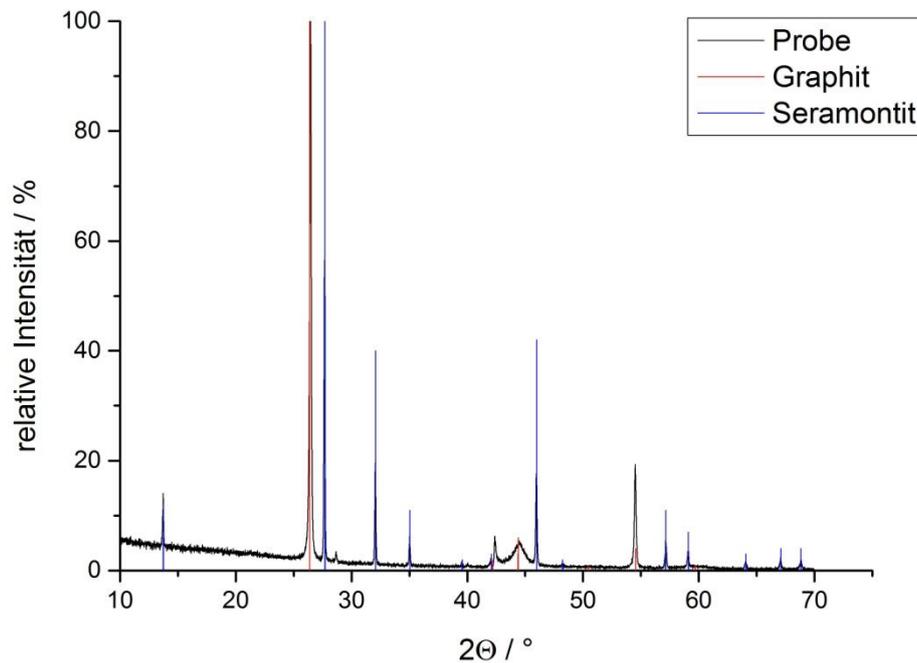


Abbildung 39: Röntgendiffraktogramm einer mittels Antimonacetat modifizierten Probe.

7.2.8 Ergebnisse der Modifizierung mit Zinn(II)-acetat

Tabelle 24: Art und Massenanteil der Beschichtung bei der Modifikation mit Zinnacetat (vgl. Tabelle 12).

Probenbezeichnung	Art der Beschichtung	Massenanteil / %
Sn1	-	1,9
Sn2	Romarchit	9,9
Sn3	Romarchit	12,9

Bei der Modifizierung mit Zinnacetat konnte in einem Versuch keine erfolgreiche Modifizierung beobachtet werden. Ursache hierfür ist vermutlich ein zu geringer Beschichtungsanteil. In anderen Versuchen konnte Zinnoxid als Produkt nachgewiesen werden (Abbildung 40).

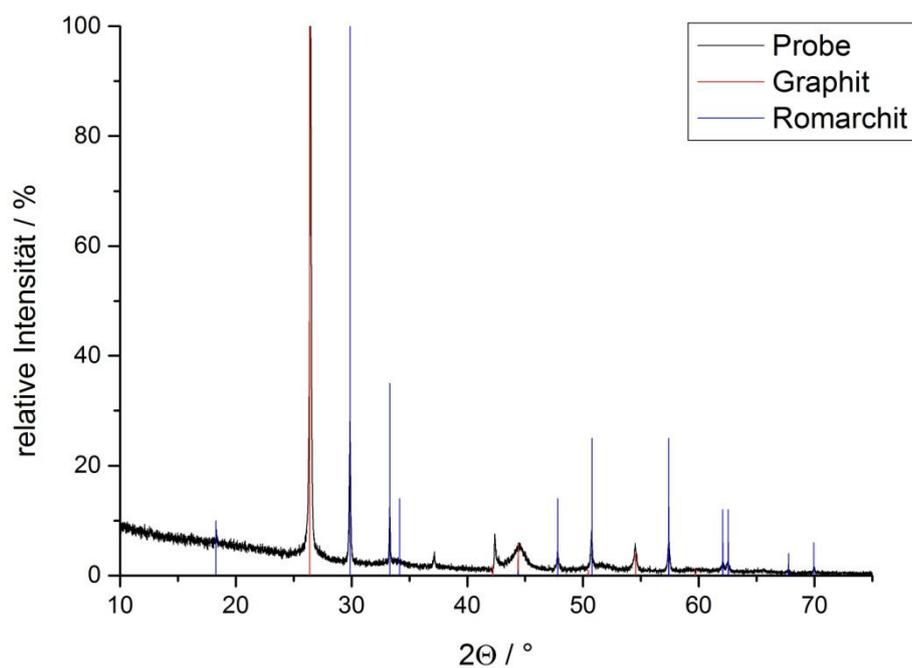


Abbildung 40: Röntgendiffraktogramm einer mittels Zinnacetat modifizierten Probe.

7.2.9 Ergebnisse der Modifizierung mit Zinkacetat-Dihydrat

Tabelle 25: Art und Massenanteil der Beschichtung bei der Modifikation mit Zinkacetat-Dihydrat (vgl. Tabelle 13).

Probenbezeichnung	Art der Beschichtung	Massenanteil / %
Zn1	Zinkit	3,5
Zn2	Zinkit	8,2

Bei der Modifikation mit Zinkacetat-Dihydrat wurde, wie im Röntgendiffraktogramm in Abbildung 41 zu sehen, Zinkoxid erhalten.

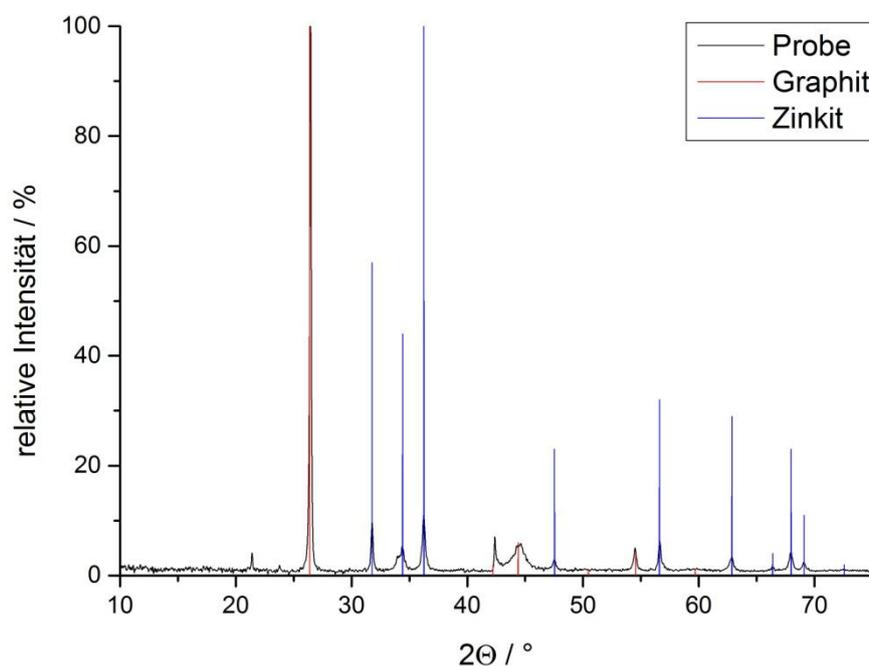


Abbildung 41: Röntgendiffraktogramm einer mittels Zinkacetat-Dihydrat modifizierten Probe.

7.2.10 Ergebnisse der Modifizierung mit Siliciumacetat

Tabelle 26: Art und Massenanteil der Beschichtung bei der Modifikation mit Siliciumacetat (vgl. Tabelle 14).

Probenbezeichnung	Art der Beschichtung	Massenanteil / %
Si1	-	4,1
Si2	-	11,3
Si3	-	5,6

Bei keiner der Proben konnte Silicium oder eine Siliciumverbindung im XRD nachgewiesen werden. Allerdings weisen alle Messungen einen hohen Röntgenamorphen Anteil auf. Daher wird vermutet, dass sich amorphes Siliciumdioxid gebildet hat. Mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) lässt sich sowohl Silicium, als auch Sauerstoff auf den Graphitpartikeln nachweisen, was diese These untermauert (Abbildung 42).

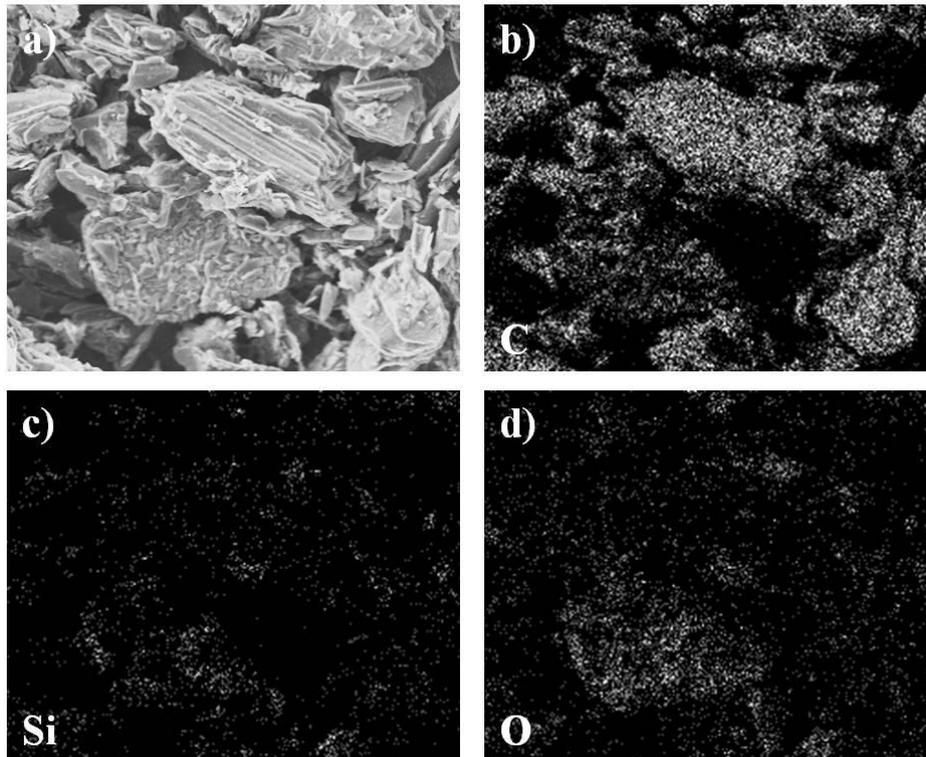


Abbildung 42: Ortsaufgelöste EDX-Messung an dem mit 11,3 w% SiO_x modifizierten Graphit mit a) einer REM-Aufnahme und den Signalen von b) Kohlenstoff, c) Silicium und d) Sauerstoff.

7.2.11 Ergebnisse der Modifizierung mit Kupfer(II)-formiat-Tetrahydrat und Silberacetat

Tabelle 27: Funktionalisierungsgehalt und Art der Funktionalisierung bei der Modifikation mit einer Mischung aus Kupferformiat-Tetrahydrat und Silberacetat (vgl. Tabelle 15).

Probenbezeichnung	Art der Funktionalisierung	Massenanteil Cu / %	Massenanteil Ag / %
Cu+Ag1	Kupfer+Silber	6,8	4,8
Cu+Ag2	Kupfer+Silber	5,0	12,3
Cu+Ag3	Kupfer+Silber	11,3	4,9
Cu+Ag4	Kupfer+Silber	11,4	9,6

Bei der Modifizierung mit einer Mischung aus Kupferformiat-Tetrahydrat und Silberacetat konnten sowohl Kupfer als auch Silber auf der Graphitoberfläche

nachgewiesen werden. Kupfer und Silber liegen, wie aus dem Röntgendiffraktogramm (Abbildung 43) ersichtlich, nebeneinander vor.

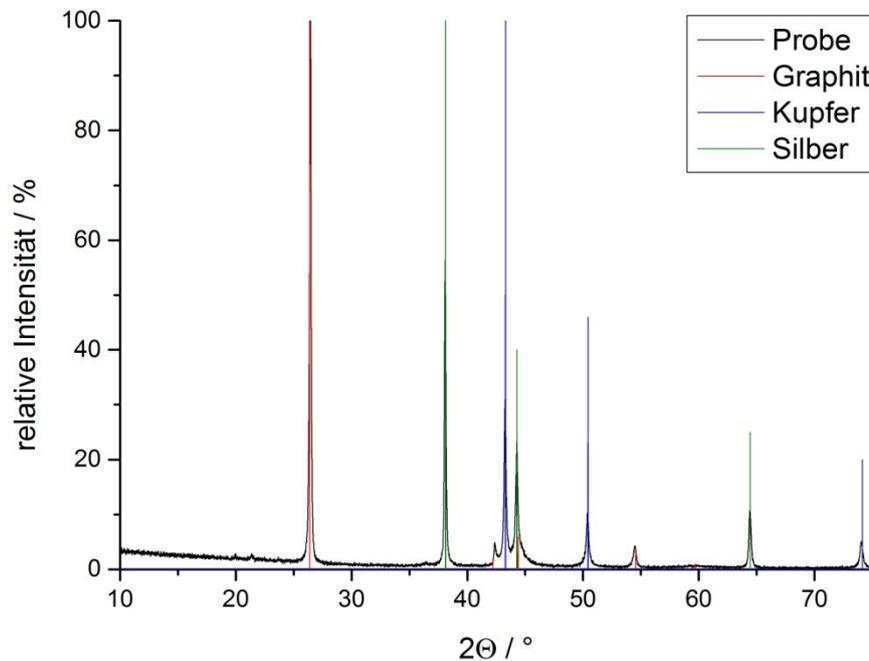


Abbildung 43: Röntgendiffraktogramm einer mittels einer Mischung aus Kupferformiat-Tetrahydrat und Silberacetat modifizierten Probe.

Dass Kupfer und Silber nebeneinander vorliegen war aufgrund des Phasendiagramms (Abbildung 44) erwartet worden, da bei der Synthesetemperatur keine durch Röntgenspektrometrie nachweisbare Mischkristalle entstehen können.

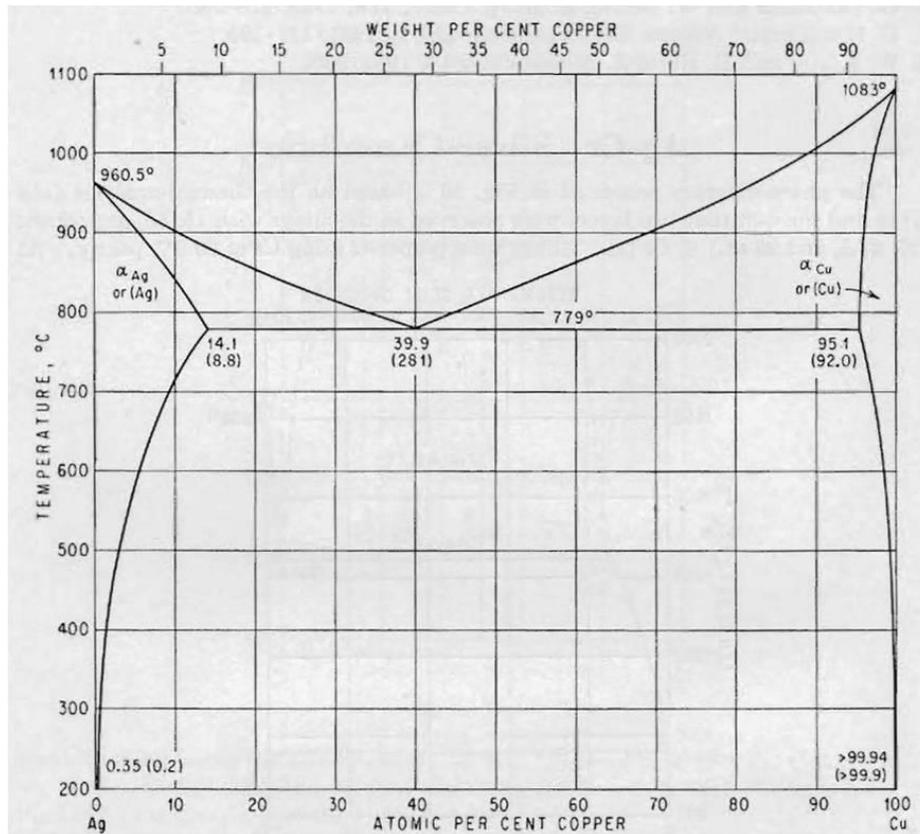


Abbildung 44: Phasendiagramm des Systems Ag-Cu [65].

7.2.12 Thermodynamische Betrachtung der Ergebnisse der Oberflächenmodifizierung

Bei den Versuchen zur Modifizierung der Graphitoberfläche konnten durch thermische Zersetzung der jeweiligen Metallcarboxylate entweder Metalle (Cu, Ag, Ni, Bi) oder Metalloxide (MgO , Sb_2O_3 , SnO , ZnO , SiO_2) abgeschieden werden.

Bei der Zersetzung von Metallcarboxylaten liegt ein System vor, das Metallatome, Kohlenstoffatome, Wasserstoffatome, und Sauerstoffatome enthält. Je nach Metallcarboxylat variiert der Anteil der jeweiligen Elemente. Um zu klären, ob bei der Zersetzung eines Metallcarboxylats ein Metall oder ein Metalloxid entsteht, müssen die möglichen Folgeprodukte der Sauerstoffatome betrachtet werden. Möglich wären die Bildung des Metalloxids (M_xO), Kohlenstoffmonoxids (CO), Kohlenstoffdioxids (CO_2) und Wassers (H_2O). Da CO im Temperaturbereich von 300 °C bis 480 °C, in dem die Versuche in dieser Arbeit durchgeführt wurden,

Metastabil ist, ist eine thermodynamische Betrachtung des Kohlenstoffmonoxids nicht sinnvoll. CO₂ reagiert nur bei viel höheren Temperaturen mit einigen wenigen reaktiven Metallen. Unter den hier vorherrschenden Bedingungen wird eine solche Reaktion nicht erwartet. Allerdings kann das bei der Zersetzung des Carboxylats gebildete H₂O mit dem M_xO ein Gleichgewicht entsprechend Gleichung 6 bilden.



Da die freie Standardbildungsenthalpie ΔG_f^0 für Elemente gleich null ist, reduziert sich die thermodynamische Betrachtung auf die freien Standardbildungsenthalpien des Metalloxids und des Wassers. Gilt

$$\Delta G_f^0 (\text{M}_x\text{O}) < \Delta G_f^0 (\text{H}_2\text{O}), \quad (7)$$

so ist die Bildung des jeweiligen Metalloxids bevorzugt. Die Bildung des Metalls und Wasser ist hingegen bevorzugt, wenn gilt

$$\Delta G_f^0 (\text{M}_x\text{O}) > \Delta G_f^0 (\text{H}_2\text{O}). \quad (8)$$

Bei diesen Überlegungen wird vereinfachend angenommen, dass die Partialdrücke der gasförmigen Reaktionsteilnehmer dem Standarddruck entsprechen. Da dies bei dem komplexen Reaktionsgeschehen bei der Zersetzung von Metallcarboxylaten in der Regel nicht der Fall ist, muss mit gewissen Abweichungen von dieser Vorhersage gerechnet werden.

In Tabelle 28 sind die freien Standardbildungsenthalpien der Metalloxide angegeben, deren Metallcarboxylate in den zuvor beschriebenen Versuchen verwendet wurden. Aus Gründen der Vergleichbarkeit, wurde der Wert für ΔG_f^0 auf die Anzahl der Sauerstoffatome im jeweiligen Oxid normiert.

7 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 28: Werte für die freien Standardbildungsenthalpien von verschiedenen Metalloxiden [6].

Oxid	$\Delta G_f^0_{298\text{ K}} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G_f^0_{298\text{ K}} \text{ pro Sauerstoffatom} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Ag ₂ O (s)	-11	-11
Cu ₂ O (s)	-148	-148
Bi ₂ O ₃ (s)	-494	-165
Sb ₂ O ₃ (s)	-634	-211
NiO (s)	-212	-212
H₂O (g)	-229	-229
SnO (s)	-257	-257
ZnO (s)	-320	-320
SiO ₂ (s)	-856	-428
MgO (s)	-568	-568

Aus Tabelle 28 ist zu entnehmen, dass anstelle der Oxide Ag₂O, Cu₂O, Bi₂O₃, Sb₂O₃ und NiO mit der Bildung des jeweiligen Metalls und Wasser zu rechnen ist, während bei SnO, ZnO, SiO₂ und MgO die Oxide gebildet werden sollten. Trotz der vereinfachenden Annahmen stimmen die Ergebnisse dieser Betrachtung gut mit den Ergebnissen der Experimente überein. Lediglich für Sb₂O₃ entspricht die Erwartung nicht den experimentellen Ergebnissen. Dies könnte eine Folge der Vereinfachungen sein, die für diese Betrachtung gemacht wurden. Um zu überprüfen, ob der Trend über den Temperaturbereich, bei dem die in dieser Arbeit verwendeten Metallcarboxylate zersetzt wurden, erhalten bleibt, wurde die freien Bildungsenthalpien pro Sauerstoffatom bei 500 °C. Die Ergebnisse sind in Tabelle 29 dargestellt.

Tabelle 29: Vergleich der freien Bildungsenthalpien verschiedener Metalloxide mit den freien Bildungsenthalpien von Wasser bei den verschiedenen Reaktionstemperaturen.

Oxid	ΔG_f^0 773 K pro Sauerstoffatom / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Ag ₂ O (s)	19
Cu ₂ O (s)	-112
Bi ₂ O ₃ (s)	-123
Sb ₂ O ₃ (s)	-167
NiO (s)	-170
H₂O (g)	-205
SnO (s)	-213
ZnO (s)	-273
SiO ₂ (s)	-385
MgO (s)	-518

Tabelle 29 ist zu entnehmen, dass das Verhalten bei 500 ° dem Verhalten bei Raumtemperatur entspricht. Daraus folgt, dass durch die Betrachtung der Werte für ΔG_f^0 298 K eine Abschätzung des zu erwartenden Zersetzungsprodukts möglich ist. Abschätzungen für weitere Metalloxide sind in Tabelle 30 aufgelistet.

7 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 30: Werte für die freien Standardbildungsenthalpien von verschiedenen Metalloxiden [6].

Oxid	ΔG_f^0 pro Sauerstoffatom / kJ·mol ⁻¹	Oxid	ΔG_f^0 pro Sauerstoffatom / kJ·mol ⁻¹
Au ₂ O ₃ (s)	26	Fe ₃ O ₄ (s)	-253
HgO (s)	-59	MoO ₂ (s)	-266
Tl ₂ O (s)	-72	WO ₂ (s)	-267
OsO ₂ (s)	-76	In ₂ O ₃ (s)	-277
PdO (s)	-83	Ga ₂ O ₃ (s)	-333
Rh ₂ O ₃ (s)	-92	Cr ₂ O ₃ (s)	-353
IrO ₂ (s)	-96	MnO (s)	-360
RuO ₂ (s)	-127	NbO ₂ (s)	-370
TeO ₂ (s)	-135	V ₂ O ₃ (s)	-380
TcO ₂ (s)	-190	Ta ₂ O ₅ (s)	-382
As ₂ O ₃ (s)	-191	B ₂ O ₃ (s)	-398
ReO ₂ (s)	-192	TiO ₂ (s)	-445
Pb ₂ O ₃ (s)	-201	ZrO ₂ (s)	-522
CoO (s)	-214	Al ₂ O ₃ (s)	-528
H₂O (g)	-229	HfO ₂ (s)	-531
CdO (s)	-229	Sc ₂ O ₃ (s)	-606
GeO ₂ (s)	-252	Y ₂ O ₃ (s)	-606

In Abbildung 45 sind die Elemente für deren Oxide thermodynamische Betrachtungen angestellt wurden, in ein Periodensystem eingetragen. Für die in **rot** eingetragenen Elemente wird die Bildung von Metallen und Wasser erwartet, für die in **grün** dargestellten Elemente die Bildung des Oxids. Für das in **braun** dargestellte Cadmium ist keine Voraussage möglich, da der Wert für ΔG_f^0 des Cadmiumoxids dem Wert für ΔG_f^0 von Wasser entspricht. Da Platin keine stabilen Oxide bildet

wurde es nicht betrachtet. Die Lanthanoide, Nichtmetalle und Elemente mit einer höheren Ordnungszahl als Bismut sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingetragen.

Li	Be											B					
Na	Mg											Al	Si				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te		
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir		Au	Hg	Tl	Pb	Bi			

Abbildung 45: Erwartete Produkte bei der Zersetzung von Metallcarboxylaten. Elemente, bei denen die Bildung des Metalls erwartet wird, sind rot markiert, Elemente bei denen die Bildung des Metalloxids erwartet wird, sind grün markiert. Das Cadmium, für das keine Vorhersage gemacht werden kann, ist braun markiert.

Die Verdampfung und Zersetzung von Metallcarboxylaten kann entweder zur Abscheidung von Metallen oder Metalloxiden verwendet werden. Voraussagen, ob das Metall oder das Metalloxid entsteht, sind in der dargelegten Weise möglich.

Das in dieser Arbeit vorgestellte Verfahren zur Abscheidung hat anderen Verfahren, wie CVD-Verfahren, ALD-Verfahren oder Sputtern gegenüber den Vorteil, dass der experimentelle Aufwand sehr gering ist und die benötigten Chemikalien in der Regel kostengünstig sind. Somit ist ein Einsatz dieses Verfahrens insbesondere in der Technik naheliegend.

7.3 Ergebnisse der Zyklisierungen

Eine wichtige Kenngröße bei Zyklisierungen ist der irreversible Ladungsverlust in den ersten Zyklen. Dieser tritt auf, wenn bei der Bildung der SEI Lithiumionen fest gebunden werden, die dann nicht mehr für die elektrochemischen Prozesse innerhalb

der Batterie zur Verfügung stehen. Wird die Differenz aus Lade- und Entladestrom in Relation zum Ladestrom gesetzt, wird die Effizienz des jeweiligen Zyklus erhalten (Tabelle 31). Je niedriger die Effizienz, desto höher fällt der irreversible Ladungsverlust aus.

Tabelle 31: Effizienz der ersten fünf Lade-/Entladezyklen verschiedener Proben.

Probe	Effizienz / %				
	1. Zyklus	2. Zyklus	3. Zyklus	4. Zyklus	5. Zyklus
unmod. Graphit	82,0	97,2	98,2	98,8	99,6
2,7 w% Cu	85,1	98,2	98,9	99,1	99,9
4,5 w% Cu	76,0	95,3	95,4	98,2	99,3
7,5 w% Cu	79,4	96,4	97,5	98,3	99,6
11,1 w% Cu	75,1	96,2	97,6	98,2	98,5
8,3 w% Ag	77,9	96,8	98,0	97,4	99,4
4,1 w% Ni	88,0	97,5	98,6	98,9	99,7

Mit Ausnahme des Graphits mit 11,1 w% Kupfer auf der Oberfläche liegt die Effizienz bei allen Messungen spätestens nach dem 5. Zyklus bei über 99%, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Bildung der SEI abgeschlossen ist. Der Vergleich der verschiedenen Proben über die ersten fünf Zyklen zeigt, dass (mit Ausnahme des mit Nickel beschichteten Graphits) keine signifikante Verbesserung der Effizienz durch die Modifikation des Graphits erreicht wurde. In den meisten Fällen wurde die Effizienz sogar verringert. Daraus kann geschlossen werden, dass es bei diesen Proben zu einer verstärkten SEI-Bildung kommt.

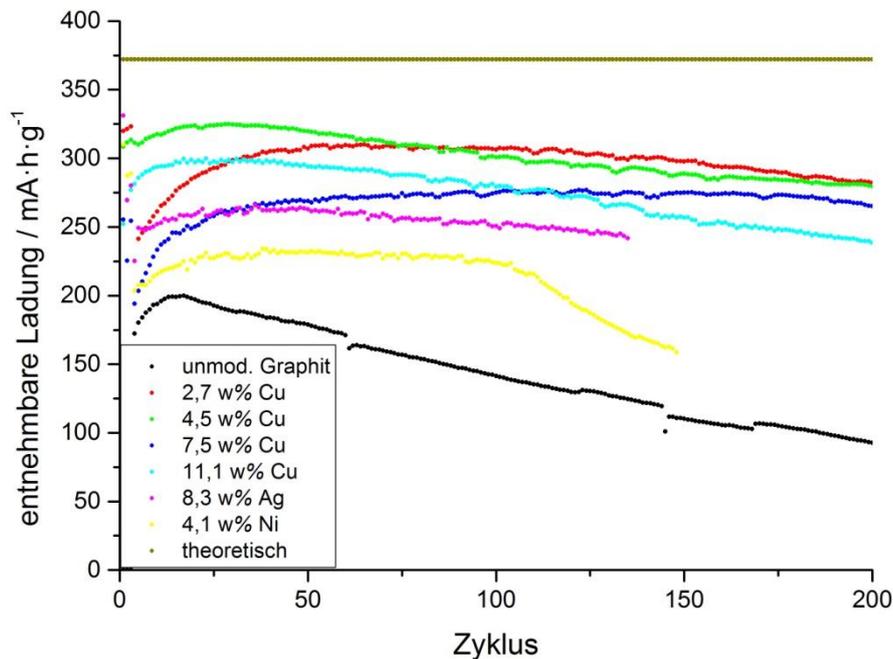


Abbildung 46: Entladeraten einiger Proben.

In Abbildung 46 sind die entnehmbaren Ladungen von Testzellen mit unmodifiziertem Graphit (schwarz), Graphit mit 2,7 w% Kupfer (rot), Graphit mit 4,5 w% Kupfer (grün), Graphit mit 7,5 w% Kupfer (blau), Graphit mit 11,1 w% Kupfer (cyan), Graphit mit 8,3 w% Silber (magenta) und Graphit mit 4,1 w% Nickel (gelb) dargestellt. Zusätzlich ist die theoretisch erreichbare entnehmbare Ladung von Graphit (gold) eingezeichnet.

Die modifizierten Proben weisen alle eine höhere entnehmbare Ladung als der unmodifizierte Graphit auf, wobei die mit Kupfer beschichteten Proben die höchsten entnehmbaren Ladungen aufweisen. Die Messungen zeigen, dass alle Zellen bei einer Rate von 1 C eine gewisse Zeit benötigen um die maximal entnehmbare Ladung zu erreichen.

Eine weitere wichtige Größe ist die Zyklenstabilität. Eine Anforderung an Batteriematerialien ist, dass sie möglichst häufig ge- und entladen werden können ohne nennenswert an entnehmbarer Ladung zu verlieren.

In Tabelle 32 sind die entnehmbaren Ladungen der gemessenen Proben nach 200 Zyklen^A im Vergleich zu den maximal entnehmbaren Ladungen, sowie der Verlust der entnehmbaren Ladung dargestellt.

Tabelle 32: Entnehmbare Ladung (EL) nach 200 Zyklen und Verlust im Vergleich zu der maximal entnehmbaren Ladung (MEL).

Probe	MEL / mA·h·g ⁻¹	EL / mA·h·g ⁻¹	Verlust / %
unmod. Graphit	200	93	53,5
2,7 w% Cu	310	282	9
4,5 w% Cu	325	280	13,8
7,5 w% Cu	277	265	4,3
11,1 w% Cu	300	239	20,3
8,3 w% Ag	266	242 (135. Zyklus)	9
4,1 w% Ni	234	159 (148. Zyklus)	32,1

Wie aus Tabelle 32 zu entnehmen, hat der mit Kupfer modifizierte Graphit im Vergleich zu unmodifiziertem Graphit bei einer höheren maximal entnehmbaren Ladung deutlich an Zyklenstabilität gewonnen. Auch nach 200 Zyklen liegt die entnehmbare Ladung noch deutlich über der maximal entnehmbaren Ladung des unmodifizierten Graphits. Der mit Silber modifizierte Graphit weist ebenfalls eine gute Zyklenstabilität bei, im Vergleich zum unmodifizierten Graphit, höherer entnehmbarer Ladung auf. Der mit Nickel modifizierte Graphit weist zwar einen geringeren Verlust auf als unmodifizierter Graphit, der Verlust ist mit über 30 % allerdings immer noch so hoch, dass hier nicht von einer deutlichen Verbesserung der Zyklenstabilität gesprochen werden kann.

^A Die Werte der mit Silber, bzw. Nickel modifizierten Probe beziehen sich auf den 135., bzw. 148. Zyklus, da danach die Messung abgebrochen wurde.

Ein Zusammenhang zwischen dem Massenanteil an Kupfer der aufgebracht werden konnte und dem maximalen Entladestrom bzw. der Zyklenstabilität konnte anhand der erfolgten Messungen nicht hergestellt werden. Es zeigt sich jedoch, dass eine Beschichtung, unabhängig vom Beschichtungsmaterial, mindestens einen geringen positiven Effekt auf den Graphit hat.

7.4 Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Messungen

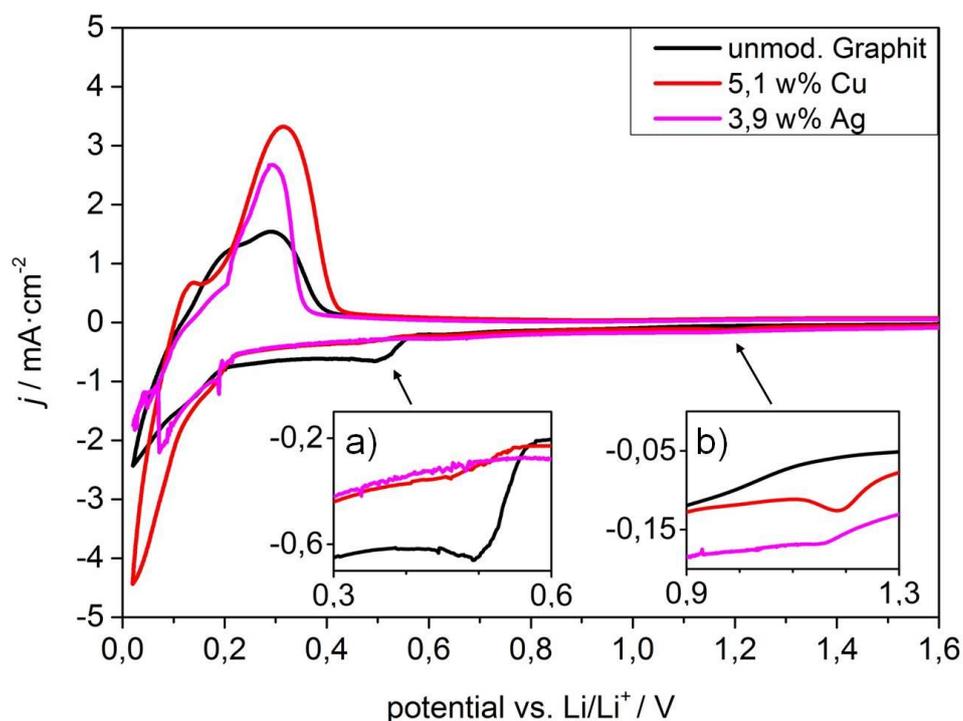


Abbildung 47: Cyclovoltammetrische Messung von unmodifiziertem Graphit (schwarz) im Vergleich zu Graphit mit 5,1 w% Kupfer auf der Oberfläche (rot) und zu Graphit mit 3,9 w% Silber auf der Oberfläche (magenta) mit Vergrößerungen vom Bereich a) der Cointerkalation von solvatisiertem Lithium und b) der Bildung der SEI.

In Abbildung 47 sind Cyclovoltogramme von unmodifiziertem Graphit, Graphit mit 5,1 w% Kupfer und Graphit mit 3,9 w% Silber auf der Oberfläche dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die anodische Stromantwort bei dem mit Kupfer beschichteten Graphit höher ist, als bei dem mit Silber beschichteten Graphit. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen der Zyklierungen, da auch hier der mit Kupfer

beschichtete Graphit eine höhere entnehmbare Ladung aufweist. Weiterhin ist zu erkennen, dass sowohl der mit Kupfer, als auch der mit Silber beschichtete Graphit im Bereich von 1,3 V bis 0,9 V eine geringere Stromdichte, als der unbehandelte Graphit aufweist. Dieser Bereich wird nach WINTER [66] der SEI-Bildung zugeordnet (vgl. Abschnitt 3.7). Im Bereich von 0,6 V bis 0,3 V ist bei dem modifizierten Graphit eine deutliche Abnahme der Stromdichte im Vergleich zum nicht modifizierten Graphit zu beobachten. In diesem Bereich ist nach WINTER [66] eine Cointerkalation von solvatisiertem Lithium zu beobachten. Eine Verringerung der Stromdichte in diesem Bereich bedeutet eine Verringerung der Cointerkalation. Eine Einlagerung von solvatisiertem Lithium hat eine Volumenexpansion von über 150% zur Folge [67]. Durch diese starke Materialbeanspruchung beim Zyklisieren exfoliert der Graphit schneller. Die Folgen sind eine geringere Zyklenstabilität und somit eine geringere Lebensdauer der Elektrode. So kann die erhöhte Zyklenstabilität des modifizierten Graphits im Vergleich zum unmodifizierten Graphit erklärt werden.

Eine geringere Einlagerung von solvatisiertem Lithium wurde an mit Kupfer(II)-oxid beschichtetem Graphit bereits von HUANG beobachtet [58]. Als mögliche Erklärungen wurden ein durch die Beschichtung katalysiertes Abstreifen der Solvathülle und ein positiver Einfluss beim Transport von Lithiumionen an die Graphitoberfläche genannt.

8 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich Metalle und Metalloxide auf die Oberfläche eines synthetischen, jedoch nicht für die Verwendung in Lithiumionenakkumulatoren oder anderen Batterien optimierten Graphits aufbringen lassen.

Eine chemische Anbindung von SiO_x -Gruppen war nur in geringem Maße möglich. Durch eine Vorbehandlung des Graphits wurde versucht, die Möglichkeit der chemischen Anbindung zu verbessern. Durch diese Vorbehandlung konnte der Massenanteil an SiO_x -Gruppen erhöht werden. Die Beschichtung mit dieser Methode führte allerdings zu einer ungleichmäßigen Verteilung der SiO_x -Gruppen auf der Graphitoberfläche. Aus diesem Grund wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

Ein Ansatz zur physikalischen Anbindung von Metallen und Metalloxiden war erfolgreicher als der Versuch der chemischen Anbindung von SiO_x . Neben Kupfer konnten auch Silber, Gold, Nickel und Bismut sowie Magnesiumoxid, Antimonoxid, Zinnoxid und Zinkoxid auf die Graphitoberfläche aufgebracht werden. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden weitere Abschätzungen gemacht, ob bei der Zersetzung eines Metallcarboxylats das entsprechende Metall oder das entsprechende Metalloxid gebildet wird. Hierzu wurde die freie Standardbildungsenthalpie des zu erwartenden Metalloxids mit der freien Standardbildungsenthalpie des Wassers verglichen. Ist der Wert für das Metalloxid höher als der Wert für Wasser, so kann die Bildung des Metalls erwartet werden, ist er geringer, so wird die Bildung des Metalloxids erwartet. Um die Richtigkeit der Abschätzungen zu überprüfen, müssten weitere Versuche mit den entsprechenden Metallcarboxylaten durchgeführt werden.

Elektrochemische Messungen an mit Kupfer, Silber und Nickel modifiziertem Graphit zeigen, dass eine Beschichtung positive Auswirkungen auf die entnehmbare Ladung und die Zyklenstabilität hat. Besonders ist hier der mit Kupfer modifizierte Graphit hervorzuheben, welcher sowohl die höchste Zyklenstabilität, als auch die höchste entnehmbare Ladung aller gemessenen Proben aufwies. Die erhöhte

Zyklusstabilität konnte durch eine verminderte Cointercalation von solvatisiertem Lithium erklärt werden, welche durch cyclovoltammetrische Messungen nachgewiesen werden konnte. Auch eine Auswirkung der Modifizierung auf die Bildung der SEI konnte beobachtet werden. Da die SEI-Bildung in situ allerdings nicht analysiert werden kann, konnte nicht gesagt werden, wie genau die SEI beeinflusst wird.

Zudem ist es möglich, dass mit der verwendeten Methode mehrere Metalle nebeneinander auf den Graphit aufgebracht werden. Erste Versuche, um eine Beschichtung mit Kupfer und Silber nebeneinander zu generieren, waren erfolgreich. Dieser Ansatz sollte mit dem Ziel, andere Metalle und Metalloxide nebeneinander auf die Graphitoberfläche aufzubringen, weiterverfolgt werden. Auch eine Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften dieser Materialien ist notwendig.

Ein weiterer Punkt, der in künftigen Arbeiten geklärt werden muss, ist der Einfluss der in dieser Arbeit vorgestellten Modifikationen auf einem Graphit, der bereits für den Einsatz in Lithiumionenakkumulatoren optimiert ist. Neben der Untersuchung an anderen Graphiten wäre auch eine Durchführung der Modifizierung und eine elektrochemische Charakterisierung an anderen Anoden- und Kathodenmaterialien (z. B. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiMn_2O_4 oder LiFePO_4) interessant.

9 Anhang

9.1 Röntgendiffraktogramme

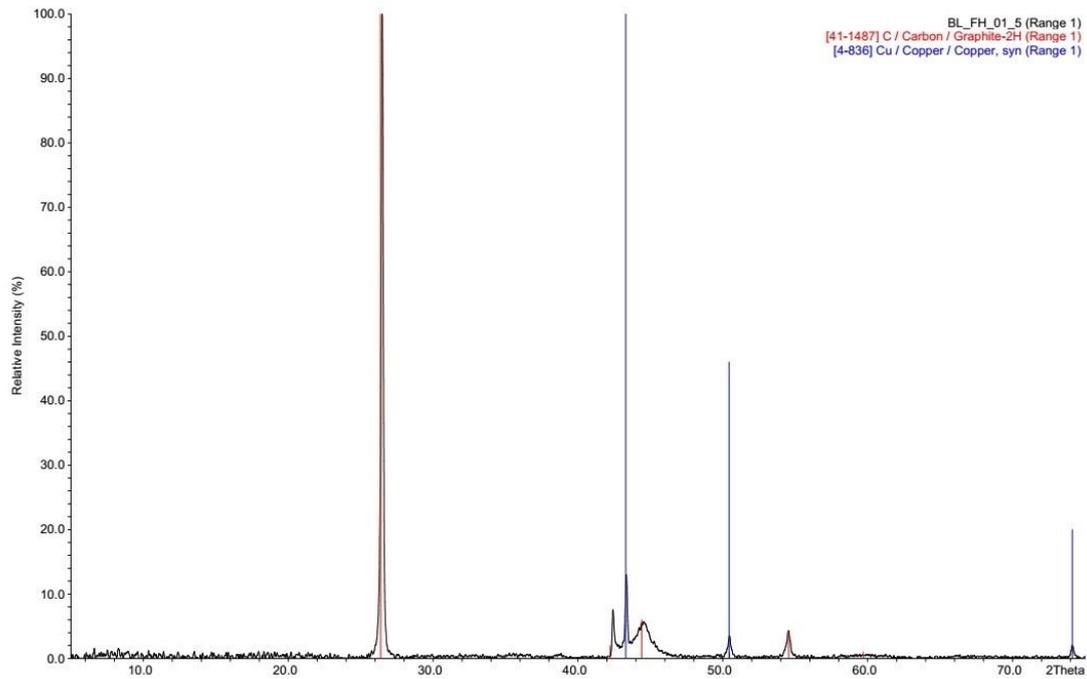


Abbildung 48: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu1 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Kupfer (blau).

9 Anhang

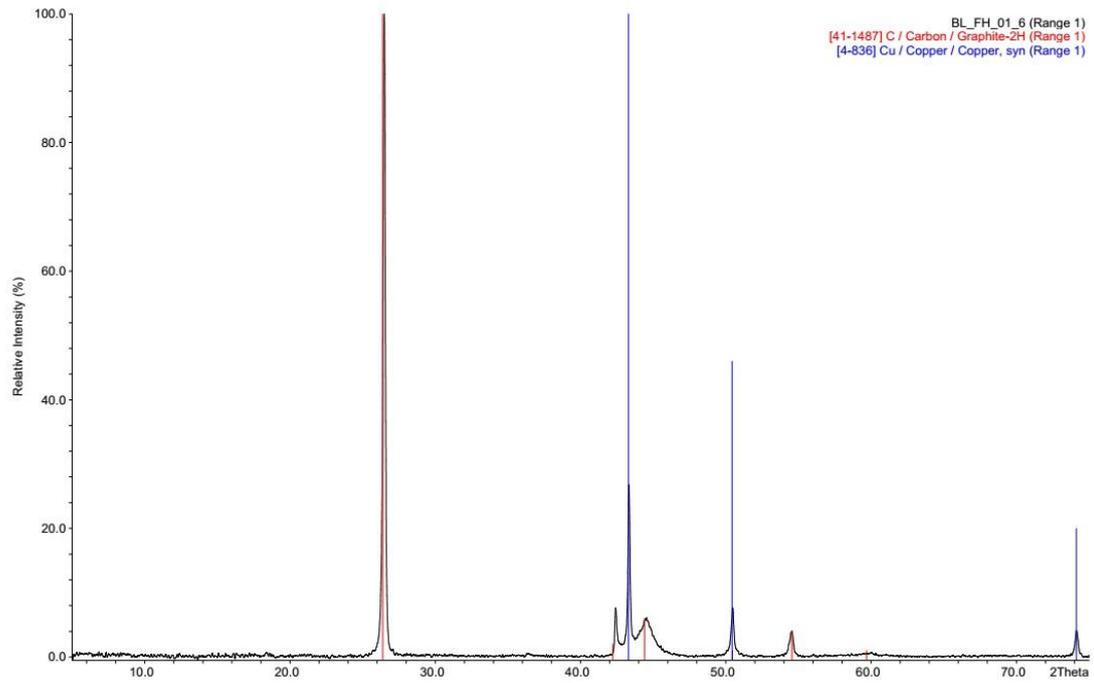


Abbildung 49: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu2 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Kupfer (blau).

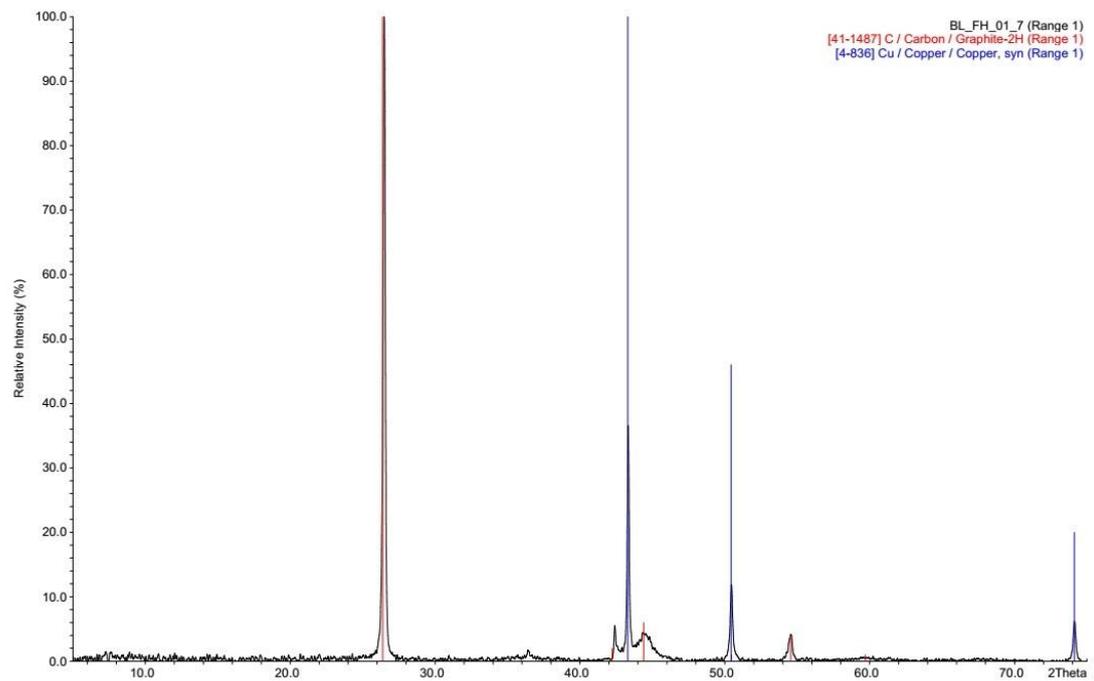


Abbildung 50: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu3 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Kupfer (blau).

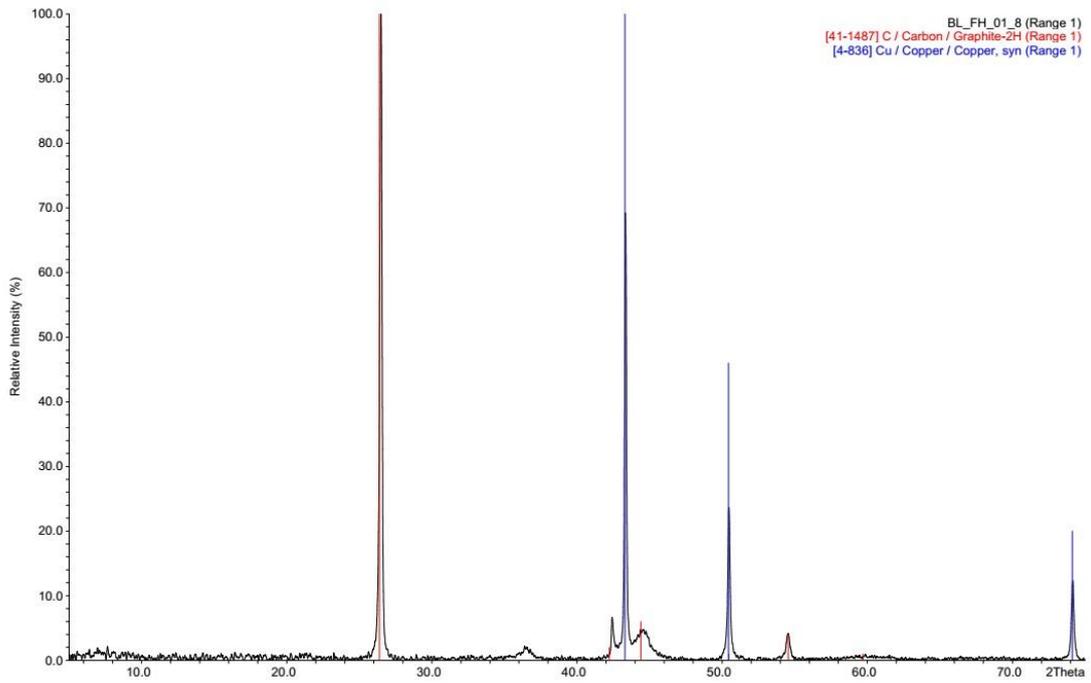


Abbildung 51: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu4 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Kupfer (blau).

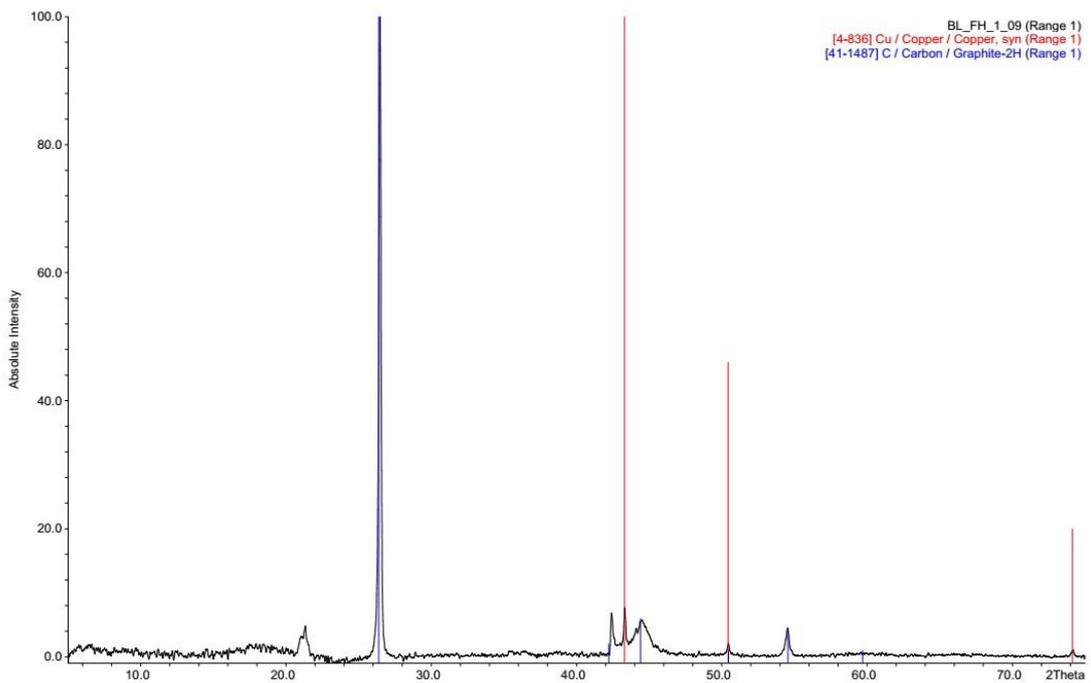


Abbildung 52: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu5 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Kupfer (blau).

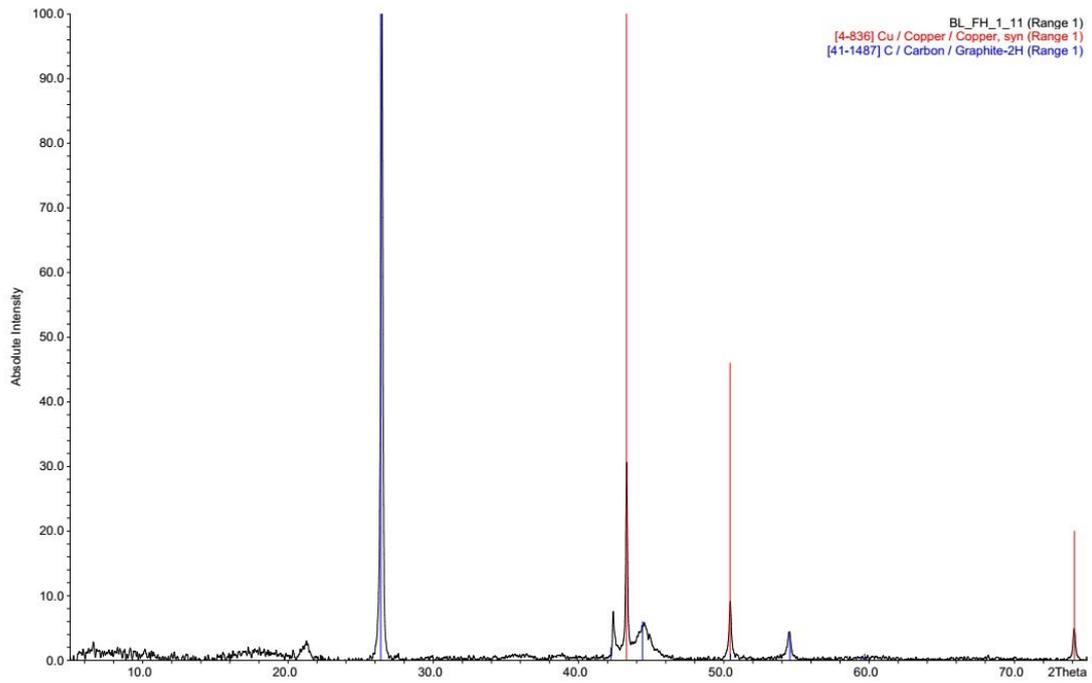


Abbildung 53: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu6 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Kupfer (blau).

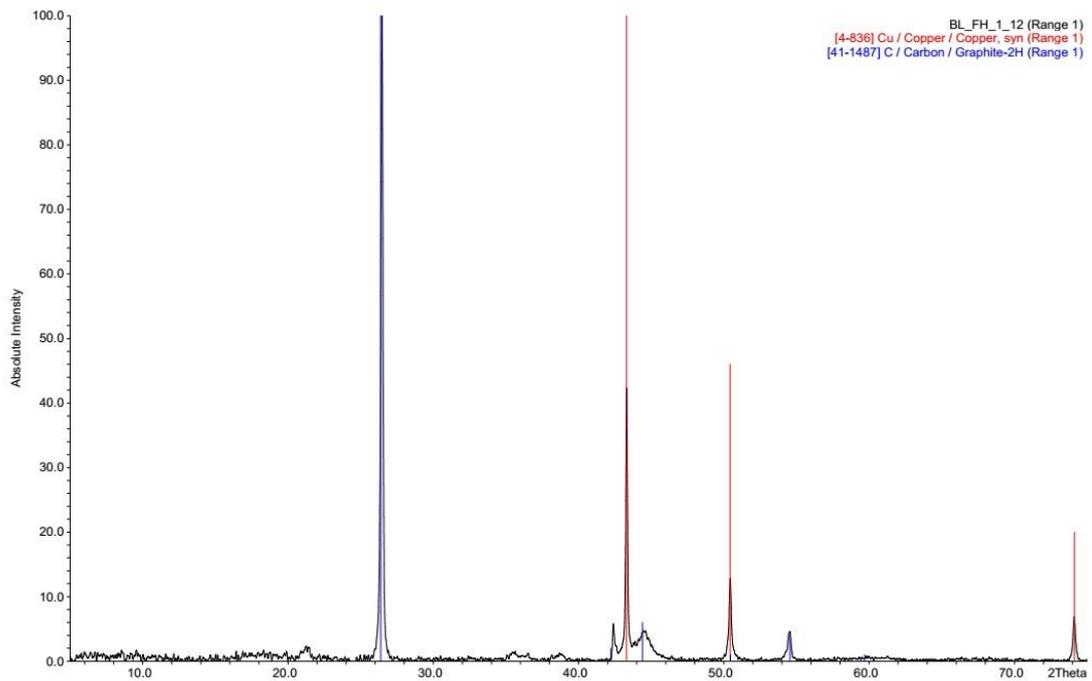


Abbildung 54: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu7 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Kupfer (blau).

9 Anhang

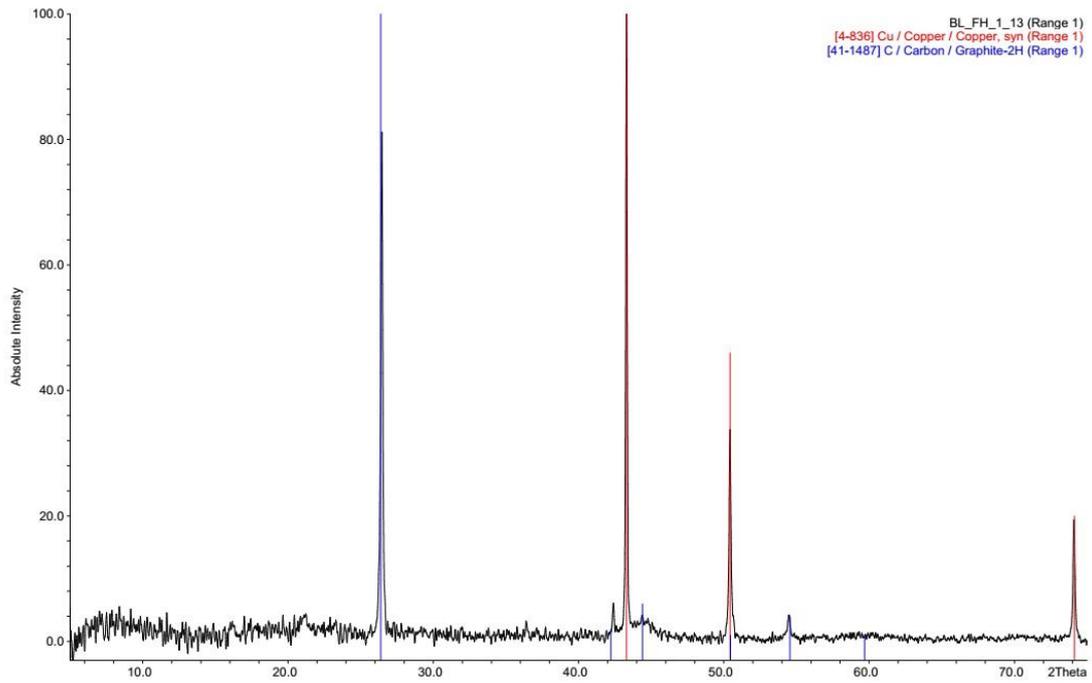


Abbildung 55: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu8 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Kupfer (blau).

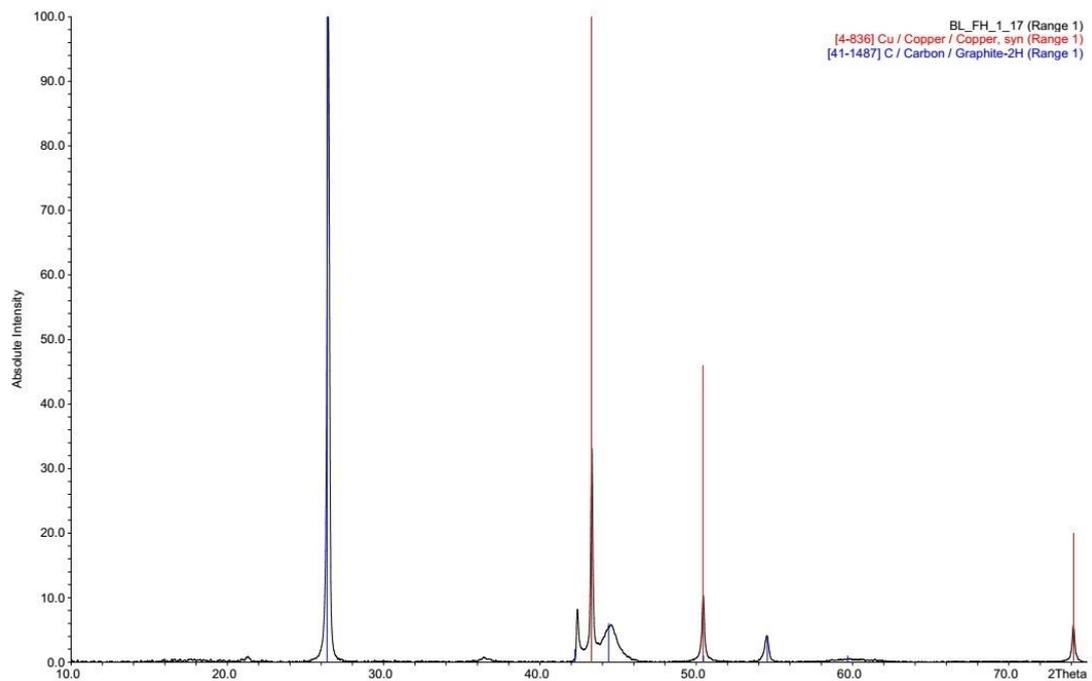


Abbildung 56: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu9 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Kupfer (blau).

9 Anhang

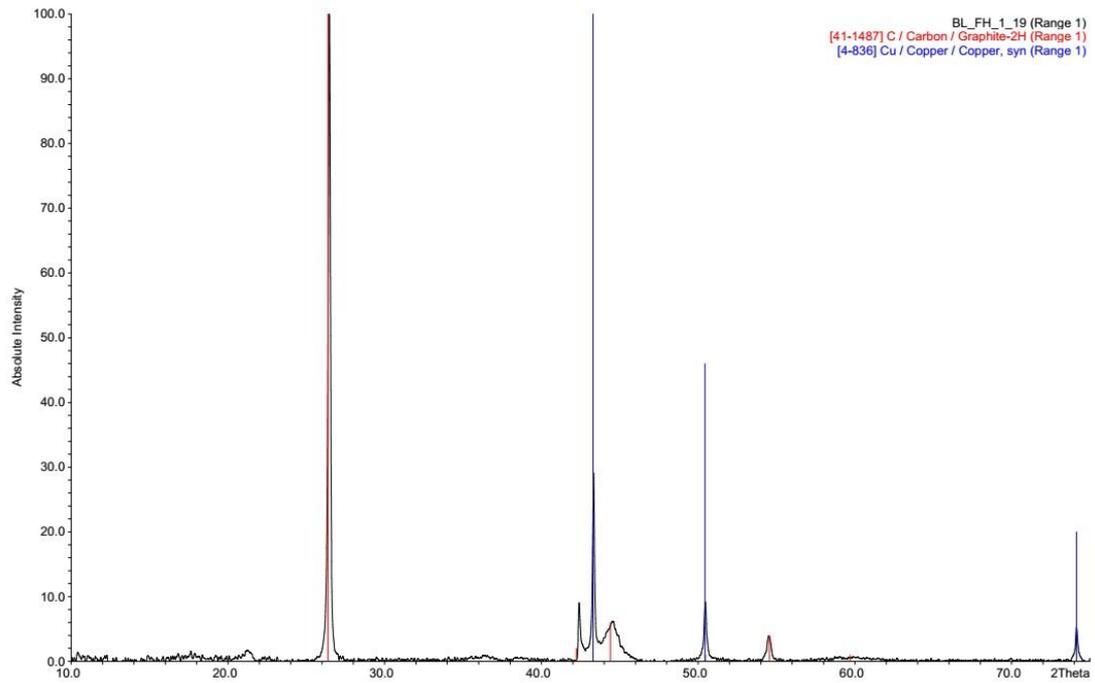


Abbildung 57: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu10 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Kupfer (blau).

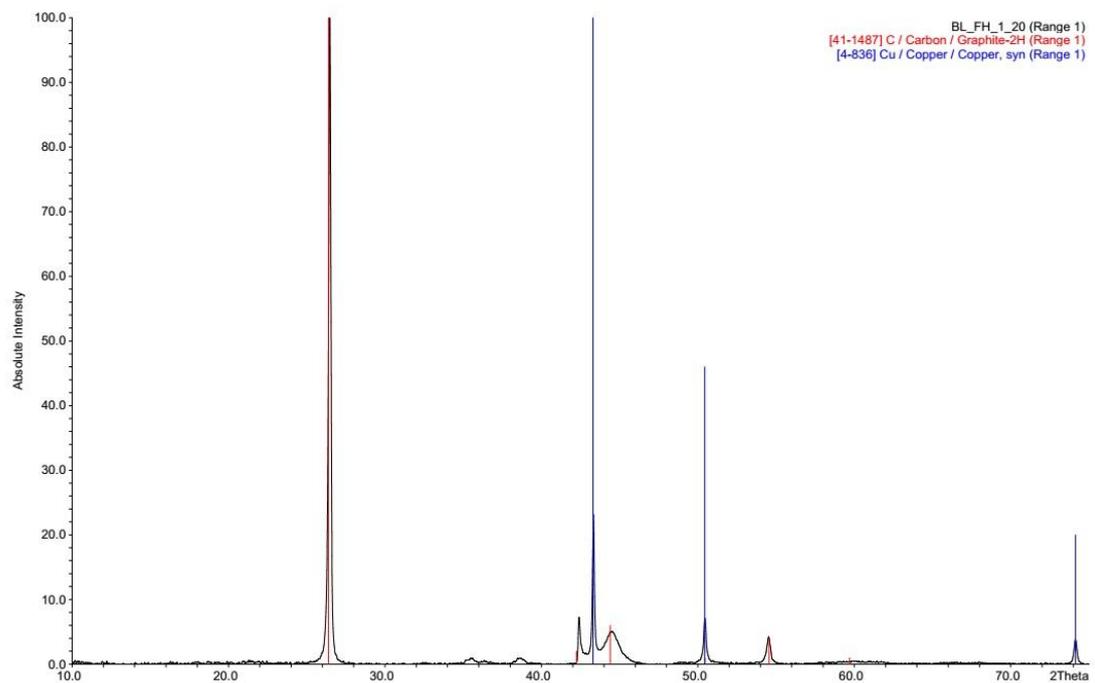


Abbildung 58: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu11 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Kupfer (blau).

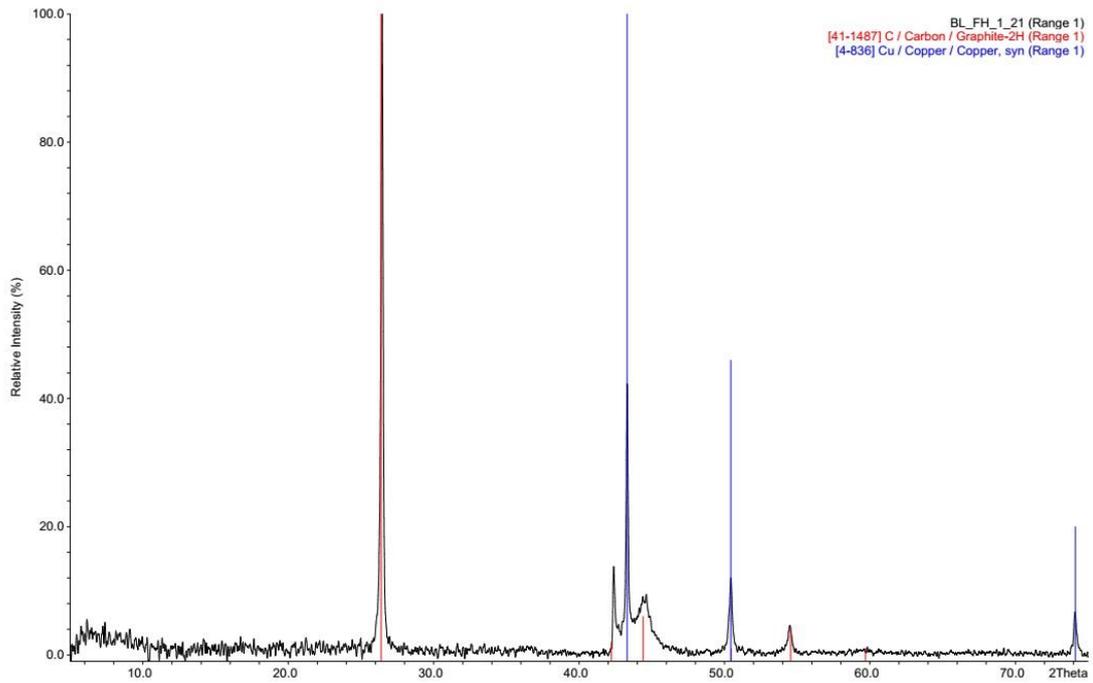


Abbildung 59: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu12 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Kupfer (blau).

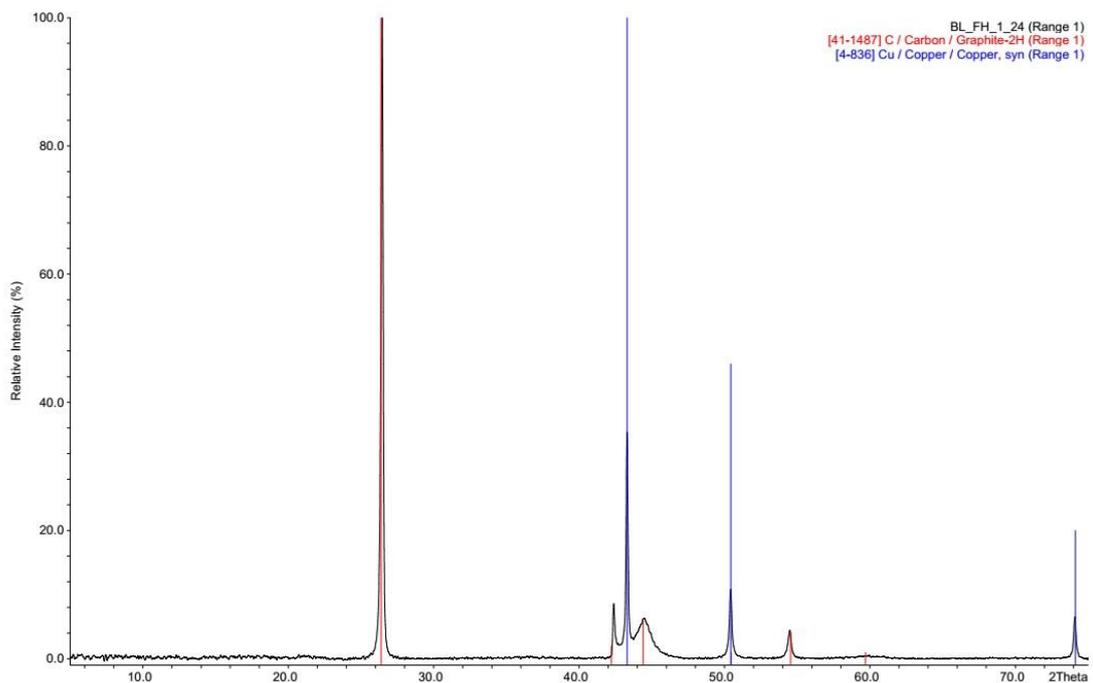


Abbildung 60: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu13 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Kupfer (blau).

9 Anhang

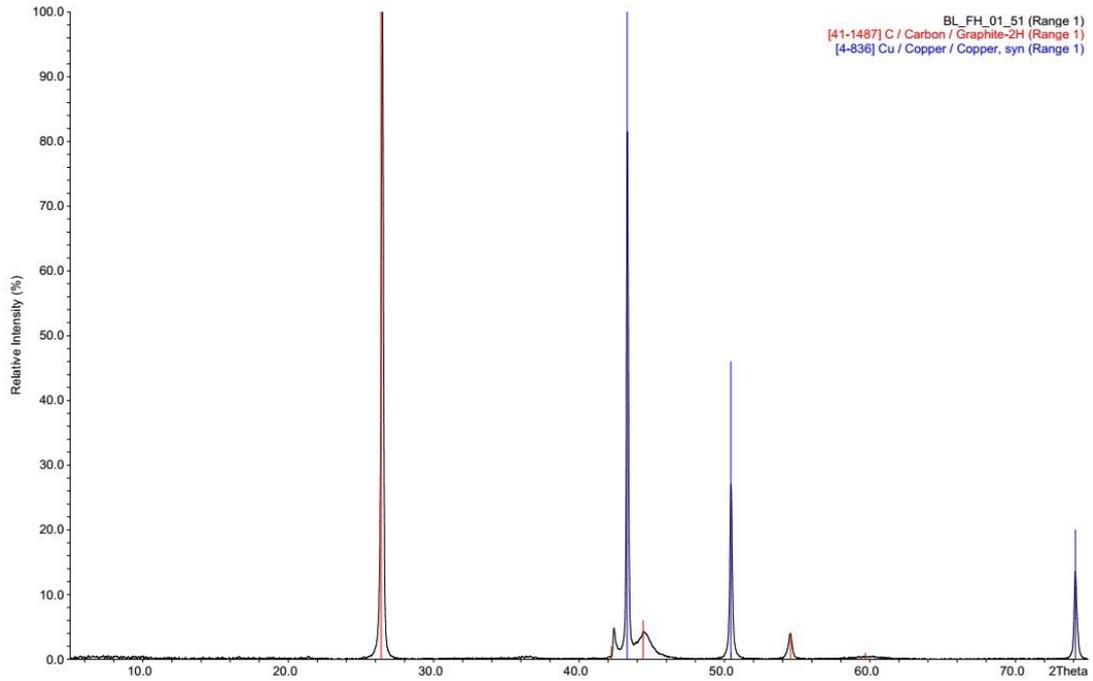


Abbildung 61: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu14 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Kupfer (blau).

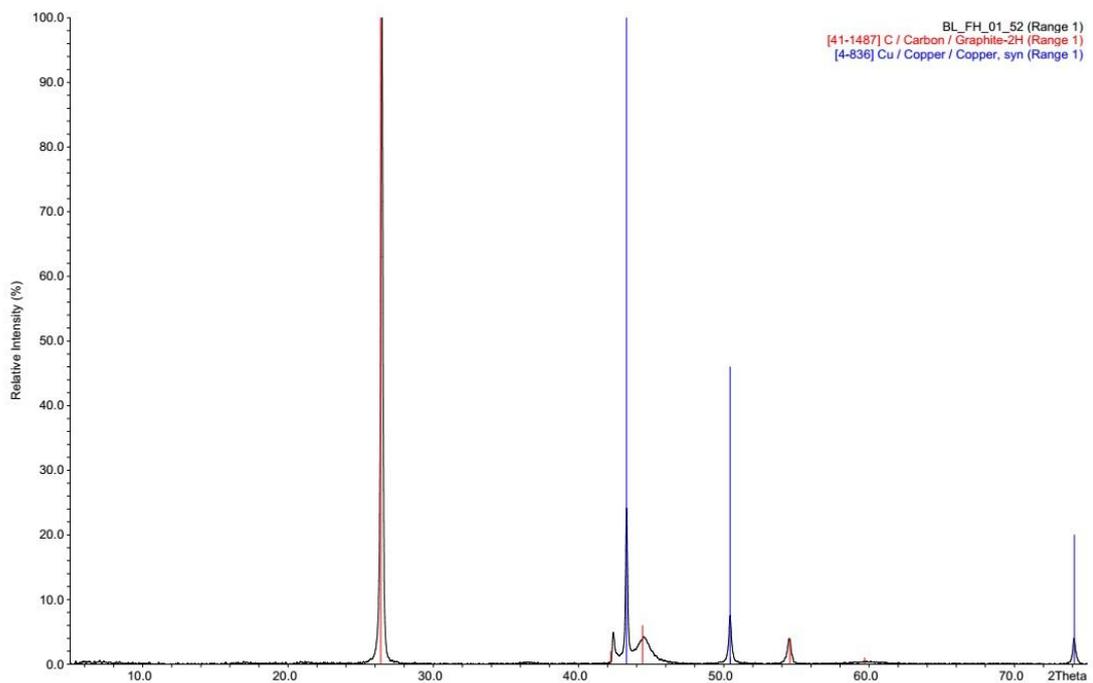


Abbildung 62: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu15 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Kupfer (blau).

9 Anhang

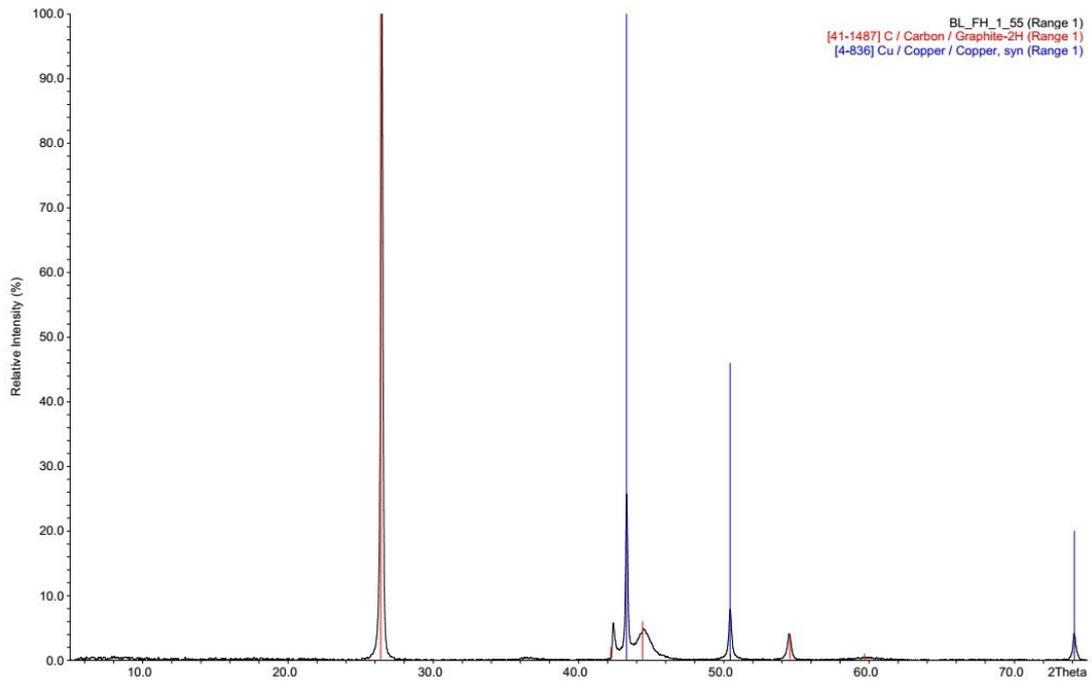


Abbildung 63: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu16 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Kupfer (blau).

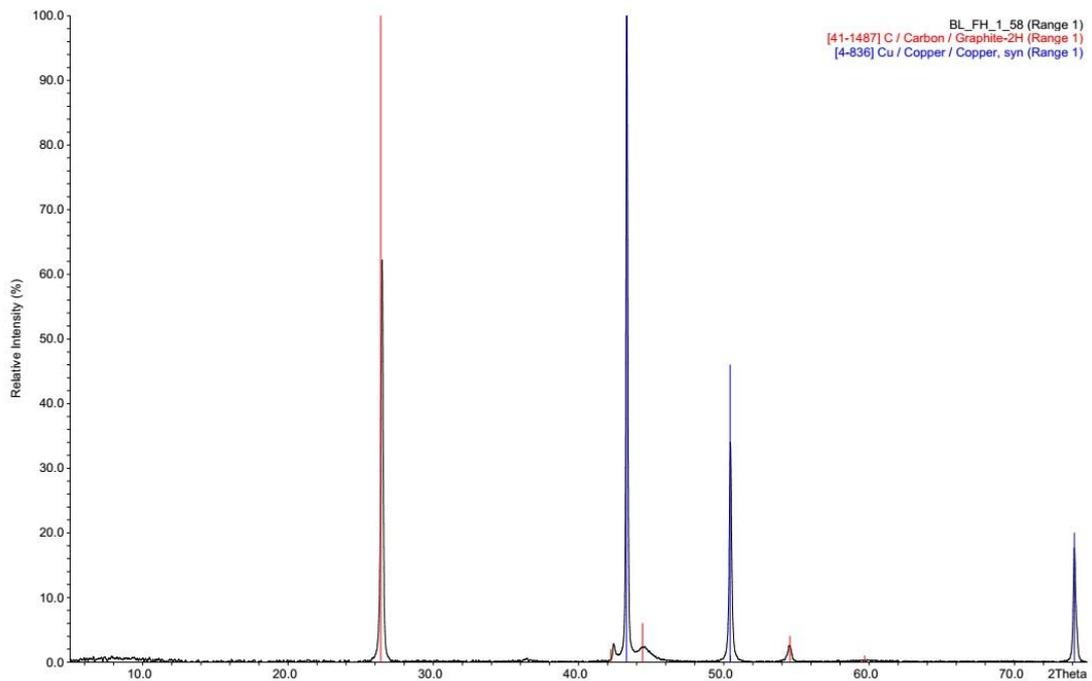


Abbildung 64: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu17 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Kupfer (blau).

9 Anhang

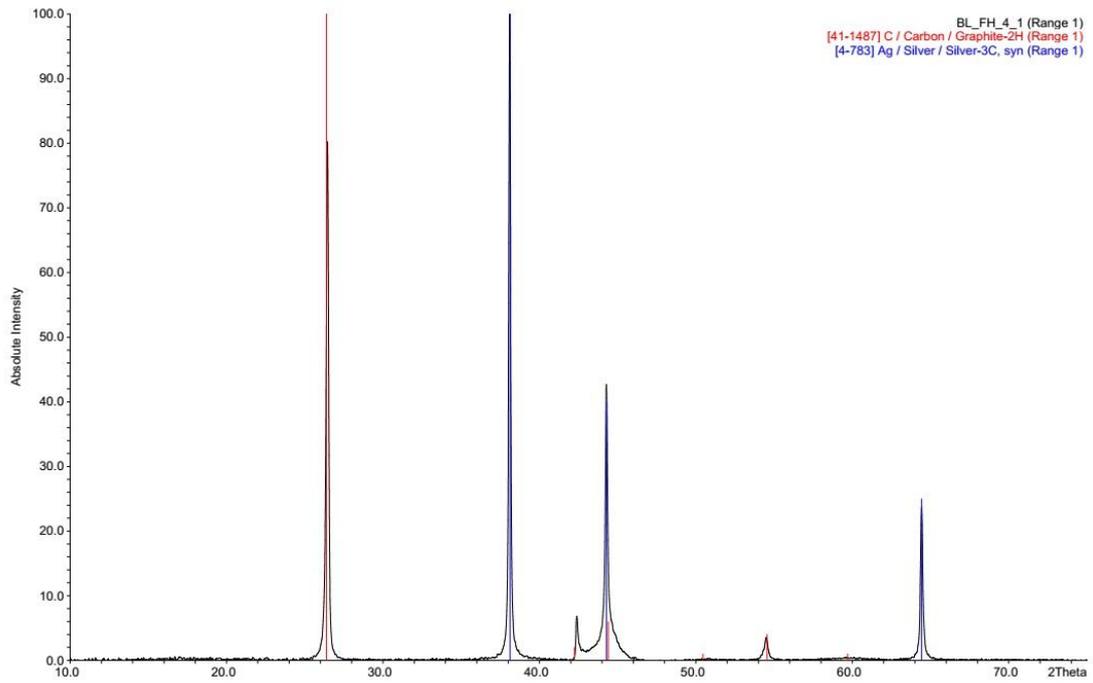


Abbildung 65: Röntgendiffraktogramm der Probe Ag1 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Silber (blau).

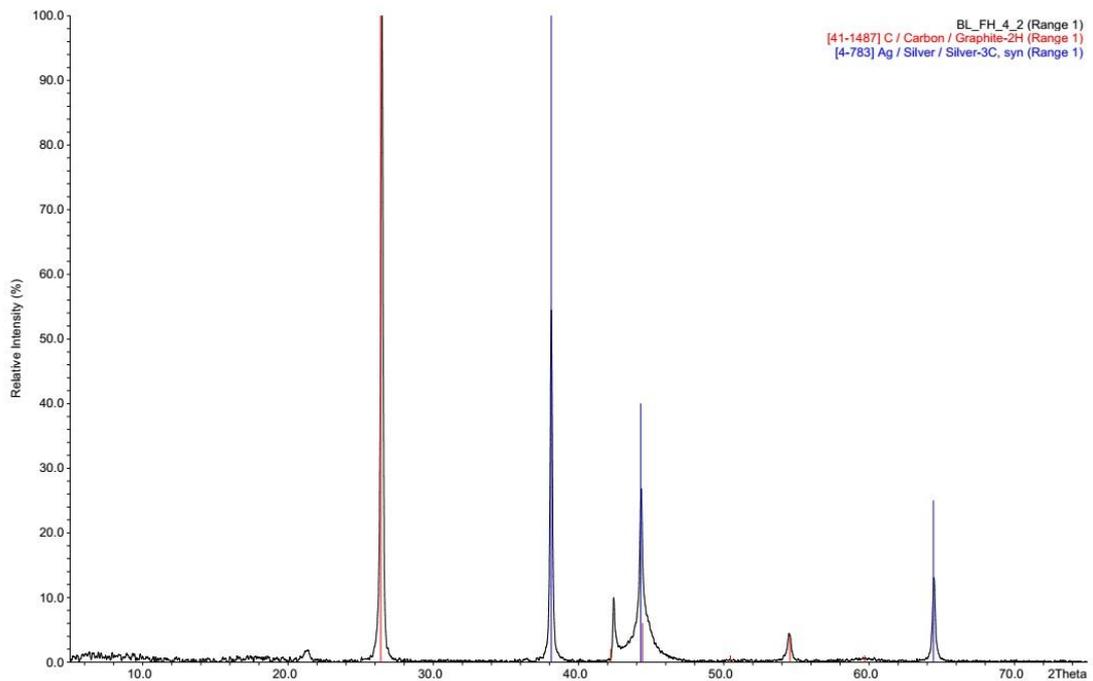


Abbildung 66: Röntgendiffraktogramm der Probe Ag2 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Silber (blau).

9 Anhang

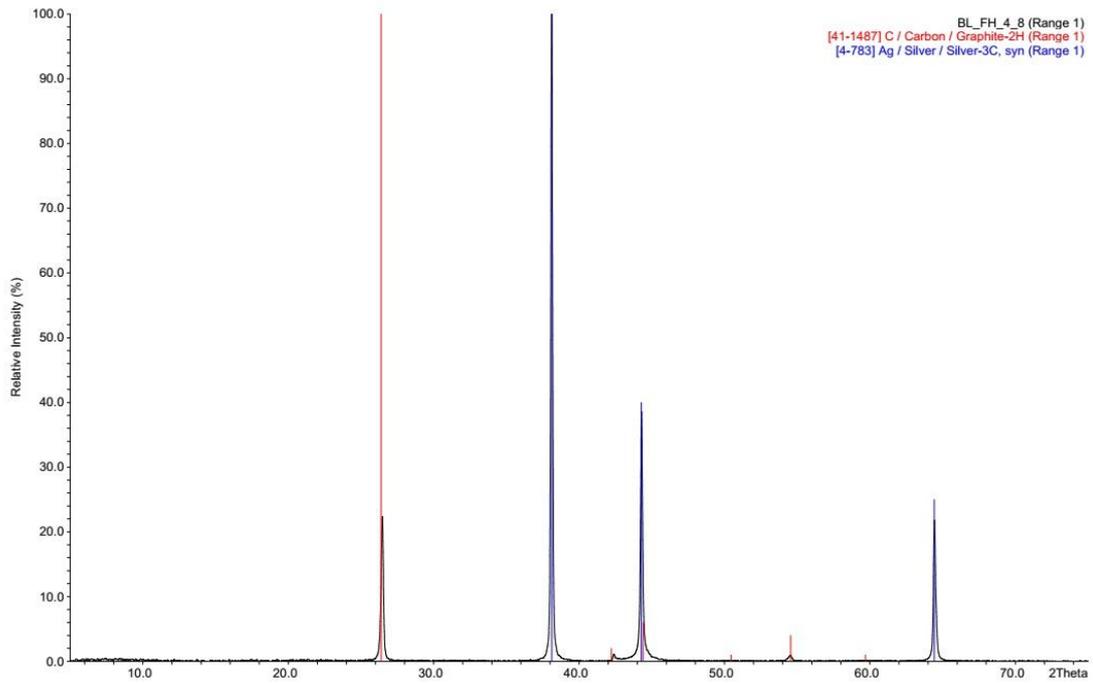


Abbildung 67: Röntgendiffraktogramm der Probe Ag3 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Silber (blau).

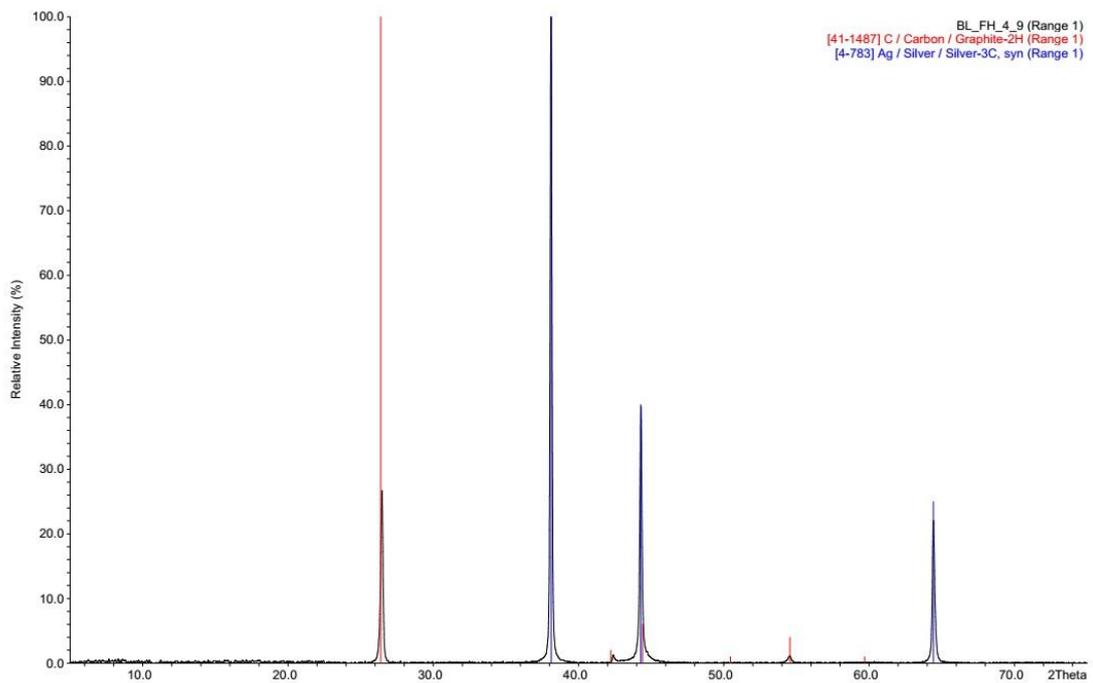


Abbildung 68: Röntgendiffraktogramm der Probe Ag4 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Silber (blau).

9 Anhang

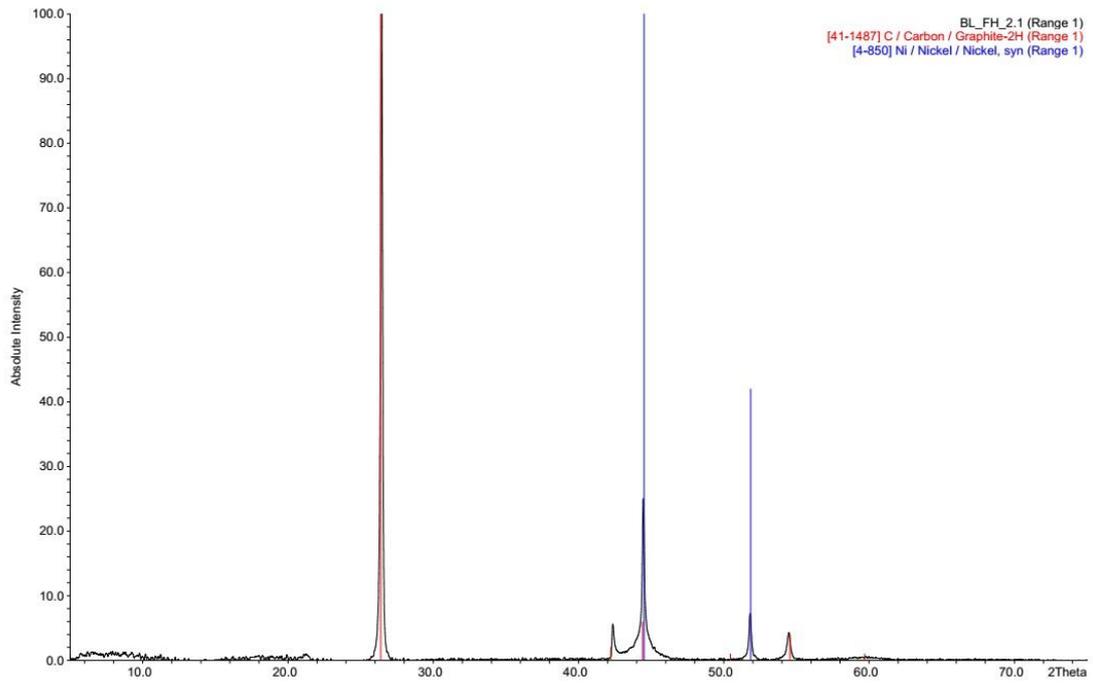


Abbildung 69: Röntgendiffraktogramm der Probe Ni1 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Nickel (blau).

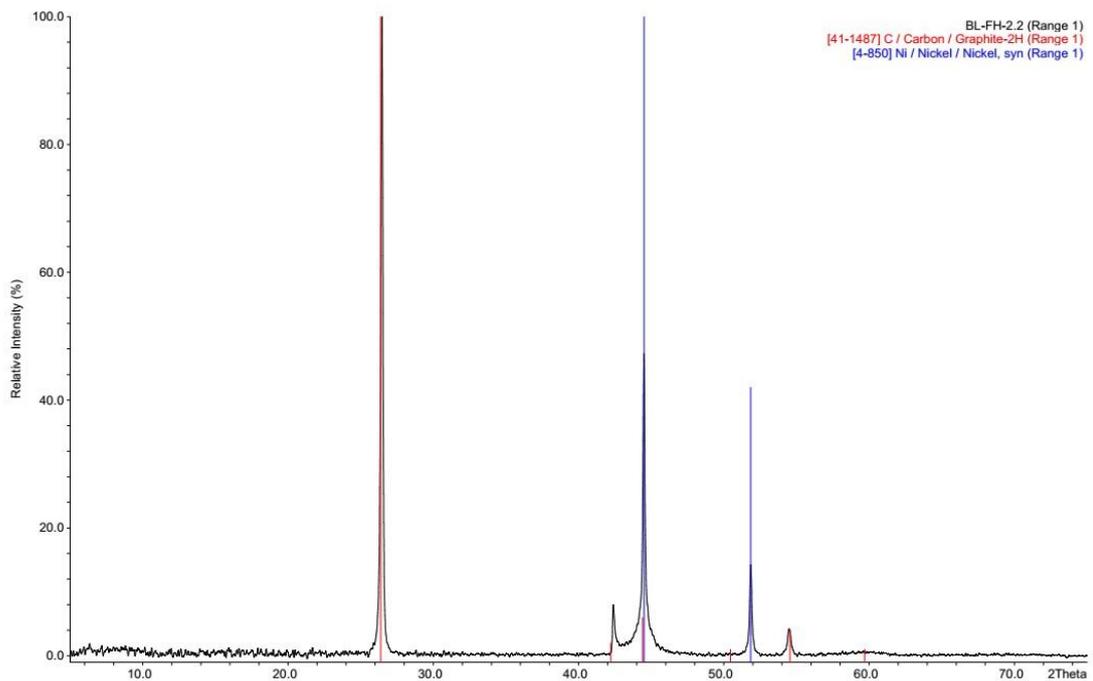


Abbildung 70: Röntgendiffraktogramm der Probe Ni2 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Nickel (blau).

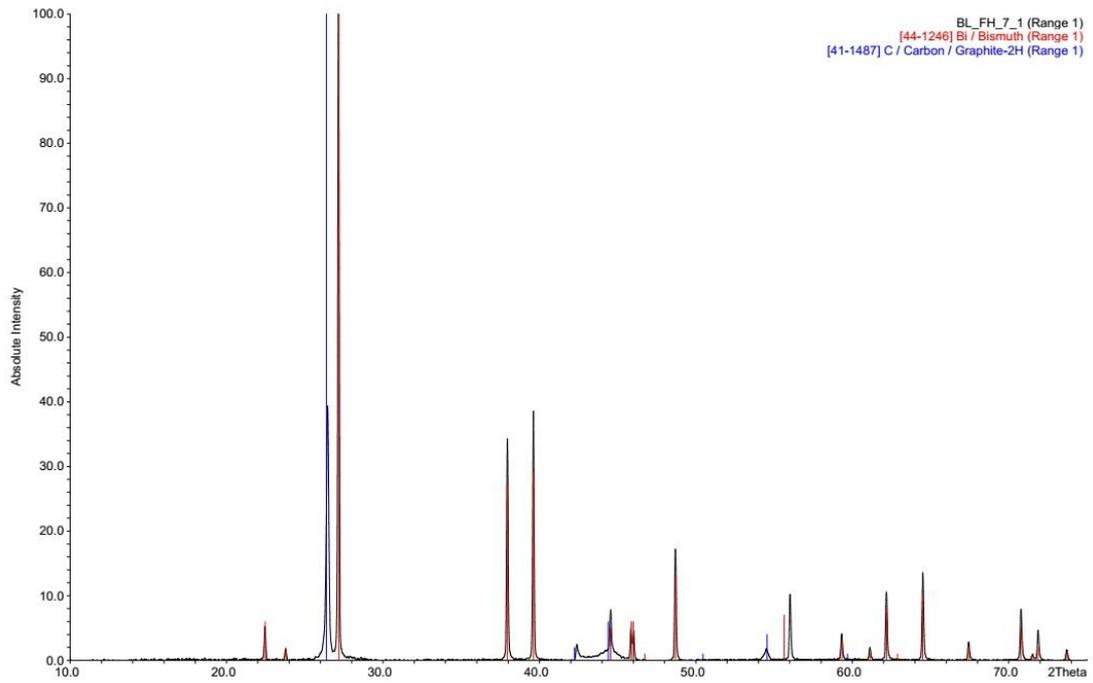


Abbildung 71: Röntgendiffraktogramm der Probe Bi1 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Bismut (blau).

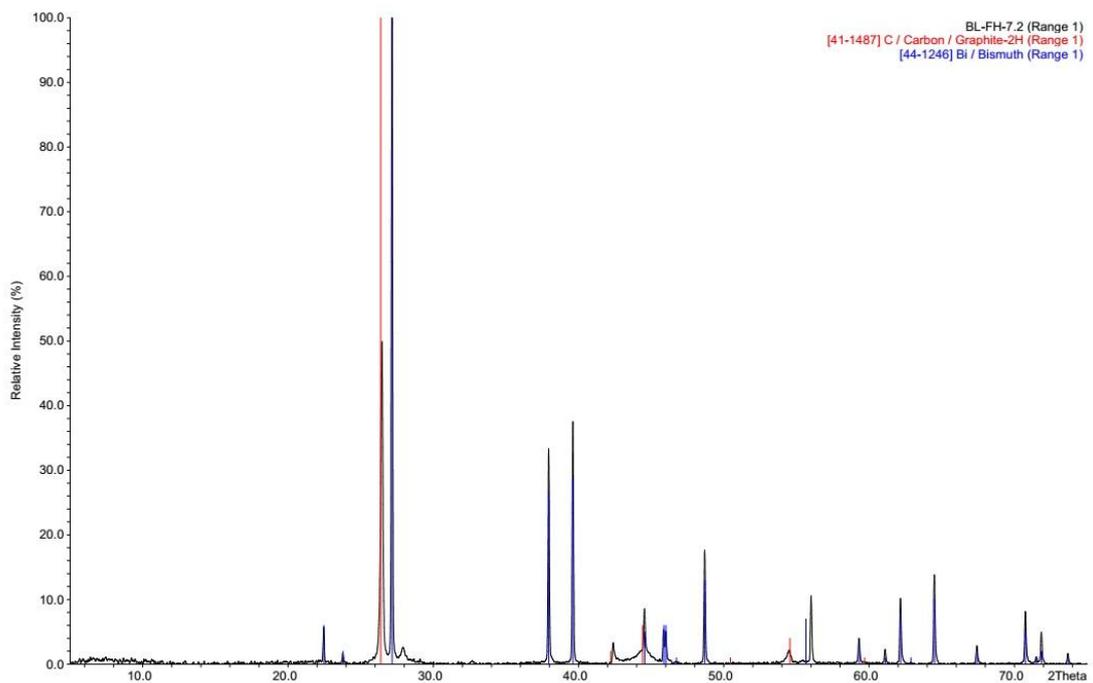


Abbildung 72: Röntgendiffraktogramm der Probe Bi2 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Bismut (blau).

9 Anhang

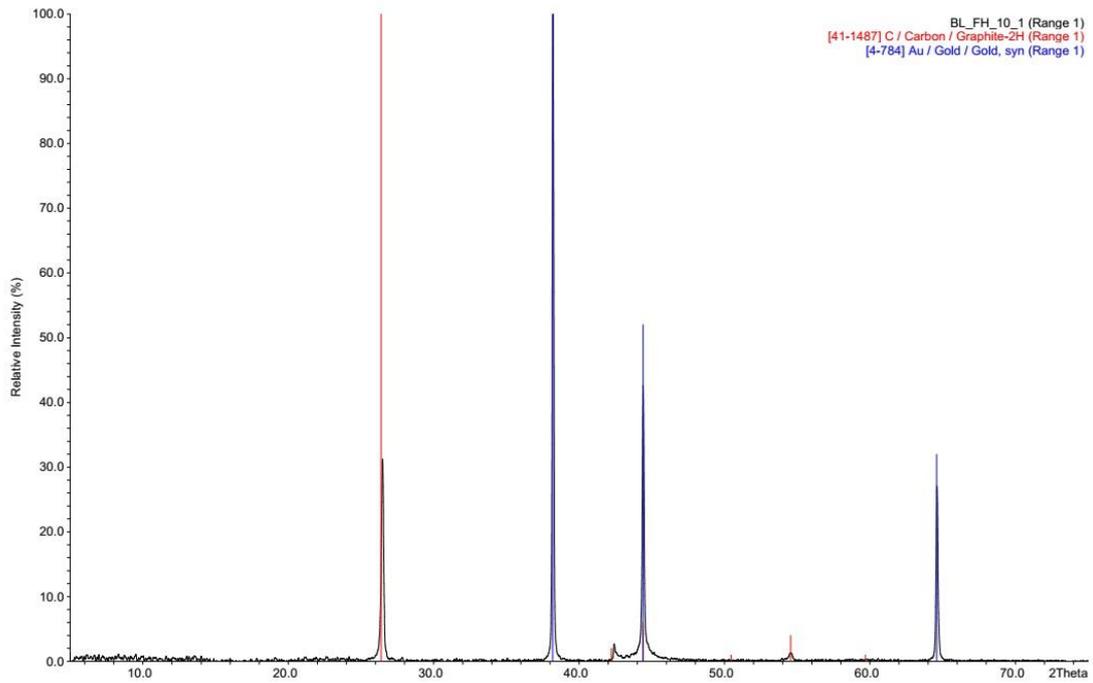


Abbildung 73: Röntgendiffraktogramm der Probe Au1 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Gold (blau).

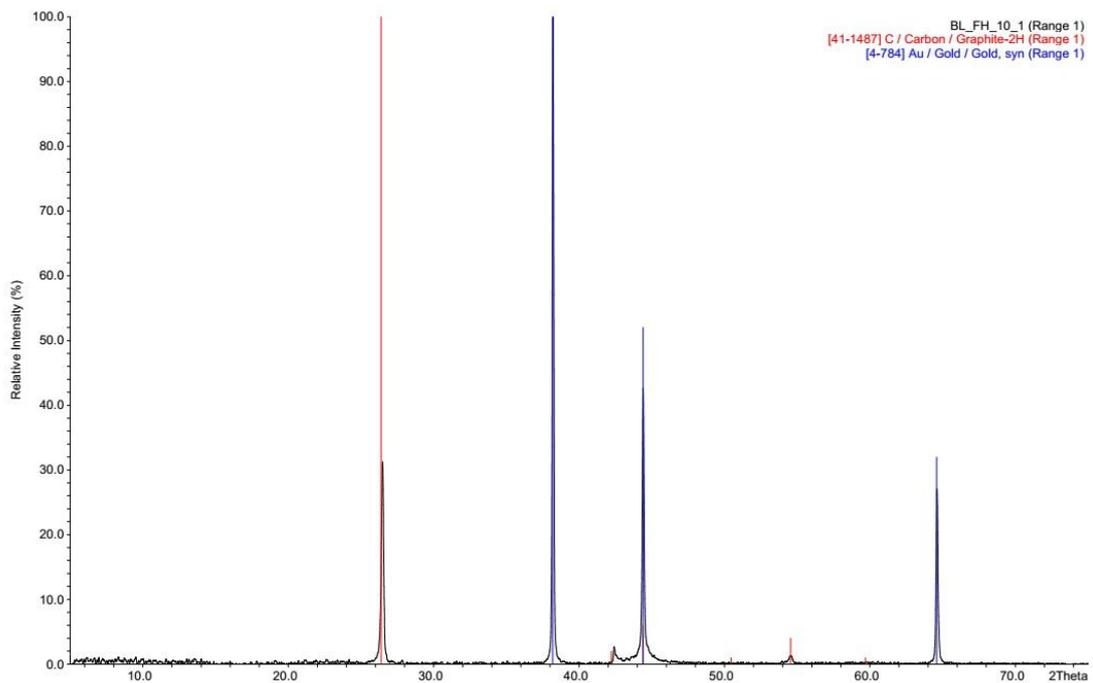


Abbildung 74: Röntgendiffraktogramm der Probe Au2 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Gold (blau).

9 Anhang

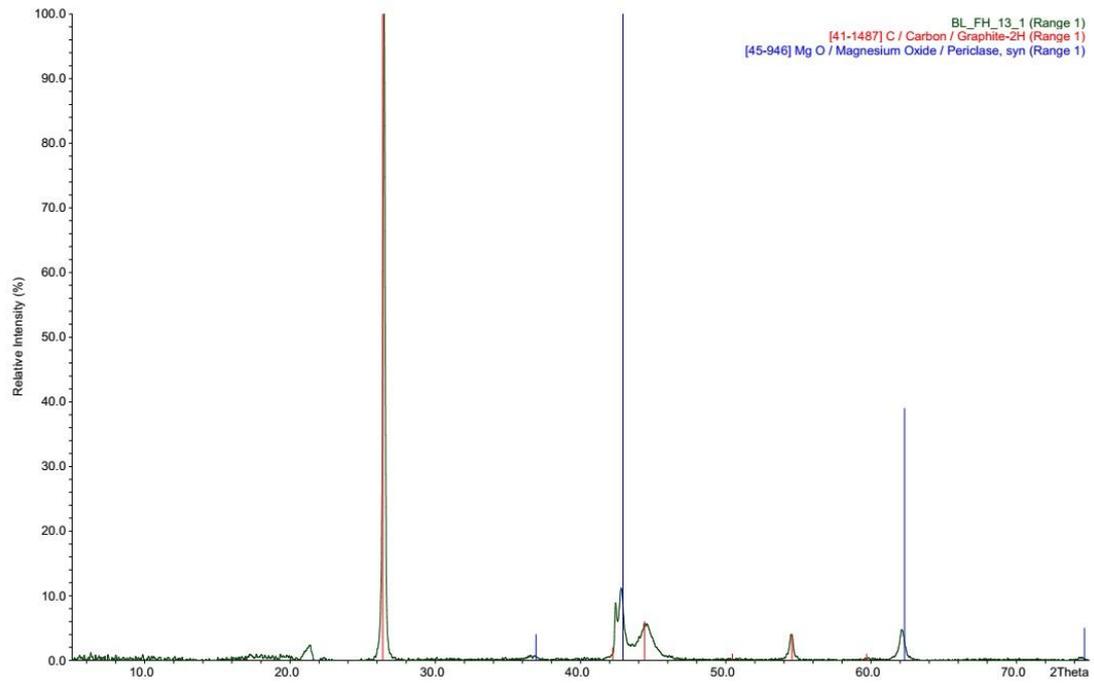


Abbildung 75: Röntgendiffraktogramm der Probe Mg1 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Periklas (blau).

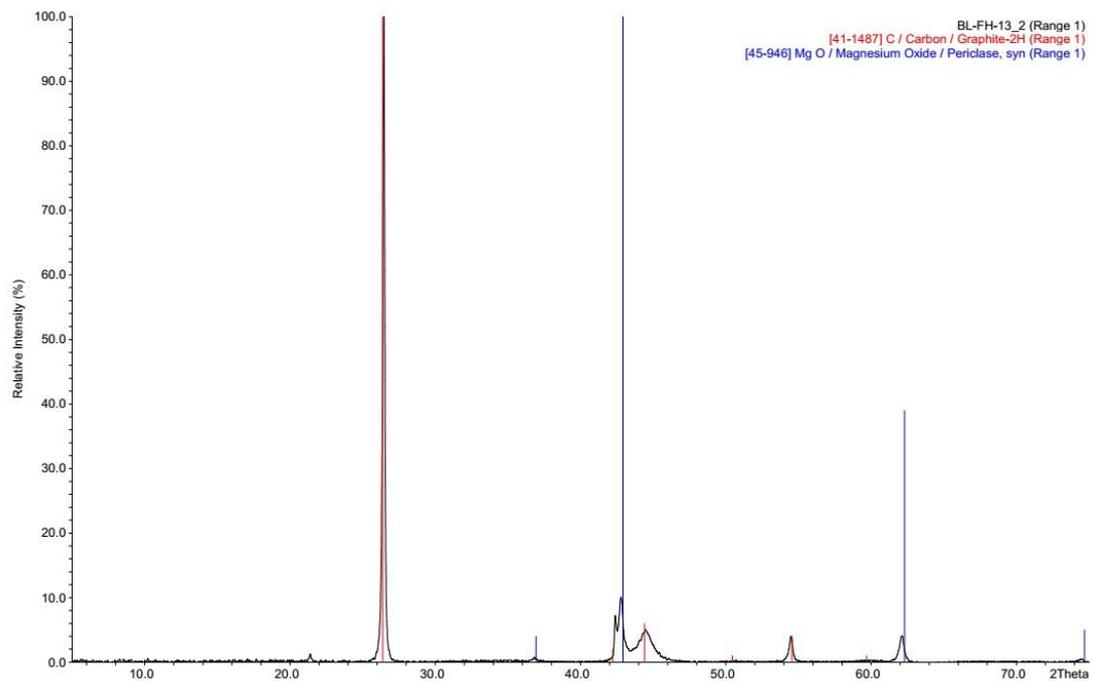


Abbildung 76: Röntgendiffraktogramm der Probe Mg2 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Periklas (blau).

9 Anhang

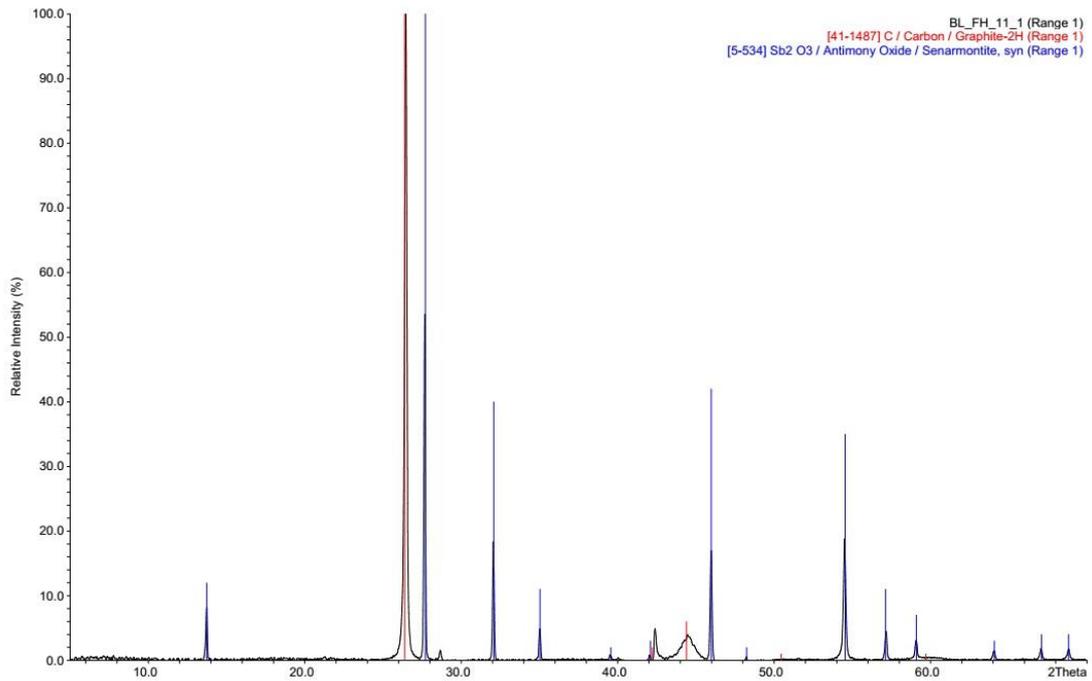


Abbildung 77: Röntgendiffraktogramm der Probe Sb1 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Senarmontit (blau).

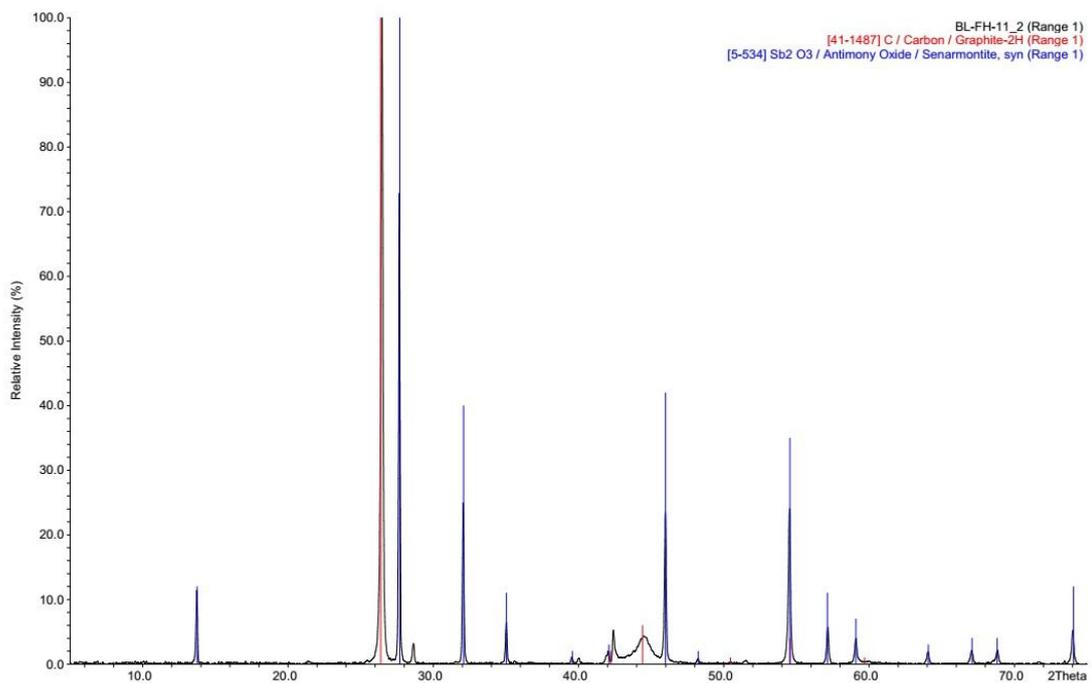


Abbildung 78: Röntgendiffraktogramm der Probe Sb2 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Senarmontit (blau).

9 Anhang

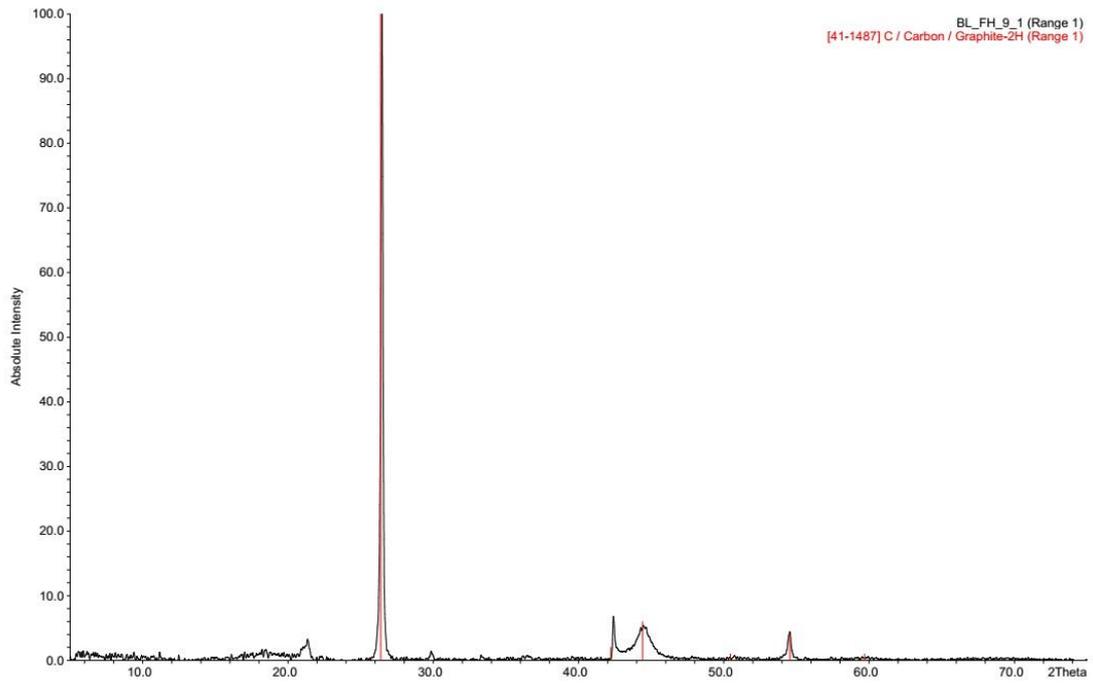


Abbildung 79: Röntgendiffraktogramm der Probe Sn1 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot).

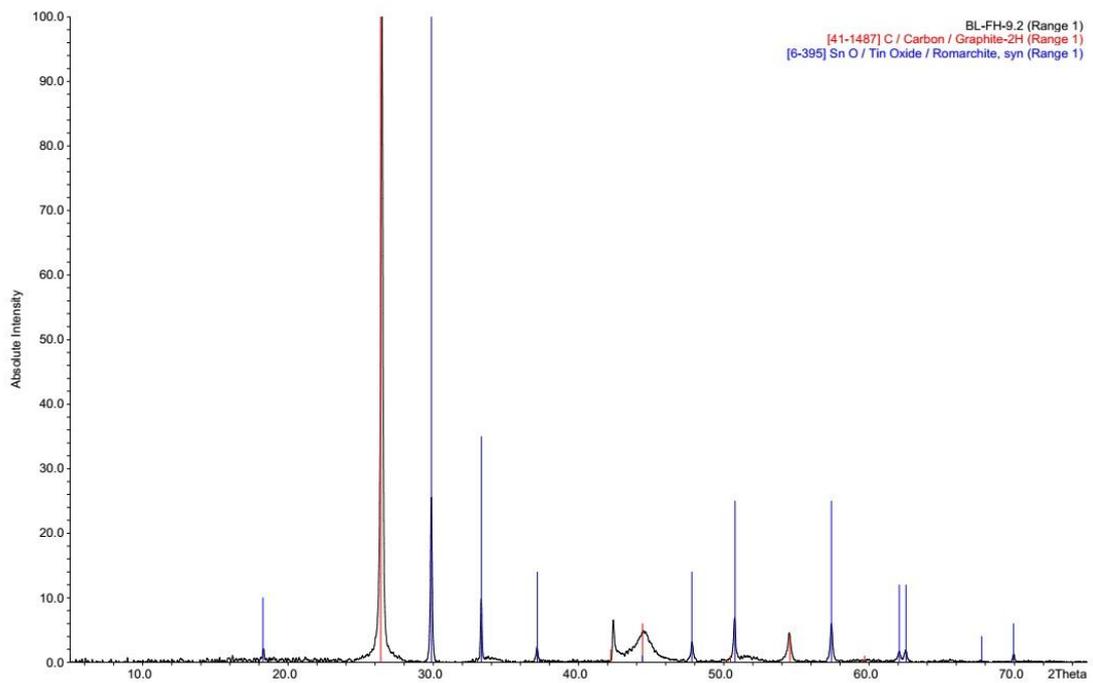


Abbildung 80: Röntgendiffraktogramm der Probe Sn2 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Romarchit (blau).

9 Anhang

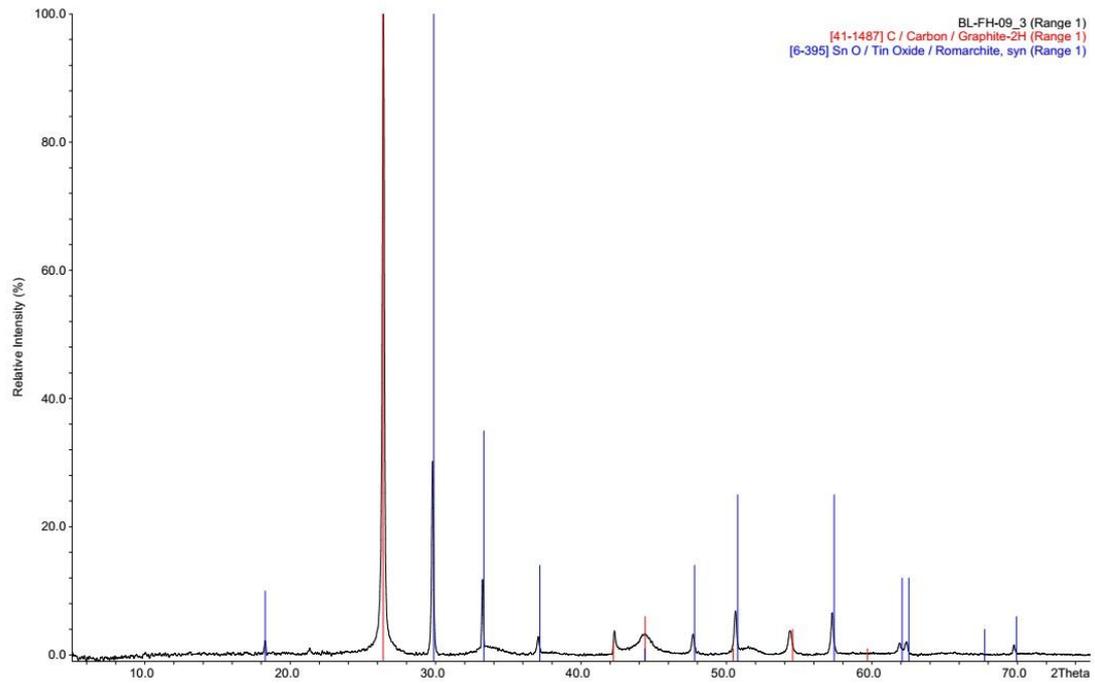


Abbildung 81: Röntgendiffraktogramm der Probe Sn3 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Romarchit (blau).

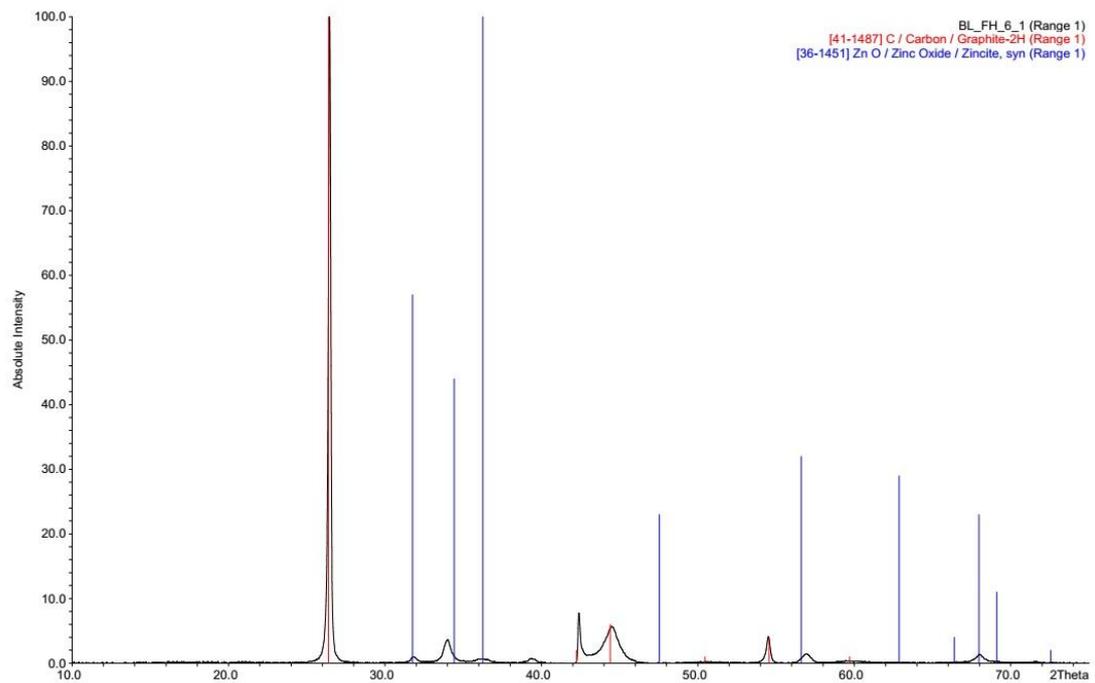


Abbildung 82: Röntgendiffraktogramm der Probe Zn1 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Zinkit (blau).

9 Anhang

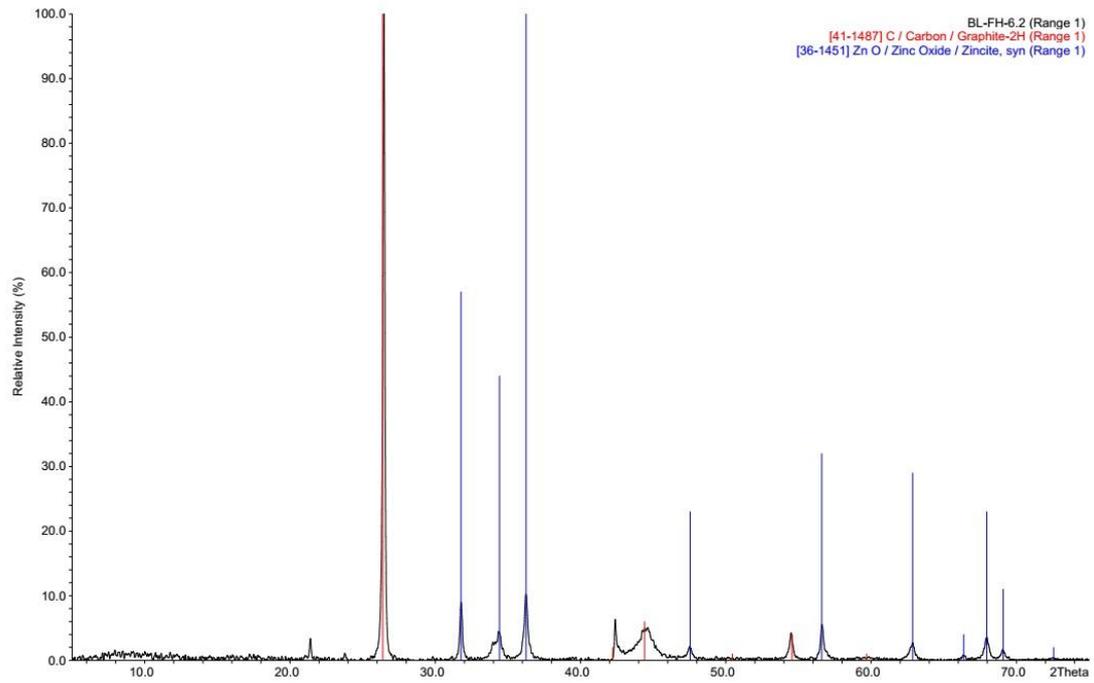


Abbildung 83: Röntgendiffraktogramm der Probe Zn₂ mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Zinkit (blau).

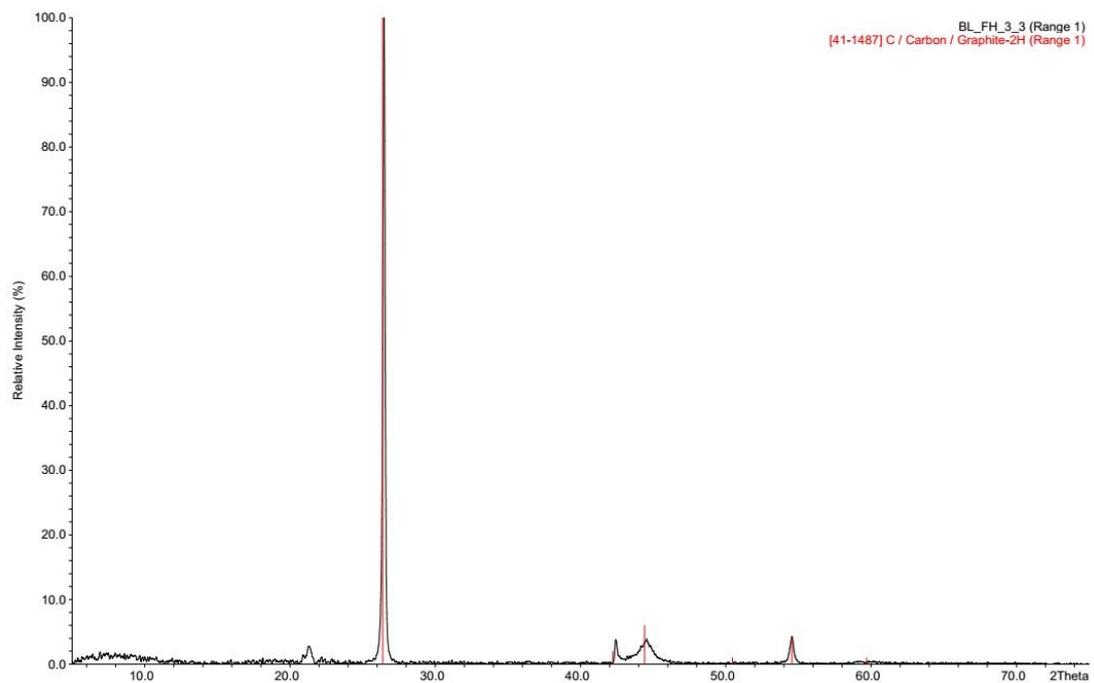


Abbildung 84: Röntgendiffraktogramm der Probe Si₁ mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot).

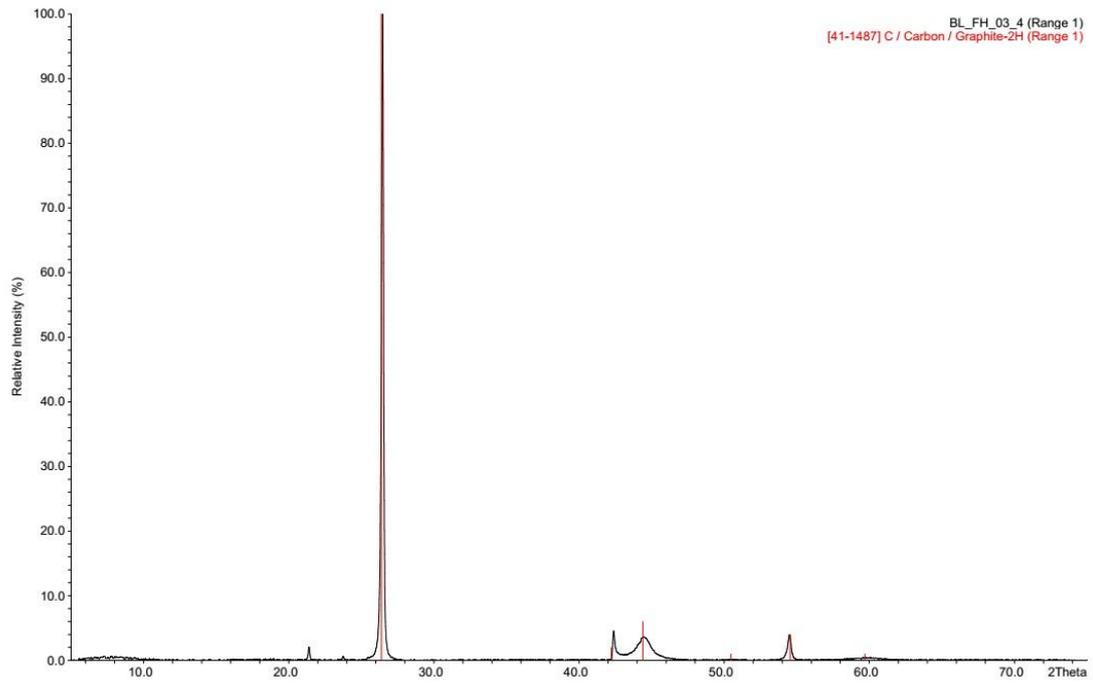


Abbildung 85: Röntgendiffraktogramm der Probe Si2 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot).

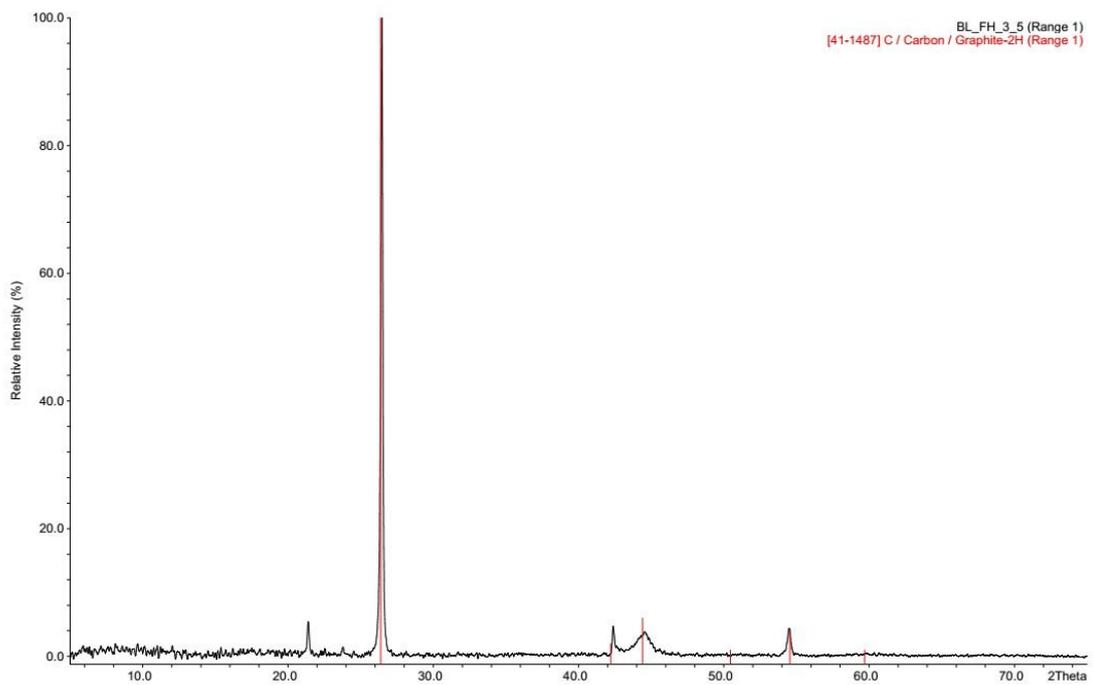


Abbildung 86: Röntgendiffraktogramm der Probe Si3 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot).

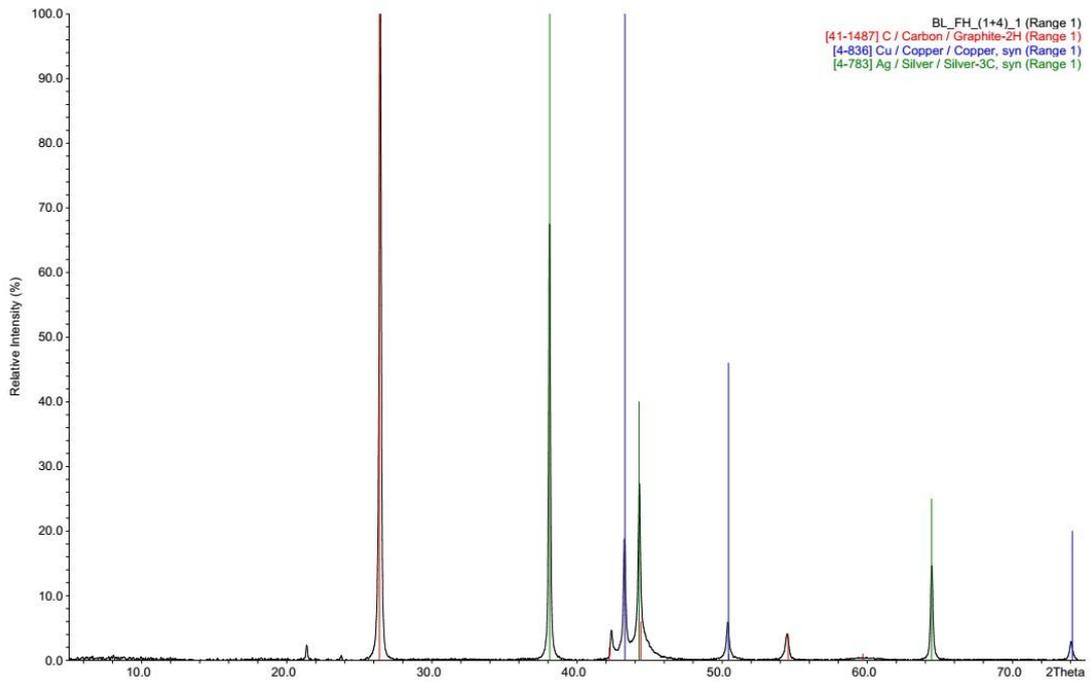


Abbildung 87: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu+Ag1 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot), Kupfer (blau) und Silber (grün).

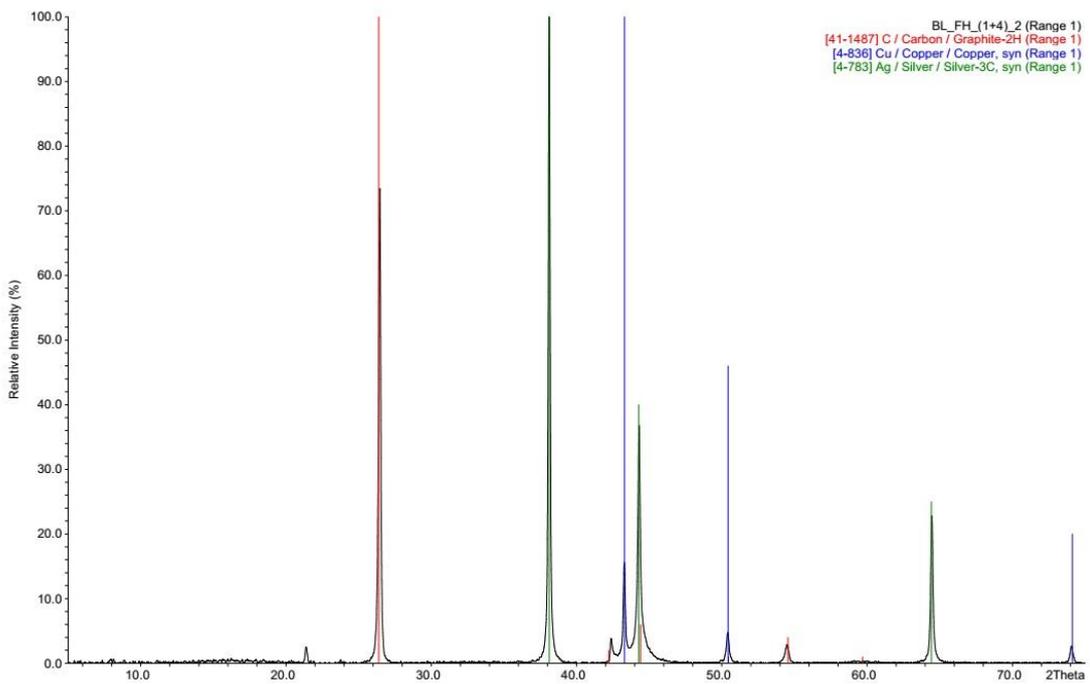


Abbildung 88: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu+Ag2 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot), Kupfer (blau) und Silber (grün).

9 Anhang

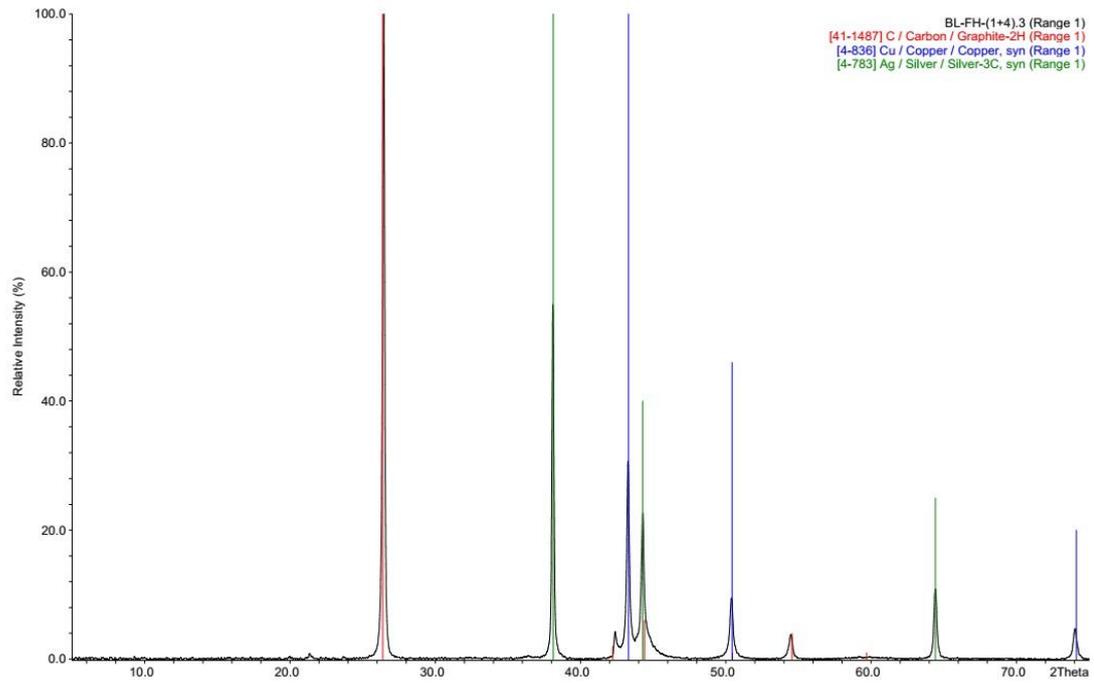


Abbildung 89: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu+Ag3 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot), Kupfer (blau) und Silber (grün).

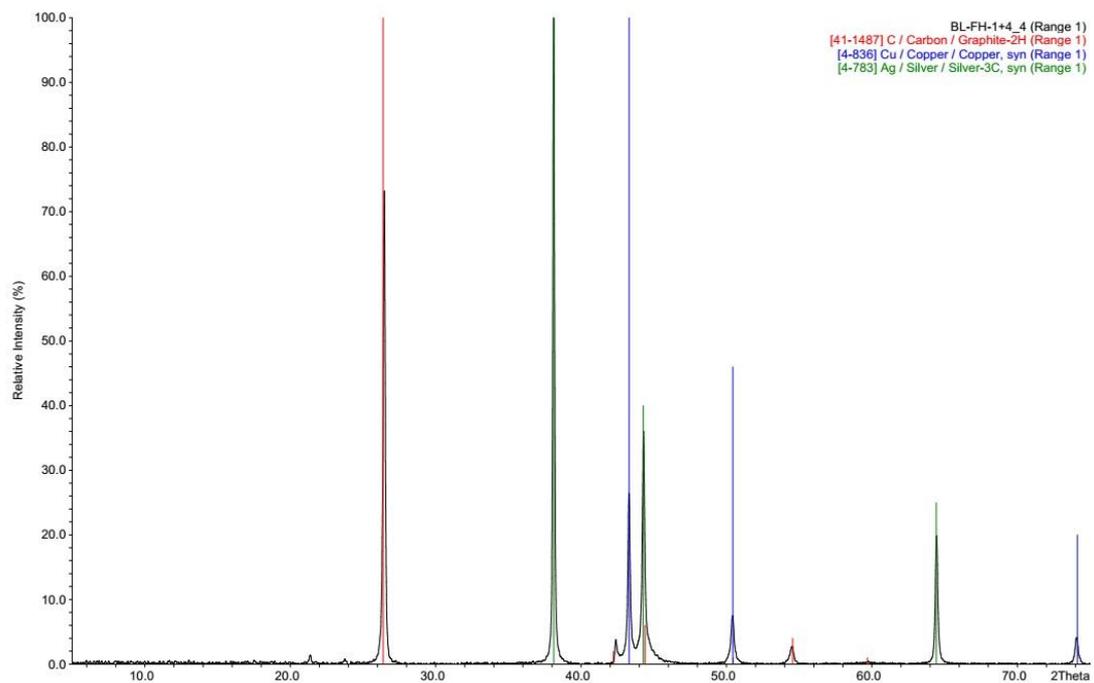


Abbildung 90: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu+Ag4 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot), Kupfer (blau) und Silber (grün).

9.2 Literaturverzeichnis

- [1] L. Dunsch, *Geschichte der Elektrochemie*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1985**.
- [2] P. Kurzweil, *J. Power Sources*, **2010**, *195*, 4424–4434.
- [3] E. Ebner, M. Wark, A. Börger, *Chem. Ing. Tech.*, **2011**, *83*, 2051–2058.
- [4] J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, **2001**, *414*, 359–367.
- [5] M. Jüstel, *Synthese und Modifikation von Lithiumeisenphosphat (LiFePO₄)*, Dissertationsschrift, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Hannover, **2012**.
- [6] M. Binnewies, M. Jäckel, H. Willner, G. Rayner-Canham, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2004**.
- [7] G.-A. Nazri, G. Pistoia, *Lithium Batteries – Science and Technology*, Springer, New York, **2009**.
- [8] M. Winter, J. O. Besenhard, *Chem. Unserer Zeit*, **1999**, *33*, 320–332.
- [9] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, deGruyter, Berlin, **1985**.
- [10] H. Azuma, H. Imoto, S. Yamada, K. Sekai, *J. Power Sources*, **1999**, *81-82*, 1–7.
- [11] M. Wakihara, *Mat. Sci. Eng. R.*, **2001**, *33*, 109–134.
- [12] M. K. Song, S. D. Hong, K. T. No, *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, *148*, A1159–A1163.
- [13] R. Juza, V. Wehle, *Natw.*, **1965**, *52*, 560.

- [14] H. Nozaki, K. Nagaoka, K. Hoshi, N. Ohta, M. Inagaki, *J. Power Sources*, **2009**, *194*, 486–493.
- [15] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, *142*, 1431–1435.
- [16] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novák, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 725–763.
- [17] M. M. Thackeray, P. J. Johnson, L. A. de Picotto, *J. Res. Bull.*, **1984**, *19*, 179–187.
- [18] M. S. Islam, C. A. Fisher, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 185–204.
- [19] M. Wakahira, O. Yamamoto, *Lithium Ion Batteries – Fundamentals and Performance*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [20] V. Massarotti, D. Capsoni, M. Bini, *Solid State Commun.*, **2002**, *122*, 317–322.
- [21] K. Ozawa, *Lithium ion rechargeable batteries: materials, technology, and new applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [22] J. R. Dahn, E. W. Fuller, M. Obrovac, U. von Sacken, *Solid State Ionics*, **1994**, *69*, 265–270.
- [23] J. Cho, Y. J. Kim, B. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, *148*, A1110–A1115.
- [24] N. V. Kosova, E. T. Devyatkina, *J. Power Sources*, **2007**, *174*, 959–964.
- [25] Y. Oh, S. Nam, S. Wi, S. Hong, B. Park, *Electron. Mater. Lett.*, **2012**, *8*, 91–105.
- [26] G. Chen, T. J. Richardson, *J. Power Sources*, **2010**, *195*, 1221–1224.
- [27] G. Rouse, J. Rodriguez-Carvajal, S. Patoux, C. Masquelier, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 4082–4090.

- [28] S. F. Lux, F. Schappacher, A. Balducci, S. Passerini, M. Winter, *J. Electrochem. Soc.*, **2010**, *157*, A320-A325.
- [29] S.-T. Myung, Y. Sasaki, S. Sakurada, Y.-K. Sun, H. Yashiro, *Electrochim. Acta*, **2009**, *55*, 288–297.
- [30] R. C. Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics 52nd Edition*, The Chemical Rubber Co., Cleveland, **1971**.
- [31] J. B. Goodenough, Y. Kim, *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, 587–603.
- [32] S. S. Zhang, *J. Power Sources*, **2006**, *162*, 1379–1394.
- [33] S. F. Lux, *Towards greener batteries: Aqueous cathode processing, analysis of*, Dissertationsschrift, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Münster, **2011**.
- [34] C. J. Orendorff, *Electrochem. Soc. Interface*, **2012**, *21*, 61–65.
- [35] P. Arora, Z. Zhang, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 4419–4462.
- [36] E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*, L208-L210.
- [37] M. Winter, *Z. Phys. Chem.*, **2009**, *223*, 1395–1406.
- [38] K. Edström, T. Gustafsson, J. O. Thomas, *Electrochim. Acta*, **2004**, *50*, 397–403.
- [39] L. Hu, G. Wang, R. Cao, C. Yang, X. Chen, *Appl. Surf. Sci.*, **2014**, *315*, 184–189.
- [40] T. Placke, V. Siozios, R. Schmitz, S. F. Lux, P. Bieker, C. Colle, H.-W. Meyer, S. Passerini, M. Winter, *J. Power Sources*, **2012**, *200*, 83–91.
- [41] T. Giesenberg, S. Hein, M. Binnewies, G. Kickelbick, *Angew. Chem.*, **2004**, *116*, 5816–5819.

- [42] T. Giesenberg, S. Hein, M. Binnewies, G. Kickelbick, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 5697–5700.
- [43] A. de Lodyguine, USA, Patentnummer: 575002, **1897**.
- [44] K. Choy, *Prog. Mater. Sci.*, **2003**, *48*, 57–170.
- [45] J. Mu, D. D. Perlmutter, *Thermochim. Acta*, **1981**, *49*, 207–218.
- [46] E. F. Kaelble, *Handbook of X-rays*, McGraw-Hill, New York, **1967**.
- [47] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [48] B. Freyer, *Messungen transienter Elektronendichteverteilungen durch Femtosekunden-Röntgenbeugung*, Dissertationsschrift, Humboldt-Universität Berlin, Berlin, **2012**.
- [49] M. von Ardenne, Großbritannien, Patentnummer: 511204, **1939**.
- [50] M. Knoll, E. Ruska, *Z. Phys.*, **1932**, *78*, 318–339.
- [51] E. Ruska, *Z. Phys.*, **1933**, *83*, 492–497.
- [52] M. von Ardenne, *Z. Phys.*, **1938**, *109*, 553–572.
- [53] F. Eggert, *Standardfreie Elektronenstrahl-Mikroanalyse*, Books on Demand, Norderstedt, **2005**.
- [54] J. Heinze, *Angew. Chem.*, **1984**, *96*, 823–840.
- [55] J. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1984**, *23*, 831–847.
- [56] S. S. Zhang, *Journal of Power Sources*, **2006**, *161*, 1385–1391.
- [57] F. Jöge, *Darstellung und Oberflächenmodifizierung anorganischer Partikel zum Einsatz in Elastomeren und Lithium-Ionen-Batterien*, Dissertationsschrift, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Hannover, **2010**.

- [58] H. Huang, E. M. Kelder, J. Schoonman, *J. Power Sources*, **2001**, 97-98, 114–117.
- [59] K. Guo, Q. Pan, L. Wang, S. Fang, *J. Appl. Electrochem.*, **2002**, 32, 679–685.
- [60] W. Lu, V. S. Donepudi, J. Prakash, J. Liu, K. Amine, *Electrochim. Acta*, **2002**, 47, 1601–1606.
- [61] J. K. Lee, D. H. Ryu, J. B. Ju, Y. G. Shul, B. W. Cho, D. Park, *J. Power Sources*, **2002**, 107, 90–97.
- [62] B. K. Licht, *Metalldekorierte Graphite als Anodenmaterialien für den Einsatz in Lithiumionenakkumulatoren*, Dissertationsschrift, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Hannover, **2015**.
- [63] A. A. Vecher, S. V. Dalidovich, E. A. Gusev, *Thermochim. Acta*, **1985**, 89, 383–386.
- [64] T. Placke, *Analysis of surface modifications of graphite negative electrodes in lithium ion batteries*, Diplomarbeit, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Münster, **2010**.
- [65] M. Hansen, *Constitution of binary alloys*, McGraw-Hill Book Company, New York, **1958**.
- [66] M. Winter, P. Novák, A. Monnier, *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, 145, 428–436.
- [67] J. O. Besenhard, M. Winter, J. Yang, W. Biberacher, *J. Power Sources*, **1995**, 54, 228–231.

9.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Zeichnung des Laboratoriums von LUIGI GALVANI [1].....	3
Abbildung 2: Zeichnung eines historischen Bleiakкумуляtors nach GASTON PLANTÉ [2].....	4
Abbildung 3: Energiedichten verschiedener Akkumulatoren [4].	6
Abbildung 4: Schematischer Aufbau eines Lithiumionenakkumulators [5].	7
Abbildung 5: Struktur von hexagonalem Graphit [6].....	9
Abbildung 6: Schematische Darstellung der Strukturen von Soft Carbon und Hard Carbon [11].....	9
Abbildung 7: Schematische Darstellung der Lithiumeinlagerung in Graphit mit der Verschiebung von einer ABA-Schichtfolge zu einer AAA-Schichtfolge. Nach [12].	10
Abbildung 8: Potenzial diverser Elektrodenmaterialien gegen Li/Li ⁺ [8].....	13
Abbildung 9: Schematische Darstellung von dreidimensionalen, zweidimensionalen und eindimensionalen Lithiumionenleitern. Nach [16].	14
Abbildung 10: Kristallstruktur des Lithiummangan-Spinells mit MnO ₆ -Oktaedern in violett und Li ⁺ -Ionen in grün [18].....	15
Abbildung 11: Kristallstruktur des LCOs mit CoO ₆ -Oktaedern in blau und Li ⁺ -Ionen in grün [18].	16
Abbildung 12: Kristallstruktur des LFPs mit FeO ₆ -Oktaedern in braun , PO ₄ -Tetraedern in lila und Li ⁺ -Ionen in grün [18].	17
Abbildung 13: Strukturformel von PVDF.	19
Abbildung 14: Strukturformeln von a) Na-CMC, b) SBR und c) PAA.	19

Abbildung 15: Schematische Darstellung des Passivierungsverhaltens einiger Metalle in einer wasserfreien, LiPF_6 enthaltenden Alkylcarbonatlösung [29].	20
Abbildung 16: Verschiedene in Lithiumionenakkumulatoren einsetzbare Lösemittel.	22
Abbildung 17: Schematische Darstellung der SEI [36].	24
Abbildung 18: Schematische Darstellung der Oberflächenmodifizierung mit SiCl_4 .	26
Abbildung 19: Auswahl möglicher Nucleophile zur Reaktion mit SiCl_4 -modifizierten Partikeln [41,42].	27
Abbildung 20: Schematische Darstellung einer erneuten Umsetzung eines bereits funktionalisierten und hydrolysierten Partikels mit SiCl_4 .	27
Abbildung 21: Schematische Darstellung von einfallender Röntgenstrahlung auf die Netzebenen eines Kristalls [47].	30
Abbildung 22: Schematische Darstellung der drei Beugungsverfahren [48].	31
Abbildung 23: Darstellung des Elektronengangs im Rasterelektronenmikroskop [52].	32
Abbildung 24: Schema eines Drei-Elektroden-Aufbaus zur Aufnahme eines Cyclovoltogramms mit RE=Referenzelektrode, GE=Gegenelektrode und AE=Arbeitslektrode.	34
Abbildung 25: Experimenteller Aufbau [62].	39
Abbildung 26: Aufbau einer Swagelok® T-Zelle [64].	45
Abbildung 27: Ortsaufgelöste EDX-Messung an dem mit 1,3 w% SiO_x modifizierten Graphit mit a) einer REM-Aufnahme und den Signalen von b) Kohlenstoff, c) Silicium und d) Sauerstoff.	48
Abbildung 28: Röntgendiffraktogramm einer mittels Kupferacetat-Tetrahydrat modifizierten Probe.	50

Abbildung 29: Auftragung des Massenverhältnisses von Kupfer(II)-formiat-Tetrahydrat und Graphit vor der Reaktion und dem erhaltenen Massenanteil an Kupfer auf der Graphitoberfläche..... 51

Abbildung 30: Linearisierte Darstellung der Auftragung des Massenverhältnisses von Kupfer(II)-formiat-Tetrahydrat und Graphit vor der Reaktion und dem erhaltenen Massenanteil an Kupfer auf der Graphitoberfläche. 52

Abbildung 31: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von mit Kupfer modifiziertem Graphit bei einer a) 5000fachen Vergrößerung und b) einer 20000fachen Vergrößerung. 53

Abbildung 32: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des unbehandelten Graphits..... 53

Abbildung 33: a) REM-Aufnahme eines mit Kupfer geschichteten Graphits und b) ortsaufgelöstes EDX der Probe..... 54

Abbildung 34: Röntgendiffraktogramm einer mittels Silberacetat modifizierten Probe..... 55

Abbildung 35: Röntgendiffraktogramm einer mittels Nickelacetat-Tetrahydrat modifizierten Probe..... 56

Abbildung 36: Röntgendiffraktogramm einer mittels Bismutacetat modifizierten Probe. 57

Abbildung 37: Röntgendiffraktogramm einer mittels Chlorocarbonylgold modifizierten Probe..... 58

Abbildung 38: Röntgendiffraktogramm einer mittels Magnesiumformiat modifizierten Probe..... 59

Abbildung 39: Röntgendiffraktogramm einer mittels Antimonacetat modifizierten Probe..... 60

Abbildung 40: Röntgendiffraktogramm einer mittels Zinnacetat modifizierten Probe.	61
Abbildung 41: Röntgendiffraktogramm einer mittels Zinkacetat-Dihydrat modifizierten Probe.....	62
Abbildung 42: Ortsaufgelöste EDX-Messung an dem mit 11,3 w% SiO _x modifizierten Graphit mit a) einer REM-Aufnahme und den Signalen von b) Kohlenstoff, c) Silicium und d) Sauerstoff.	63
Abbildung 43: Röntgendiffraktogramm einer mittels einer Mischung aus Kupferformiat-Tetrahydrat und Silberacetat modifizierten Probe.....	64
Abbildung 44: Phasendiagramm des Systems Ag-Cu [65].	65
Abbildung 45: Erwartete Produkte bei der Zersetzung von Metallcarboxylaten. Elemente, bei denen die Bildung des Metalls erwartet wird, sind rot markiert, Elemente bei denen die Bildung des Metalloxids erwartet wird, sind grün markiert. Das Cadmium, für das keine Vorhersage gemacht werden kann, ist braun markiert.	70
Abbildung 46: Entladeraten einiger Proben.....	72
Abbildung 47: Cyclovoltammetrische Messung von unmodifiziertem Graphit (schwarz) im Vergleich zu Graphit mit 5,1 w% Kupfer auf der Oberfläche (rot) und zu Graphit mit 3,9 w% Silber auf der Oberfläche (magenta) mit Vergrößerungen vom Bereich a) der Cointerkalation von solvatisiertem Lithium und b) der Bildung der SEI.	74
Abbildung 48: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu1 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Kupfer (blau).	78
Abbildung 49: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu2 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Kupfer (blau).	79
Abbildung 50: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu3 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Kupfer (blau).	79

Abbildung 51: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu4 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Kupfer (blau).	80
Abbildung 52: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu5 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Kupfer (blau).	80
Abbildung 53: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu6 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Kupfer (blau).	81
Abbildung 54: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu7 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Kupfer (blau).	81
Abbildung 55: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu8 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Kupfer (blau).	82
Abbildung 56: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu9 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Kupfer (blau).	82
Abbildung 57: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu10 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Kupfer (blau).	83
Abbildung 58: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu11 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Kupfer (blau).	83
Abbildung 59: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu12 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Kupfer (blau).	84
Abbildung 60: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu13 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Kupfer (blau).	84
Abbildung 61: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu14 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Kupfer (blau).	85
Abbildung 62: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu15 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Kupfer (blau).	85

Abbildung 63: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu16 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Kupfer (blau).	86
Abbildung 64: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu17 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Kupfer (blau).	86
Abbildung 65: Röntgendiffraktogramm der Probe Ag1 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Silber (blau).	87
Abbildung 66: Röntgendiffraktogramm der Probe Ag2 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Silber (blau).	87
Abbildung 67: Röntgendiffraktogramm der Probe Ag3 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Silber (blau).	88
Abbildung 68: Röntgendiffraktogramm der Probe Ag4 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Silber (blau).	88
Abbildung 69: Röntgendiffraktogramm der Probe Ni1 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Nickel (blau).	89
Abbildung 70: Röntgendiffraktogramm der Probe Ni2 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Nickel (blau).	89
Abbildung 71: Röntgendiffraktogramm der Probe Bi1 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Bismut (blau).	90
Abbildung 72: Röntgendiffraktogramm der Probe Bi2 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Bismut (blau).	90
Abbildung 73: Röntgendiffraktogramm der Probe Au1 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Gold (blau).	91
Abbildung 74: Röntgendiffraktogramm der Probe Au2 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Gold (blau).	91

Abbildung 75: Röntgendiffraktogramm der Probe Mg1 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Periklas (blau).....	92
Abbildung 76: Röntgendiffraktogramm der Probe Mg2 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Periklas (blau).....	92
Abbildung 77: Röntgendiffraktogramm der Probe Sb1 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Senarmontit (blau).	93
Abbildung 78: Röntgendiffraktogramm der Probe Sb2 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Senarmontit (blau).	93
Abbildung 79: Röntgendiffraktogramm der Probe Sn1 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot).	94
Abbildung 80: Röntgendiffraktogramm der Probe Sn2 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Romarchit (blau).....	94
Abbildung 81: Röntgendiffraktogramm der Probe Sn3 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Romarchit (blau).....	95
Abbildung 82: Röntgendiffraktogramm der Probe Zn1 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Zinkit (blau).....	95
Abbildung 83: Röntgendiffraktogramm der Probe Zn2 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot) und Zinkit (blau).....	96
Abbildung 84: Röntgendiffraktogramm der Probe Si1 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot).	96
Abbildung 85: Röntgendiffraktogramm der Probe Si2 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot).	97
Abbildung 86: Röntgendiffraktogramm der Probe Si3 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot).	97

Abbildung 87: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu+Ag1 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot), Kupfer (blau) und Silber (grün)..... 98

Abbildung 88: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu+Ag2 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot), Kupfer (blau) und Silber (grün)..... 98

Abbildung 89: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu+Ag3 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot), Kupfer (blau) und Silber (grün)..... 99

Abbildung 90: Röntgendiffraktogramm der Probe Cu+Ag4 mit Vergleichsreflexen von Graphit (rot), Kupfer (blau) und Silber (grün)..... 99

9.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Wichtige Größen von Kohlenstoff (Graphit) [7].	11
Tabelle 2: Wichtige Größen verschiedener Anodenaktivmaterialien [7].	12
Tabelle 3: Elektrische Leitfähigkeit verschiedener Metalle [30].	20
Tabelle 4: Parameter bei der Oberflächenmodifizierung mit chemischer Anbindung.	37
Tabelle 5: Parameter bei der Verwendung von Kupferformiat-Tetrahydrat.	39
Tabelle 6: Parameter bei der Verwendung von Silberacetat.	40
Tabelle 7: Parameter bei der Verwendung von Nickelacetat-Tetrahydrat.	41
Tabelle 8: Parameter bei der Verwendung von Bismutacetat.	41
Tabelle 9: Parameter bei der Verwendung von Chlorocarbonylgold.	41
Tabelle 10: Parameter bei der Verwendung von Magnesiumformiat.	42
Tabelle 11: Parameter bei der Verwendung von Antimonacetat.	42
Tabelle 12: Parameter bei der Verwendung von Zinnacetat.	42
Tabelle 13: Parameter bei der Verwendung von Zinkacetat-Dihydrat.	43
Tabelle 14: Parameter bei der Verwendung von Siliciumacetat.	43
Tabelle 15: Parameter bei der Verwendung einer Mischung aus Kupferformiat-Tetrahydrat und Silberacetat.	44
Tabelle 16: Funktionalisierungsgehalt der erhaltenen Produkte (vgl. Tabelle 4).	47
Tabelle 17: Art und Massenanteil der Beschichtung bei der Modifikation mit Kupferformiat-Tetrahydrat (vgl. Tabelle 5).	49

Tabelle 18: Art und Massenanteil der Beschichtung bei der Modifikation mit Silberacetat (vgl. Tabelle 6).....	54
Tabelle 19: Art und Massenanteil der Beschichtung bei der Modifikation mit Nickelacetat-Tetrahydrat (vgl. Tabelle 7).....	55
Tabelle 20: Art und Massenanteil der Beschichtung bei der Modifikation mit Bismutacetat (vgl. Tabelle 8).....	56
Tabelle 21: Art und Massenanteil der Beschichtung bei der Modifikation mit Chlorocarbonylgold (vgl. Tabelle 9).	57
Tabelle 22: Art und Massenanteil der Beschichtung bei der Modifikation mit Magnesiumformiat (vgl. Tabelle 10).....	58
Tabelle 23: Art und Massenanteil der Beschichtung bei der Modifikation mit Antimonacetat (vgl. Tabelle 11).	59
Tabelle 24: Art und Massenanteil der Beschichtung bei der Modifikation mit Zinnacetat (vgl. Tabelle 12).....	60
Tabelle 25: Art und Massenanteil der Beschichtung bei der Modifikation mit Zinkacetat-Dihydrat (vgl. Tabelle 13).	61
Tabelle 26: Art und Massenanteil der Beschichtung bei der Modifikation mit Siliciumacetat (vgl. Tabelle 14).....	62
Tabelle 27: Funktionalisierungsgehalt und Art der Funktionalisierung bei der Modifikation mit einer Mischung aus Kupferformiat-Tetrahydrat und Silberacetat (vgl. Tabelle 15).....	63
Tabelle 28: Werte für die freien Standardbildungsenthalpien von verschiedenen Metalloxiden [6].	67
Tabelle 29: Vergleich der freien Bildungsenthalpien verschiedener Metalloxide mit den freien Bildungsenthalpien von Wasser bei den verschiedenen Reaktionstemperaturen.	68

Tabelle 30: Werte für die freien Standardbildungsenthalpien von verschiedenen Metalloxiden [6]. 69

Tabelle 31: Effizienz der ersten fünf Lade-/Entladezyklen verschiedener Proben. .. 71

Tabelle 32: Entnehmbare Ladung (EL) nach 200 Zyklen und Verlust im Vergleich zu der maximal entnehmbaren Ladung (MEL). 73

9.5 Chemikalienverzeichnis

Silberacetat	Sigma-Aldrich, 99%
Chlorocarbonylgold	Sigma-Aldrich, 99%
Bismutacetat	Sigma-Aldrich, 99,99%
Kupferformiat-Tetrahydrat	Alfa Aesar, 98%
Magnesiumformiat	Sigma-Aldrich, 98%
Nickelacetat-Tetrahydrat	Sigma-Aldrich, 98%
Antimonacetat	Sigma-Aldrich, 99,99%
Siliciumacetat	Sigma-Aldrich, 98%
Zinnacetat	Sigma-Aldrich, k. A.
Zinkacetat-Dihydrat	Sigma-Aldrich, 98%
Graphit	SGL-Carbon, synthetischer Flake-Graphit, D10: 4.2 μm , D50: 21.9 μm , D90: 50.0 μm , BET-Oberfläche: 1.94 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,
Siliciumtetrachlorid	Merck, 99%
Tetrahydrofuran	Acros Organics, 99,5%, extra dry
$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ -Pufferlösung pH 7	Fisher Scientific

9.6 Verwendete Analysengeräte

CS-Analyse	Eltra CS-2000
	Sauerstoffdruck: 2 bis 4 bar
	Verbrennungstemperatur: 1300 °C
BET-Oberflächenadsorption	Quantachrome Autosorb 3 B
	Software: Autosorb Multistation 1.23
Rasterelektronenmikroskop	JEOL JSM-6700 F
	Feldemissions-Elektronenquelle
	Beschleunigungsspannung: 0,5 bis 30 kV
Thermogravimetrie	Netzsch STA 409 PC/PG
	Ofen: STD SiC (PC)
	Probenträger: DTA/TG HIGH RG5
	Software: Proteus Analysis 5.1.0
Zyklisierung	MACCOR 4300
	Swagelok T-Zelle
Cyclovoltammetrie	Biologic VMP3
	Abtastrate: 0,2 V·s ⁻¹
	Messbereich: 0,02 V – 2 V

9.7 Lebenslauf

Persönliche Daten

Vorname	Fabian
Nachname	Homeyer
Geburtsdatum	28.02.1986
Geburtsort	Hannover

Ausbildung

10/2010-heute	Promotion, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
10/2005-09/2010	Studium, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
07/2005	Abitur, IGS Mühlenberg, Hannover

Vorträge

F. Homeyer, Wissenschaftliches Kolloquium von Arbeitsgruppen für Anorganische Chemie, Hirschegg, Österreich (2013).

H.-W. Meyer (Vortragender), T. Placke, S. F. Lux, F. Homeyer, F. Jöge, C. Engelhardt, M. Binnewies, K.-E. Wirth, S. Passerini, M. Winter, 222nd ECS Meeting, Honolulu, USA (2012).

F. Homeyer, Wissenschaftliches Kolloquium von Arbeitsgruppen für Anorganische Chemie, Hirschegg, Österreich (2011).

Posterpräsentationen

K. Bösebeck, K. T. Volgmann, B. K. Licht, F. Homeyer, M. Binnewies, P. Heitjans, Bunsenkolloquium, Hannover, Deutschland (2014).

K. Bösebeck, K. T. Volgmann, B. K. Licht, F. Homeyer, M. Binnewies, P. Heitjans, The International Conference for Diffusion in Materials, Münster, Deutschland (2014).

B. K. Licht, F. Homeyer, J. L. Meiser, M. Binnewies, NanoDay 2013, Hannover, Deutschland (2013).

B. K. Licht, F. Homeyer, M. Binnewies, 2nd International Conference on Materials for Energy, Karlsruhe, Deutschland (2013), Posterpreis.

F. Homeyer, B. K. Licht, M. Binnewies, Next Generation Batteries – Materials, Technology and Applications, Delmenhorst, Deutschland (2013).

B. K. Licht, F. Homeyer, M. Binnewies, 14. Norddeutsches Doktorandenkolloquium, Walsrode, Deutschland (2011).