
Metalldekorierte Graphite als Anodenmaterialien für den Einsatz in Lithium-Ionen-Akkumulatoren

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. Björn Karl Licht

geboren am 31.07.1984 in Hameln

2015

Referent:

Prof. Dr. Michael Binnewies

Korreferent:

Prof. Dr. Franz Renz

Tag der Promotion:

28.01.2015

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die Dissertation „Metalldekorierte Graphite als Anodenmaterialien für den Einsatz in Lithium-Ionen-Akkumulatoren“ selbstständig verfasst und alle benutzten Hilfsmittel und Quellen sowie gegebenenfalls die zur Hilfeleistung herangezogenen Institutionen vollständig angegeben habe.

Die vorliegende Dissertation wurde nicht zuvor als Master-, Diplom- oder anderweitige Prüfungsarbeit verwendet.

Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt Prof. Dr. Michael Binnewies für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die interessante Themenstellung, ständige Diskussionsbereitschaft und stete Unterstützung.

Mein Dank gilt weiterhin Prof. Dr. Franz Renz für die Übernahme des Korreferats und Prof. Dr. Heitjans für die Übernahme des Vorsitzes der Promotionskommission.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises von Herrn Prof. Dr. Binnewies, die ich über die Jahre meiner Promotion kennenlernen durfte, möchte ich für die nette Aufnahme und tolle Arbeitsatmosphäre, sowie für die vielen Diskussionen, fachlich, fußballerisch und privat, danken. Namentlich erwähnen möchte ich hier Fabian Homeyer, Isabella Laskowski und Manuela Jüstel.

Bei Herrn Milke möchte ich mich für die Aufnahme der Massenspektren und die vielen netten Gespräche im Kaffeeraum bedanken. Claudia Schulze, Petra Zoch, Sonja Locmelis und Marc Krey danke ich für die Aufnahmen der Kohlenstoff-, Röntgen- und thermischen Analysen und ihre ständige Hilfsbereitschaft. Weiterhin möchte ich meinen studentischen Hilfskräften und Bachelorn danken.

Bei den Mitteilnehmern des Graduiertenkollegs GEENI „Graduiertenkolleg Energiespeicher und Elektromobilität Niedersachsen“ möchte ich mich für viele interessante Diskussionen, Vorlesungen, Praktika und Messungen bedanken.

Ich danke meinen Korrekturlesern Katharina „Nicki“ Bösebeck, Manuela Jüstel, Lars Heyer und Ann-Cathrin Mackenthun für ihre Zeit und Unterstützung.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei Freunden und Familie bedanken. Marc Kieke und Sascha Anderten danke ich für viele schöne Stunden. Meinen Eltern Sigrid und Karl-Friedrich Licht, meiner Frau Susanne Licht und meiner Tochter Lenia Isabelle Licht danke ich für den großartigen Rückhalt und die Liebe die sie mir immer haben zuteilwerden lassen.

Kurzzusammenfassung und Stichworte

Graphit ist das heutzutage meist verwendete Anodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien (LIB). Dieser Batterietyp stellt aktuell den idealen Energiespeicher in Anwendungen der Elektromobilität dar. Zudem werden auch in mobilen Geräten, deren Energiespeicher eine hohe Energiedichte aufweisen müssen, zumeist LIBs verwendet. Obwohl Graphiteinlagerungsverbindungen nur etwa 8 % der gravimetrischen Energiedichte des metallischen Lithiums aufweisen, werden diese aus Sicherheitsgründen vorgezogen. Durch eine chemische Modifizierung der Graphitoberfläche kann jedoch eine Erhöhung der Kapazität erreicht werden.

In der vorliegenden Arbeit wird eine neuartige Syntheseroute zur Herstellung von homogen metalldekorierten Graphitpartikeln gezeigt. Die Reaktion läuft über die thermische Zersetzung von Metallcarboxylaten in der Gasphase ab. Durch thermische- und Gasphasenanalysen konnten die Zersetzungs Vorgänge untersucht werden. Bei der Verwendung von kupferdekorierten Graphitpartikeln als Anodenmaterial in LIBs weisen die hier vorgestellten Kompositmaterialien eine erhöhte Kapazität und verbesserte Zyklenstabilität im Vergleich zu nicht modifizierten Graphiten auf. Besonders herauszustellen ist, dass eine verbesserte Haftung des Aktivmaterials auf Kupferstromsammlern erzielt werden konnte. Die nachgewiesene katalytische Aktivität der Metalldekorationen lässt nicht nur den Einsatz in elektrochemischen Speichern interessant erscheinen, sondern kann auch eine Verwendung in katalytisch gesteuerten Prozessen, wie der Chlor-Alkali-Elektrolyse, ermöglichen.

Stichworte: Lithium-Ionen-Batterie; Metallcarboxylate; Metalldekorationen; Graphit; Katalyse.

Abstract and Keywords

Graphitic materials are currently the most frequently used anode materials for lithium ion batteries (LIB). This type of battery is considered to be the ideal application for energy storage in electromobility or in mobile devices that require a high power density. Although intercalated graphite has only about 8 % of the gravimetric energy density of lithium metal, these materials are preferred due to safety reasons. However, by chemical modification of the surface, the electrochemical performance of graphite can be enhanced.

In the thesis presented at hand, a novel synthesis route for the preparation of homogenous metal depositions on graphite is shown. The reaction proceeds via a gas phase reaction by the thermal decomposition of metal carboxylates. The decomposition process was analyzed by thermogravimetry and gas phase analysis. In comparison to the unmodified graphite, copper-coated graphite shows an increased capacity and cycle stability when used as anode materials in LIBs. Special emphasis should be placed on an improved adhesion of the active material on the copper current collector. The proven catalytic activity of the metal depositions not only enables a use in battery devices but could also be innovating for catalytic processes such as chlorine-alkali electrolysis.

Keywords: lithium ion battery; metal carboxylates; metal coatings; graphite; catalysis.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Theorie	3
2.1	Historie der Energiespeicher.....	3
2.2	Lithium-Ionen-Akkumulator	7
2.2.1	Aufbau und Funktionsweise des Lithium-Ionen-Akkumulators	7
2.2.2	Kathode.....	8
2.2.3	Anode.....	12
2.2.4	Bindemittel und Leitfähigkeitszusätze.....	21
2.2.5	Stromsammler.....	23
2.2.6	Elektrolyte.....	26
2.2.7	Separatoren	28
2.3	Modifikationen des Kohlenstoffes.....	30
2.4	Metallcarboxylate	36
3	Experimenteller Teil	40
3.1	Synthese der modifizierten Anodenmaterialien.....	40
4	Auswertung und Diskussion	44
4.1	Thermische- und Gasphasenuntersuchungen zur Zersetzung der Metallcarboxylate	45
4.1.1	Thermische Untersuchungen an Kupfercarboxylaten.....	46
4.1.2	Thermische Untersuchung am Silberacetat	48
4.1.3	Thermische Untersuchung am Nickelacetat	49
4.1.4	Thermische Untersuchung am Bismutacetat	51
4.1.5	Thermische Untersuchung am Palladiumacetat.....	52
4.1.6	Thermische Untersuchungen am Goldacetat und am Chlorocarbonylgold(I)	53

4.1.7	Infrarotspektroskopie und Massenspektrometrie an Zersetzungsprodukten der Metallcarboxylate in der Gasphase	55
4.1.8	Kohlenstoffanalyse an Rückständen der thermischen Zersetzung von Metallcarboxylaten	58
4.1.9	Diskussion und Zusammenfassung der Charakterisierung der Metallcarboxylate	59
4.2	Charakterisierung der Anodenmaterialien und Vergleich	63
4.2.1	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen	63
4.2.2	Röntgenpulver-Untersuchungen	74
4.2.3	Bestimmung der Massenanteile der Metalldekorationen.....	77
4.2.4	Elektrochemische Charakterisierung durch Batteriemessungen.....	79
4.2.5	Elektrochemische Impedanzspektroskopie.....	92
4.2.6	Elektrochemische Rastermikroskopie.....	95
4.2.7	Ergebnisse der Haftfestigkeitsbestimmungen von kupferdekoriertem Graphit auf Kupferstromsammlern	100
5	Ausblick	104
6	Zusammenfassung	106
7	Anhang.....	108
7.1	Literaturverzeichnis	115
7.2	Abbildungsverzeichnis.....	122
7.3	Tabellenverzeichnis	127
7.4	Chemikalienverzeichnis.....	128
7.5	Lebenslauf.....	129
7.6	Veröffentlichungen und Tagungsbeiträge	130

1 Einleitung

Durch den steigenden Energieverbrauch ist die Suche nach den Energiequellen der Zukunft eine der treibenden Kräfte der weltweiten Forschung. In Deutschland geht der Trend in den letzten Jahren dabei immer weiter in Richtung erneuerbarer Energien. Die Havarie im japanischen Atomkraftwerk Fukushima im Jahre 2011 führte zu dem Beschluss, dass bis 2022 alle deutschen Atomkraftwerke vom Netz gehen sollen, und die Weiterentwicklung von ökologisch unbedenklichen Energiequellen, wie der Wind- oder Solarenergie, weiterhin gefördert werden soll [1,2]. Eine Schwierigkeit im Nutzen dieser Energiequellen liegt darin, dass sie nur diskontinuierlich zur Verfügung stehen. Die Weiterentwicklungen im Bereich der Ökostromgewinnung müssen somit eng mit denen der Energiespeicherung verknüpft sein. Als Energiespeicher sollen zukünftig Batterien dienen, in welchen elektrische Energie in chemische Energie umgewandelt wird, um diese zu einem späteren Zeitpunkt wieder in Form von elektrischer Energie zur Verfügung stellen zu können. Es werden dabei zwei Typen von Batterien unterschieden, die sogenannten Primär- und Sekundärzellen. Primärzellen dienen zur einmaligen Verwendung. Bekannte Beispiele sind die Zink-Kohle-Batterie sowie die Alkali-Mangan-Batterie. Das größere Forschungsinteresse liegt hingegen auf Seiten der wieder aufladbaren Sekundärzellen, zumeist als Akkumulatoren bezeichnet. Akkumulatoren können als Zwischenspeicher für elektrische Energie genutzt werden und somit Ökostrom auch zu Zeiten des Nichtentstehens zur Verfügung stellen. Bekannte Beispiele für Akkumulatoren sind der Bleiakкумуляator, sowie die Lithium-Ionen-Batterie (LIB) [3].

Die LIB weist eine hohe Energiedichte und Effizienz auf, wodurch sie in transportablen Geräten wie Laptops oder Smartphones Verwendung finden kann. Die Möglichkeit zur kleinen Bauweise und das geringe Gewicht verschaffen der LIB einen deutlichen Vorteil im Vergleich zu anderen Akkumulator-Systemen, wie dem Nickel-Cadmium-Akkumulator. Auch im Bereich der Mobilität soll zukünftig verstärkt auf umweltfreundliche Elektromotoren, basierend auf LIBs, gesetzt werden.

1 Einleitung

So wurde von der Bundesregierung vorgegeben, dass bis zum Jahr 2020 eine Million Elektroautos Deutschlands Straßen befahren sollen [4]. Um dieses Ziel realisieren zu können, bedarf es allerdings weiterer Forschung zur Leistungssteigerung der LIBs bzw. der Weiterentwicklung von Lithium-Schwefel- oder Lithium-Luft-Batterien. Diese Batterietypen weisen im Vergleich zu den LIBs höhere Energiedichten auf, zeigen jedoch vor allem auf dem Gebiet der Sicherheit erheblichen Entwicklungsbedarf und finden daher bislang lediglich als Prototypen im Labormaßstab Anwendung.

Wichtige Faktoren bei der Weiterentwicklung der LIBs sind eine Erhöhung der entnehmbaren Ladungsmenge, in dieser Arbeit und im Allgemeinen zumeist als Kapazität bezeichnet, eine Verbesserung der Zyklenstabilität, so dass ein Akkumulator häufiger ge- und entladen werden kann, eine Reduzierung der Ladezeiten, eine Verbesserung des Sicherheitsaspekts sowie eine Reduzierung des Preises. Um die Sicherheit zu steigern und gleichzeitig den Preis zu senken, ist es möglich, teure und gesundheitsgefährdende Komponenten wie das cobalthaltige Kathodenmaterial Lithiumcobaltoxid (LiCoO_2 , LCO) durch Materialien wie das Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4 , LFP) zu ersetzen. Möglichkeiten zur Verbesserung der Kapazität und Zyklenstabilität können durch eine Veränderung der Grenzflächen zwischen den Aktivmaterialien auf Kathoden- sowie Anodenseite mit dem Elektrolyten realisiert werden. Auch eine erhöhte Haftfestigkeit auf dem Stromsammler kann die genannten Eigenschaften positiv beeinflussen.

Die hier vorliegende Dissertationsschrift beschäftigt sich mit der Untersuchung von Anodenmaterialien für den Einsatz in LIBs, auf denen durch thermische Zersetzung von Metallcarboxylaten nanostrukturierte Metallpartikel abgeschieden wurden. Der Fokus wurde dabei auf die Abscheidung von nanostrukturierten Kupferpartikeln auf Graphit gelegt. Derzeit wird Graphit als Anodenmaterial verwendet, welches auf Stromsammler aus Kupfer aufgebracht ist. Die erhaltenen Kompositmaterialien werden nicht nur hinsichtlich ihrer Elektrochemie und Haftfestigkeit auf dem Stromsammler, sondern auch bezüglich möglicher katalytischer Effekte betrachtet. Des Weiteren soll über Thermo- und Gasphasenanalysen ein Beitrag zum Verständnis der thermischen Zersetzung von Metallcarboxylaten geleistet werden.

2 Theorie

Im folgenden Abschnitt soll eine theoretische Grundlage zum Verständnis der LIBs geschaffen werden. Dabei wird auch auf die Entwicklung von Batterien im Allgemeinen eingegangen.

2.1 Historie der Energiespeicher

Die Grundlage für die Entwicklung galvanischer Zellen wurde durch den Italiener LUIGI GALVANI im Jahre 1780 gelegt. Er kontaktierte Froschschenkel mit metallischem Kupfer und Eisen, wobei auch diese miteinander kontaktiert vorlagen. Salze im Froschschenkel dienten als Elektrolyt und die Muskelkontraktion als Stromanzeiger. Der historische Aufbau dieses Versuches ist in Abb. 1 gezeigt. GALVANI erkannte damals allerdings noch nicht, dass es sich bei diesem Aufbau um eine elektrochemische Zelle handelte [5].

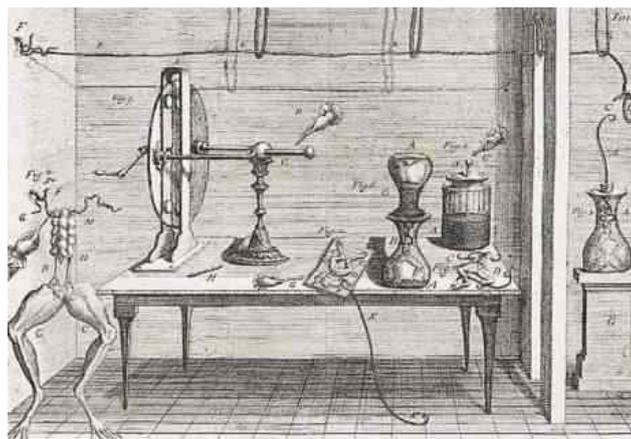


Abb. 1: Elektrische Versuche GALVANIS an Froschschenkeln [5].

2 Theorie

Die erste Batterie wurde im Jahr 1800 von ALESSANDRO VOLTA vorgestellt. In der Voltasäule wurden Platten aus Kupfer und Zink übereinander gestapelt. Zwischen diese wurden mit einem Elektrolyt getränkte Pappstücke eingebracht. Eine einzelne Zelle der Voltasäule lieferte dabei nur eine geringe Spannung von maximal 0,92 V, weshalb mehrere dieser Zellen zu einer Batterie zusammengefügt wurden. Eine schematische Darstellung verschiedener Formen von Voltaschen Säulen aus der Erstpublikation von VOLTA sind in Abb. 2 zu sehen [5]. Die Zellspannung von Batteriesystemen kann der elektrochemischen Spannungsreihe entnommen werden. Dabei ist jedoch zu beachten, dass es sich bei diesen Werten um ideale Werte handelt.



Abb. 2: Schematische Darstellung verschiedener Formen der Voltaschen Säule. Figur 1 zeigt einen sogenannten Tassenapparat, die Figuren 2-4 zeigen Voltasche Säulen verschiedener Stärke [5].

2 Theorie

Im Jahr 1802 wurde von dem Deutschen JOHANN WILHELM RITTER der erste Akkumulator entwickelt, die sogenannte Rittersche Säule. Sie bestand aus Kupferscheiben und Karton, der mit Natriumchlorid (NaCl) getränkt war. Diese Säule konnte mittels elektrischen Stroms geladen und zu einem späteren Zeitpunkt bei Abgabe von elektrischem Strom wieder entladen werden.

Als erste zuverlässig funktionierende Batterie gilt das von JOHN FREDERIC DANIELL entwickelte Daniell-Element (Abb. 3), basierend auf dem Element $\text{Cu}|\text{CuSO}_4|\text{ZnSO}_4|\text{Zn}$. Die Salzlösungen wurden dabei erstmals über ein Diaphragma verbunden, welches die Diffusion von Kationen verhinderte, jedoch den Ladungsaustausch durch Anionendiffusion zuließ [5].

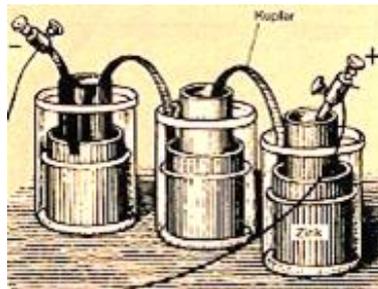


Abb. 3: Kombinierte Daniell-Elemente [5].

Der bis heute viel verwendete Bleiakкумуляtor wurde 1854 von dem Deutschen WILHELM JOSEF SINSTEDEN erfunden und von dem Franzosen GASTON PLANTÉ weiterentwickelt. Der Aufbau bestand aus zwei Bleiplatten, welche berührungsfrei in verdünnter Schwefelsäure standen. Bleiakкумуляtoren dieser Art mussten vor Benutzung zunächst durch Anlegen eines Stroms formiert werden. Um eine messbare Kapazität zu erhalten, musste der Akkumulator zunächst einige Male ge- und entladen werden. Während des Formierens bildete sich auf einer der Bleiplatten Blei(IV)-oxid (PbO_2), während auf der anderen Platte reines Blei abgeschieden wurde [6]. Eine entscheidende Weiterentwicklung des Bleiakкумуляtors lieferte 1880 der Franzose CAMILLE ALPHONSE FAURE, indem er eine der Bleiplatten mit

Bleipulver und Schwefel beschichtete, was zu einer deutlichen Verringerung der Formierungszyklen führte.

Der amerikanische Erfinder THOMAS ALVA EDISON arbeitete 1899 an einer auf Nickel als Kathode basierenden Sekundärzelle. Der daraus resultierende Nickel-Eisen-Akkumulator konnte sich jedoch nicht durchsetzen, da der Schwede WALDEMAR JUNGNER kurz darauf den Nickel-Cadmium-Akkumulator (Ni-Cd-Akkumulator) vorstellte, welcher eine höhere Stromausbeute lieferte. Schon 1910 begann die industrielle Fertigung von Ni-Cd-Zellen, welche sich bis in die 1990er Jahre als meistverwendete Sekundärzellen durchsetzen konnten [7]. Die Verwendung des giftigen Cadmiums in den Zellen sorgte allerdings dafür, dass Ni-Cd-Akkumulatoren heute weitgehend durch modernere Energiespeicher ersetzt wurden.

Einen großen Schritt in der Weiterentwicklung der Akku-Technologie brachte die Entwicklung der LIB. Erste Ansätze zur reversiblen Interkalation von Lithiumionen (Li-Ionen) in graphitische Kohlenstoffe und oxidische Materialien wurden 1974 von BESENHARD *et al.* veröffentlicht [8]. 1980 wurde von GOODENOUGH *et al.* der Lithium-Cobaltoxid-Akkumulator (LCO-Akkumulator) entwickelt, welcher als erste funktionierende LIB angesehen werden kann und die in vergleichbarer Form auch heute noch Verwendung findet [9]. Die LIB ist seit 1989 in Deutschland zum Patent angemeldet. Auch die ersten kommerziell erhältlichen LIBs wurden auf Basis von LCO erstellt und 1991 von Sony auf den Markt gebracht. Die Batterie wies eine Zellspannung von 7,2 V und eine Kapazität von 1200 mA·h auf [10].

2.2 Lithium-Ionen-Akkumulator

Im folgenden Abschnitt soll der Aufbau und die Funktion der LIB gezeigt und dabei näher auf die einzelnen Bauteile eingegangen werden.

2.2.1 Aufbau und Funktionsweise des Lithium-Ionen-Akkumulators

Eine typische LIB besteht aus vielen Sekundärzellen, welche zu dem eigentlichen Akkumulator verbunden sind. Die einzelnen Zellen bestehen immer aus zwei durch einen Separator voneinander getrennten Elektroden. Zudem ist die Zelle mit einer Elektrolytlösung getränkt. Graphisch ist der Aufbau einer Zelle in Abb. 4 dargestellt.

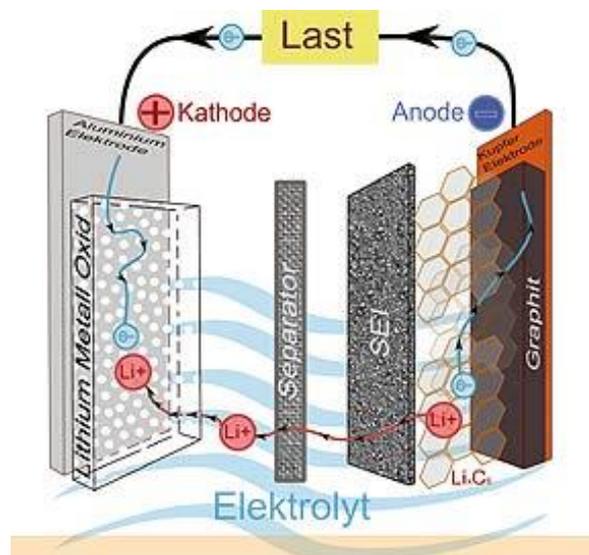


Abb. 4: Schematischer Aufbau eines Lithiumionenakkumulators [11].

In der Abbildung ist die Kathode, die elektrochemisch positive Elektrode, auf der linken Seite, die Anode, die elektrochemisch negative Elektrode, auf der rechten

Seite dargestellt. Die Aktivmaterialien auf beiden Seiten sind in der Lage, Li-Ionen reversibel einzulagern. Beim Entladevorgang bewegen sich die Li-Ionen von der Anode zur Kathode. Das Lithium liegt an der Anode, z.B. in einer Interkalationsverbindung mit Graphit (LiC_6), in der Oxidationsstufe null vor. Beim Übergang in die Elektrolytlösung wird ein Elektron abgegeben, welches über den Stromsammler und die angeschlossene Last zur Kathode gelangt. Das Li-Ion bewegt sich innerhalb der Elektrolytlösung durch den für Li-Ionen durchlässigen Separator hinweg zur Kathode, wo das Ion unter Reduktion in ein Wirtsgitter eingebunden wird. Als Kathodenaktivmaterial kann hier beispielsweise ein Lithium-Metalloxid dienen. Die in der Abb. 4 gezeigte *solid electrolyte interface* (SEI) entsteht während des Formierens, den ersten Lade- und Entladezyklen, auf dem Aktivmaterial der Anode und kann als Schutzschicht des Materials verstanden werden. Auf die SEI wird im Kapitel 2.2.3 „Anode“ näher eingegangen. Der Entladevorgang kann durch das Anlegen einer äußeren Spannung umgekehrt werden. Die Bewegung der Ionen und Elektronen findet dann in die entgegengesetzte Richtung statt und der Akkumulator wird geladen.

2.2.2 Kathode

Die Kathode ist die elektrochemisch positive Elektrode der LIB. Derzeit dient in allen LIBs die Kathode als Lithiumquelle, wodurch nur lithiumhaltige Materialien als Kathodenmaterial genutzt werden können. Dies erklärt sich in erster Linie dadurch, dass fast alle wichtigen Anodenmaterialien, wie das Graphit, frei von Lithium vorliegen und somit nicht als Lithiumquelle genutzt werden können. Des Weiteren müssen Kathodenmaterialien ein redoxaktives Übergangsmetall, eine während der Zyklisierung stabile Struktur, eine möglichst hohe spezifische Ladung sowie elektrische und ionische Leitfähigkeit aufweisen.

Kathodenmaterialien lassen sich anhand ihres Potentials gegen Li/Li^+ oder ihrer Struktur in verschiedene Klassen einteilen. Je nach ihrem Insertionsmechanismus liegen Kathodenmaterialien als ein-, zwei- oder dreidimensionale Strukturtypen vor.

2 Theorie

In Abb. 5 werden schematisch die Strukturtypen von Kathodenmaterialien veranschaulicht.

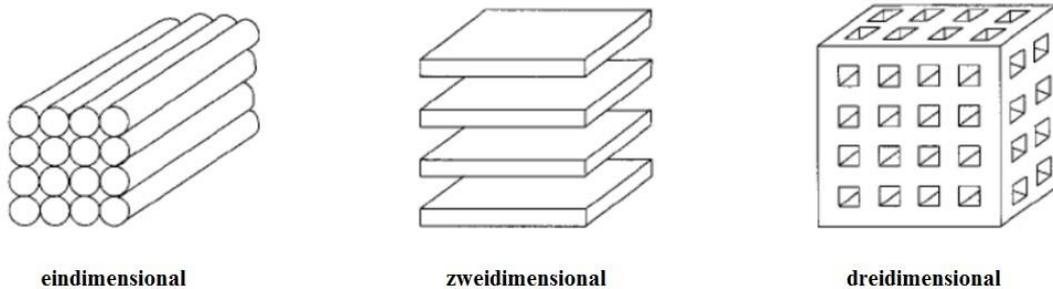


Abb. 5: Schematische Darstellung der Strukturtypen von Kathodenmaterialien [12].

Ein typischer Vertreter für den eindimensionalen Strukturtyp ist das LFP, welches in der in Abb. 6 gezeigten Olivin-Struktur vorliegt. LCO weist eine ebenfalls in Abb. 6 gezeigte Schichtstruktur auf und zählt somit zu den zweidimensionalen Kathodenmaterialien. Dreidimensionale Kathodenmaterialien, wie das Lithiummanganoxid (LiMn_2O_4 , LMO), weisen zumeist die Spinell-Struktur auf. Auch dieser Strukturtyp ist in Abb. 6 gezeigt.

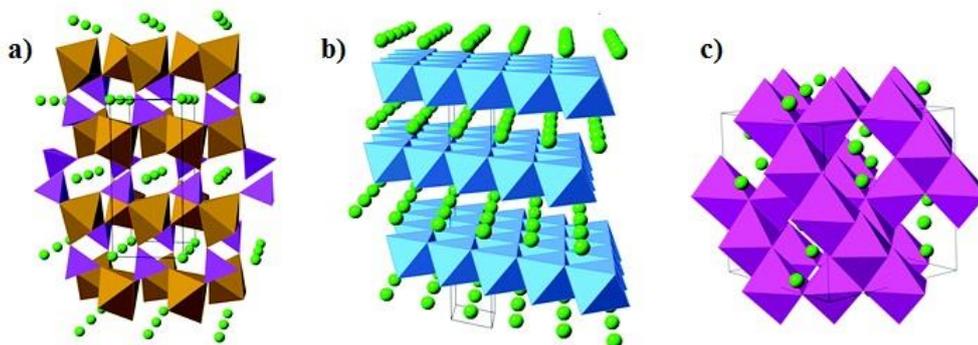


Abb. 6: a) Olivin-Struktur des LiFePO_4 , b) Schichtstruktur des LiCoO_2 und c) die Spinell-Struktur des LiMn_2O_4 . Die Li-Ionen sind jeweils in grün dargestellt. Nach [13,14]

2 Theorie

In Tab. 1 sind die spezifischen Kapazitäten (gravimetrisch in $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) und die Spannungen einiger häufig genutzter Kathodenmaterialien gegen Li/Li^+ aufgeführt.

Tab. 1: Spannungen gegen Li/Li^+ und spezifische Kapazitäten von häufig verwendeten Kathodenmaterialien.

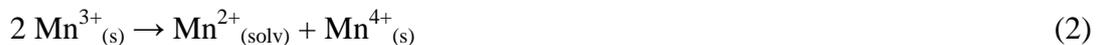
Material	LiFePO_4	LiMnPO_4	LiCoO_2	LiMn_2O_4
Spannung gegen Li/Li^+ / V	3,4	4,1	4,0	4,0
Spezifische Kapazität / $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$	170	140	135	148

Das seit seiner Entwicklung von GOODENOUGH *et al.* im Jahr 1980 bis heute kommerziell meist genutzte Kathodenmaterial ist das LCO. Bei einer Entladespannung von 4 V gegen Li/Li^+ weist es eine Kapazität von $135 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ auf [9]. Ein Nachteil bei der Verwendung von LCO liegt darin, dass nur etwa die Hälfte der Li-Ionen aus der Struktur entfernt werden kann, ohne dass diese instabil wird. Bei fortschreitender Destabilisierung der Schichtstruktur kann es zur Freisetzung von Sauerstoff kommen, welcher zur Schädigung der Zelle führen würde. Außerdem muss, um LIBs kostengünstiger und umweltfreundlicher produzieren zu können, das Übergangsmetall Cobalt substituiert werden. Cobalt ist ein relativ seltenes Metall, welches in Form von feinem Pulver toxisch wirkt. Der hohe Preis des Cobalts, von $30,40 \text{ € / kg}$ [15], kommt daher, dass es zur Herstellung bestimmter Edelmetalle sowie in der Produktion von LIBs verwendet wird, was eine gesteigerte Nachfrage zur Folge hat. Weiterhin ist die Lage der Hauptvorkommen für den hohen Preis des Cobalts verantwortlich. Diese liegen in Zentralafrika (z.B. in der Demokratischen Republik Kongo und in Sambia), also in Entwicklungsregionen, in denen es häufig zu politischen Unruhen kommt [16].

Besonders durch die geringen Kosten von 1,76 € / kg [17] für Mangan und seine gute Verträglichkeit für Mensch und Umwelt ist das LMO ein interessantes Kathodenmaterial. Seine Entladespannung gegen Li/Li⁺ liegt bei 4 V und seine entnehmbare Lademenge bei 148 mA·h·g⁻¹. Jedoch weist LMO eine unzureichende Zyklenstabilität auf. Diese ist Folge der thermischen Instabilität des bei der Zyklierung nach Gleichung (1) gebildeten λ-Manganoxids (λ-MnO₂).



Oberhalb einer Temperatur von 190 °C wird das λ-MnO₂ zum elektrochemisch inaktiven ε-Manganoxid (ε-MnO₂) umgewandelt. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf über 300 °C findet eine weitere Umwandlung zum Trimangantetraoxid (Mn₃O₄) statt [18], bei dessen Bildung Sauerstoff freigesetzt wird, was zu einer dauerhaften Schädigung der Akkumulatorzelle führen kann. Ein weiteres Kriterium, das gegen den kommerziellen Einsatz von manganhaltigen Kathoden (LMO und LiMnPO₄) spricht, ist eine an der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Kathodenoberfläche stattfindende Disproportionierungsreaktion der Mn³⁺-Ionen, welche nach Gleichung (2) beschrieben werden kann [19].



Die in der Reaktion entstehenden Mn²⁺-Ionen sind in allen gebräuchlichen Elektrolytlösungen löslich und diffundieren durch die Separatormembran zur Anode, auf deren Oberfläche durch Reduktion der Ionen elementares Mangan gebildet wird [20,21]. Des Weiteren können bei der Zyklierung lithiumreiche Manganoxidspezies gebildet werden [22], welche ebenfalls zu einem irreversiblen Verlust an entnehmbarer Ladung und schlechter Zyklenstabilität führen können.

PADHI *et al.* schlugen 1997 Lithiummetallphosphate als mögliche Kathodenmaterialien für LIBs vor. Vor allem die hohe Stabilität der Verbindungen durch starke Sauerstoff-Phosphor-Bindungen und die damit verbundene hohe Sicherheit gegenüber unerwünschtem Sauerstoffaustritt lassen die Klasse der Phosphate vielversprechend erscheinen [23]. Die Verwendung von verschiedenen Übergangsmetallphosphaten ist denkbar. Cobalt- und nickelhaltige Verbindungen

weisen dabei weiterhin eine unerwünschte Toxizität auf und manganhaltige Phosphate sind aus den zuvor genannten Gründen nicht zyklenstabil. Ein großes Interesse besteht derzeit am LFP, welches eine theoretische Kapazität von $170 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ bei einer Spannung von 3,4 V gegen Li/Li^+ aufweist. Das LFP ist toxikologisch unbedenklich und zeigt eine hohe thermische Stabilität, die sich aus der Affinität des Sauerstoffs zum Phosphor und zum Eisen ergibt. Bei der Delithiierung nach Gleichung (3) entsteht das Eisenphosphat, welches weiterhin in einer orthorhombischen Struktur vorliegt.



Die dabei entstehende Volumenkontraktion beträgt nur etwa 7 % [24], wodurch die gute Zyklenstabilität des LFPs erklärt werden kann. Hinzu kommen die gute Verfügbarkeit sowie der geringe Preis des Übergangsmetalls Eisen. Der Preis ist dabei in erster Linie vom Rohstahlpreis (0,28 € / kg [25]) abhängig. Nachteile des Materials zeigen sich in dessen elektrischer Leitfähigkeit, welche mit $10^{-9} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ sehr niedrig ausfällt und in der Anwendung durch zusätzlich aufgebrachte Kohlenstoffbeschichtungen erhöht werden muss [26]. Außerdem ist die volumetrische Kapazität des LFP eher gering, was dazu führt, dass für die Nutzung von LIBs mit LFP als Kathodenmaterial und einer hohen Energiedichte ein entsprechend großes Volumen bei der Konstruktion von beispielsweise Elektroautos eingeplant werden sollte.

2.2.3 Anode

Die Anode ist die elektrochemisch negative Elektrode. Es können verschiedene Arten von Anodenmaterialien unterschieden werden. Dabei ist allen gemein, dass sie in der Lage sind, Li-Ionen reversibel einzulagern. Als Anodenmaterialien für LIBs können elementares Lithium, Lithiumlegierungen, Lithiummetalloxide oder kohlenstoffbasierte Materialien, welche mit Lithium Interkalationsverbindungen ausbilden können, genutzt werden.

Lithium bildet mit vielen Metallen und Halbmetallen Legierungen aus [27]. In Tab. 2 sind einige dieser Materialien angegeben. Des Weiteren können die lithiierten Phasen, deren theoretische maximale spezifische Kapazität (gravimetrisch in $A \cdot h \cdot kg^{-1}$) und die volumetrische Kapazität (in $A \cdot h \cdot l^{-1}$) entnommen werden. Die Angabe zur Volumenänderung bezieht sich auf die Volumenzunahme bei der Interkalation von Li-Ionen.

Tab. 2: Kapazitäten und Volumenänderungen bei Interkalation von Lithium in legierungsbildende Metalle und Halbmetalle. Nach [28]

Material	Lithium	Aluminium	Silicium	Zinn	Bismut
Lithiierte Phase	Li	Li_9Al_4	$Li_{21}Si_5$	$Li_{17}Sn_4$	Li_3Bi
Spezifische Kapazität / $A \cdot h \cdot kg^{-1}$	3860	1415	1966	768	350
Volumetrische Kapazität / $A \cdot h \cdot l^{-1}$	2061	6035	9340	7000	3773
Volumenänderung / %	0	238	297	257	115

Durch die Volumenänderung beim Ein- und Auslagern von Li-Ionen in das Wirtsgitter entsteht mechanischer Stress innerhalb der Zelle. Nach mehreren Zyklen ist der Binder nicht mehr in der Lage, das Anodenmaterial, die Leitzusätze sowie den Stromsammler zusammenzuhalten. Abb. 7 veranschaulicht schematisch die Auswirkung des mechanischen Stresses auf eine Zelle.

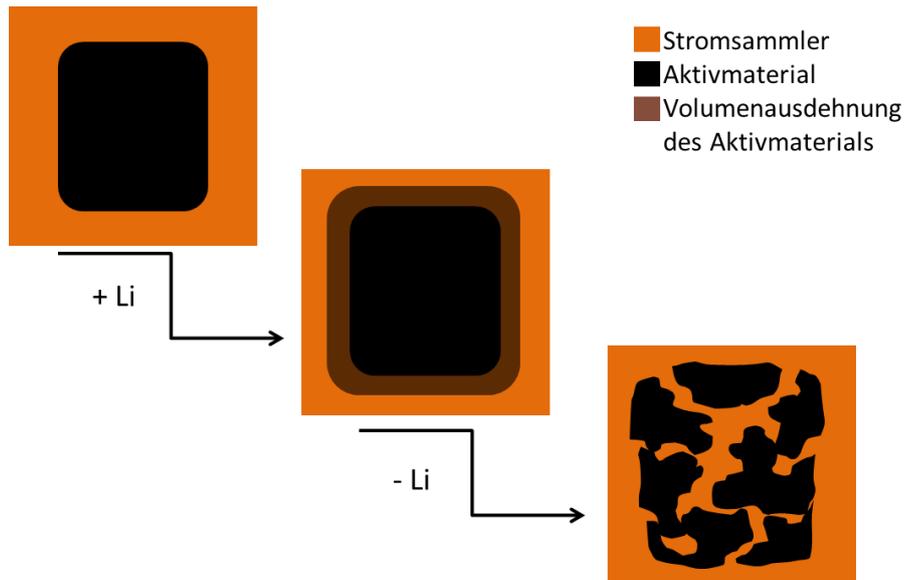


Abb. 7: Schematische Darstellung der Auswirkung von mechanischem Stress auf eine LIB-Zelle.

Durch den Zerfall der Zellstruktur kommt es zu einem starken Abfall der Kapazität, welcher über eine Reihe von Lade- und Entladezyklen weiter zunimmt. Mechanischer Stress ist damit der Hauptgrund für die schlechte Zyklenstabilität von unterschiedlichsten Aktivmaterialien. Die legierungsbildenden Anodenmaterialien sind dabei die Materialien mit der größten Volumenänderung bei Aufnahme von Li-Ionen und werden aus diesem Grund bisher nur in Zellen des Labormaßstabes oder bei speziellen Anwendungen verbaut. Jedoch ist das Interesse an dieser Materialklasse hoch, da volumetrische Kapazitäten höher als die des elementaren Lithiums erzielt werden können.

Metallisches Lithium wäre das optimale Anodenmaterial. Es weist mit $E^0 = -3,04$ V [29] das niedrigste Redoxpotential gegen die Standardwasserstoffelektrode auf. Dazu zeigt es keine Volumenänderungen bei höchster spezifischer Kapazität. Außerdem kann es nicht zu Verunreinigungen der weiteren Batteriebauteile durch Fremdionen führen. Allerdings führt die Verwendung von Lithium als Anodenmaterial zu erheblichen Einschnitten im Bereich der Sicherheit. Lithium neigt in LIBs zu Dendritenwachstum. Lithiumdendriten sind nadelförmige, verästelte Aufwachsungen auf der Metalloberfläche von Lithium. Wenn diese Dendriten durch die Separatormembran zwischen Anode und Kathode wachsen, wird ein Kurzschluss

2 Theorie

verursacht. Durch die daraus folgende Überhitzung der Zelle auf über 180 °C kommt es zum Schmelzen des Lithiums. Geschmolzenes Lithium ist hoch reaktiv und kann somit zum Brand der gesamten LIB führen. Ein solcher Vorgang wird *thermal runaway* genannt, seine Folgen für einen Laptop sind in Abb. 8 dargestellt [30].



Abb. 8: Folgen eines *thermal runaway* [30].

Durch dieses Sicherheitsrisiko wird elementares Lithium nicht mehr als Anodenmaterial in LIBs eingesetzt.

Das am besten untersuchte Metalloxid, welches als Anodenmaterial Verwendung finden kann, ist das zu den Spinellen zählende Lithiumtitanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO) [31]. Die Interkalation in das LTO findet nach Gleichung (4) statt [32]:



Durch das für ein Anodenmaterial relativ hohe Elektrodenpotential von 1,4 V gegen Li/Li^+ liegt die maximale spezifische Kapazität des LTO bei nur $75 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. Der Vorteil von Anoden aus LTO liegt in ihrer hohen Zyklenstabilität, welche dadurch gegeben ist, dass sich das Material während der reversiblen Ladevorgänge keiner Volumenänderung unterzieht. Materialien, bei denen dieses Phänomen auftritt, werden als *zero-strain* Materialien bezeichnet. Trotz der geringen

spezifischen Kapazität können LTO-basierte Anoden in speziellen Anwendungsgebieten zum Einsatz kommen und liegen deshalb auch im Interesse verschiedener Arbeitsgruppen [33–35].

Der Großteil der zurzeit kommerziell erhältlichen LIBs verwendet Graphit als Anodenmaterial [36]. Die Interkalation findet nach Gleichung (5) statt [37]:



Das Elektrodenpotential des Graphits gegen Li/Li⁺ liegt bei 0,1 V. Der Tab. 3 sind die Werte für die spezifische und volumetrische Kapazität sowie für die prozentuale Volumenänderung bei der reversiblen Lithiumioneneinlagerung zu entnehmen.

Tab. 3: Kapazitäten und Volumenänderungen bei Interkalation von Lithium in Graphit. Nach [28]

Material	Kohlenstoff_{Graphit}
Lithiierte Phase	LiC ₆
Spezifische Kapazität / A·h·kg⁻¹	339
Volumetrische Kapazität / A·h·l⁻¹	833
Volumenänderung / %	12

Im Vergleich zu den zuvor genannten Materialien weisen Kohlenstoff-basierte Anoden einige Vorteile auf. Die Verwendung dieser Zellen ist deutlich sicherer als die von Zellen mit metallischem Lithium als Anodenmaterial, die geringe Volumenausdehnung von nur 12 % erlaubt den Bau von langlebigeren Zellen im

2 Theorie

Vergleich zur Nutzung von legierungsbildenden Materialien wie z.B. Silicium und Zinn, weiterhin liegt die spezifische entnehmbare Lademenge deutlich über der von Lithiummetalloxiden wie dem LTO. Ein zusätzlicher Vorteil gegenüber den anderen Anodenmaterialien liegt in den geringen Kosten des natürlichen Graphits.

Werden metallisches Lithium oder Graphit als Anodenmaterial genutzt, ist während der ersten Lade- und Entladezyklen ein irreversibler Kapazitätsverlust zu beobachten. Dieser Verlust ist auf die Bildung der SEI zurückzuführen. In den ersten Zyklen finden Reaktionen zwischen der Graphitoberfläche und der Elektrolytlösung, bestehend aus einem Leitsalz und einem Lösemittel, auf die in 2.2.6 „Elektrolyte“ näher eingegangen wird, statt. Da während der Zyklisierung der Graphit negativ polarisiert vorliegt, kann an dessen Oberfläche der Elektrolyt reduziert werden. Die Folge ist die Bildung von unlöslichen anorganischen Lithiumsalzen, wie Lithiumoxid (Li_2O), Lithiumfluorid (LiF) und Lithiumcarbonat (Li_2CO_3), in denen das Lithium gebunden wird. Weiterhin werden auch organische, Lithium enthaltende Zersetzungsprodukte gebildet [38]. Ein Schema einer möglichen SEI und deren Bildung ist in Abb. 9 gezeigt.

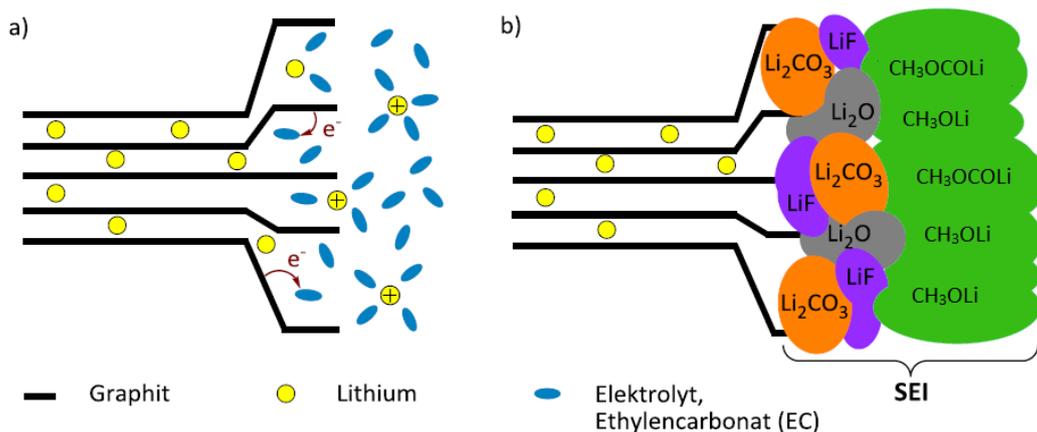


Abb. 9: a) Schema eines möglichen Bildungsmechanismus und b) Schema einer möglichen SEI-Zusammensetzung. Nach [28,39]

2 Theorie

Der exakte Bildungsmechanismus sowie die genaue Zusammensetzung der SEI ist derzeit nicht bekannt. Es ist auch nicht geklärt und wird diskutiert, ob sich die Bildung der SEI positiv oder negativ auf die Elektrochemie einer Zelle auswirkt. Zum einen wird der SEI als Ionenleiter für Lithium eine Schutzfunktion, beispielsweise gegen mechanischen Stress, zugesprochen. Zum anderen kann sie aber die Transportkinetik herabsetzen und zudem in den ersten Zyklen Lithium irreversibel binden [40].

Graphit kann in verschiedenen Formen vorliegen. In Abb. 10 sind drei Formen von Graphitpartikeln gezeigt.

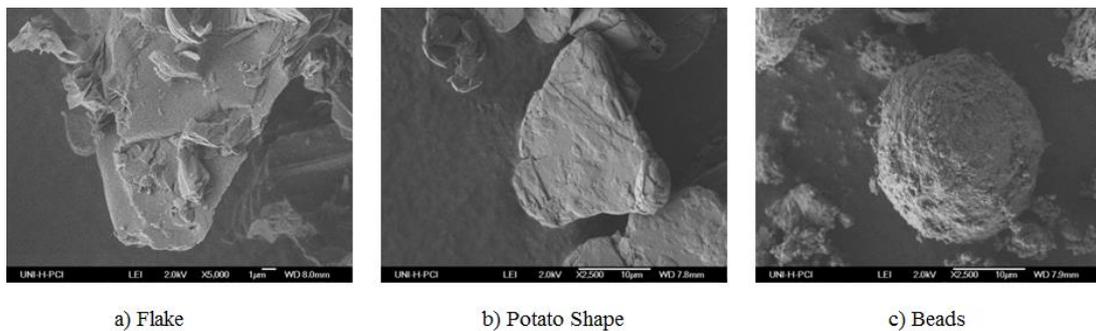


Abb. 10: Verschiedene Formen des Graphits: a) *flake*, b) *potato shape* und c) *bead* Graphit.

Aufgrund der Anisotropie der Li-Ionen-Interkalation (deren Mechanismus in Abschnitt 2.3 „Modifikationen des Kohlenstoffes“ näher beschrieben wird) wird jedoch kein natürlicher Graphit für Anodenmaterialien verwendet. Stattdessen wird meist ein synthetischer oder modifizierter Graphit aus *soft* oder *hard carbons* genutzt. *Soft carbons* sind dem Graphit ähnlich, weisen jedoch eine geringere Ordnung auf. Wie in Abb. 11 zu sehen, liegt ein Großteil der Graphenschichten in einer Ebene, weist jedoch im Vergleich zu Graphit verstärkt Lücken und Fehlorderungen auf. Bei den *hard carbons* liegt keine Fernordnung mehr vor, da der Ordnungszustand, wie in Abb. 11 zu sehen, weit niedriger als in den *soft carbons* ist. Die Namensgebung zu *soft* und *hard carbons* bezieht sich auf den Härtegrad der jeweiligen Kohlenstoffmodifikation [12,41,42].

2 Theorie

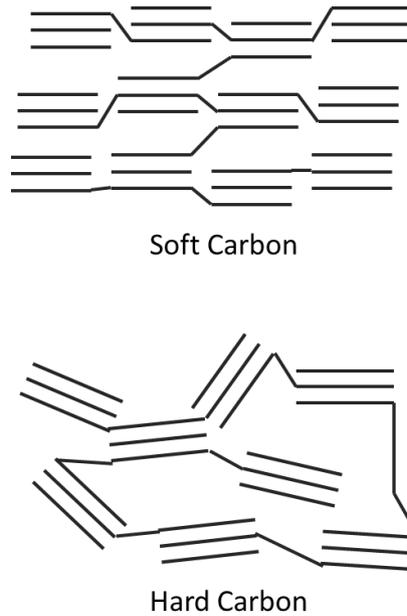


Abb. 11: Strukturmodell von *soft* und *hard carbon*. Nach [41]

Die Interkalation in Graphit erfolgt zumeist über die Kanten eines Partikels, weshalb eine Verringerung der Basalflächen zu einer Verbesserung des elektrochemischen Verhaltens des Graphits führen kann. Ein Beispiel für einen synthetischen Graphit mit geringer Basaloberfläche sind die *meso carbon micro beads* (MCMB, Abb. 12). Die Herstellung von *bead*-förmigem Graphit verläuft zumeist über mechanische Mahlverfahren aus natürlichem Graphit oder aus *soft carbons* mit anschließender Graphitisierung bei Temperaturen oberhalb von 2800 °C.

Durch die geringen Basaloberflächen des MCMB ist die Elektrolytzersetzung am Graphit verringert, was zu einer Herabsetzung des irreversiblen Ladungsverlustes durch SEI-Bildung in den ersten Ladezyklen führt. Die geringe Basalfläche führt weiterhin zu einem erhöhten Verhältnis von Kanten zur gesamten Oberfläche, was die Interkalation von Li-Ionen vereinfachen kann. Dies führt zu einer möglichen Erhöhung der Ladungsraten ohne dabei weiteren mechanischen Stress aufzubauen und stabilisiert somit das Material während der Zyklisierung [41,43].

2 Theorie

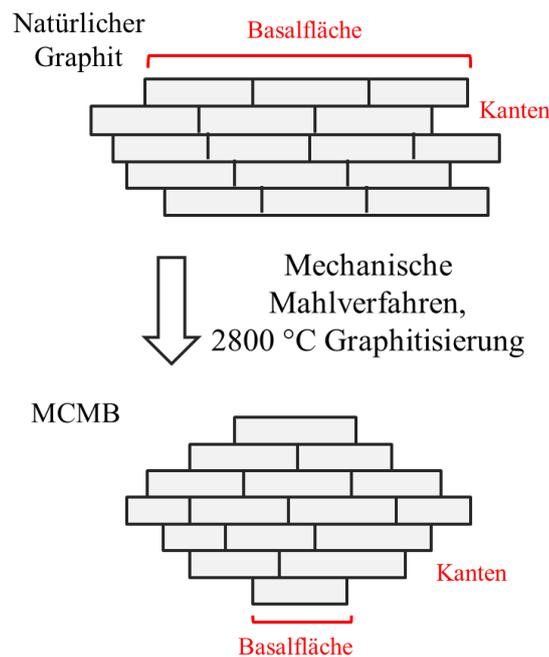


Abb. 12: Schematische Darstellung von natürlichem Graphit und *meso carbon micro beads* (MCMB) mit Vergleich der Basalflächen und möglicher Herstellungsmethode des MCMB.

In verschiedenen Arbeitsgruppen konnte gezeigt werden, dass eine Modifizierung der Graphitoberfläche durch Aufbringen verschiedenster anorganischer Substanzen zu einer Verbesserung der Zyklenstabilität und oftmals auch der entnehmbaren Ladungsmengen führt. Diese Effekte können durch Reduzierung des mechanischen Stresses oder einem geänderten Bildungsmechanismus der SEI erklärt werden. Auch eine Verringerung der Kointerkalation von solvatisierten Li-Ionen und der damit verbundenen Verringerung der Exfolation können ein Grund für die Verbesserung der elektrochemischen Leistung des Materials sein [44]. Als mögliche Beschichtungen können Siliciumdioxid- (SiO_2)- Partikel [45], sekundäre Kohlenstoffschichten [46,47], Metalloxide [48] und nanostrukturierte Partikel elementarer Metalle [44,48,49] in Frage kommen.

Mit Kupfer beschichteter Graphit soll im Vergleich zu unbehandeltem Graphit eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit aufweisen, mit der eine Verbesserung der Entladeraten einhergehen würde. Über eine Verringerung der Sensitivität der Zellen gegenüber Wasser und Feuchtigkeit, welche beim Zellbau in die LIB gelangen können, wurde in der Literatur berichtet [50]. Die Kointerkalation von solvatisierten

Li-Ionen soll durch Aufbringen einer Kupferbeschichtung verringert werden können, was eine Erhöhung der Zyklenstabilität zur Folge haben soll [44]. Des Weiteren weisen nanostrukturierte Metalle oftmals katalytische Eigenschaften auf [48]. Auch im Falle der beschichteten Anodenmaterialien kann es möglich sein, dass durch katalytische Eigenschaften eine Herabsetzung der Aktivierungsenergie für die Interkalation der Li-Ionen in den Graphit erreicht wird.

Dem Großteil der in der Literatur beschriebenen Beschichtungsverfahren für das Aufbringen von elementaren Metallen ist es gemein, dass diese sehr komplex sind [51] und oftmals auf kostspielige oder toxische Ausgangskemikalien wie Palladiumchlorid (PdCl_2), Formaldehyd (HCHO) oder Kaliumdichromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) zurückgreifen müssen [44,49]. Deshalb ist es ein Ziel dieser Arbeit, eine neue vereinfachte Synthesestrategie für die Beschichtung von Anodenmaterialien mit Metallen zu entwickeln, bei der weiterhin auf möglichst kostengünstige und nicht toxische Edukte zurückgegriffen werden kann.

2.2.4 Bindemittel und Leitfähigkeitszusätze

Der Binder dient dem Aufbringen des jeweiligen Aktivmaterials auf den Stromsammler. Je nach Leitfähigkeit des Aktivmaterials werden weiterhin Leitfähigkeitszusätze zum Elektrodenkomposit hinzugegeben. Besonders die Kathodenmaterialien weisen meist nur geringe elektrische Leitfähigkeiten auf. Häufig verwendete Leitfähigkeitszusätze sind Ruße oder *carbon nano tubes* (CNTs) [52,53].

Das Bindemittel muss einerseits eine feste und stabile Form annehmen können um bei der Zellfertigung den Kontakt zwischen den einzelnen Komponenten der Elektrode zu gewährleisten, andererseits muss auch das Durchtränken mit der Elektrolytlösung möglich sein, wofür das Elektrodenkomposit eine gewisse Porosität aufweisen muss. Diese Porosität dient auch der Minderung von mechanischem Stress, welcher durch die Volumenkontraktion bei der reversiblen Einlagerung von

2 Theorie

Li-Ionen auftritt. Zusätzlich muss der Binder in einem großen Potentialbereich gegen Li/Li^+ elektrochemisch, sowie thermo- und oxidationsstabil sein [54].

Das am häufigsten in LIBs verwendete Bindemittel ist das Polyvinylidenfluorid (PVdF), dessen Strukturformel in Abb. 13 zu sehen ist.

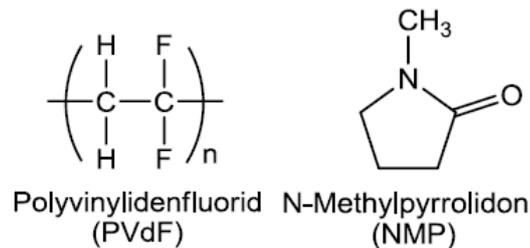


Abb. 13: Strukturen des Bindemittels Polyvinylidenfluorid und des Lösemittels *N*-Methyl-2-pyrrolidon.

Das PVdF weist alle an einen Binder gestellten Stabilitäten auf, jedoch ist es nur in wenigen Lösemitteln löslich und führt somit zu Problemen in der Zellfertigung, da toxische und umweltgefährdende Lösemittel wie das *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP, Abb. 13) verwendet werden müssen [55]. Der Siedepunkt des NMP liegt mit 203 °C sehr hoch, was zu einem hohen Energieaufwand bei der Trocknung der Elektroden führt. Des Weiteren kann nur wasserfreies NMP zur Zellfertigung verwendet werden, da das Einbringen von Feuchtigkeit, welche die entnehmbare Ladungsmenge und Zyklenstabilität verringert, in den Batteriezellen verhindert werden muss.

In den letzten Jahren wurde viel Forschung betrieben, um Bindemittel auf wässriger Basis für den Einsatz in LIBs zu entwickeln. Die Vorteile wären, dass auf die Nutzung von toxischen Lösemitteln verzichtet, der Energieaufwand bei der Zelltrocknung verringert und auch die Kosten durch den Verzicht auf Lösemittel reduziert werden könnten. Als aussichtreiches Material stellte sich die Natrium-Carbocylmethylcellulose (Na-CMC) heraus, welche unter anderem von WINTER *et al.* untersucht wurde [56,57]. Abb. 14 zeigt die Struktur der Na-CMC.

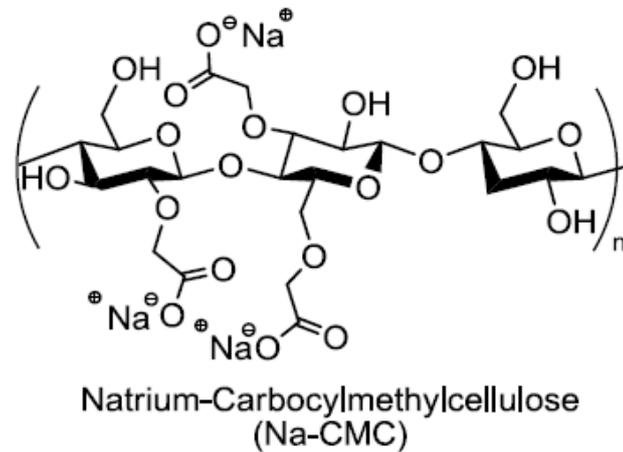


Abb. 14: Struktur des Bindemittels Natrium-Carbocymethylcellulose [57].

2.2.5 Stromsammler

Der Stromsammler dient dem Ableiten der bei den ablaufenden Redoxreaktionen freiwerdenden Elektronen. Das bedeutet, dass die Materialien, welche für Stromsammler verwendet werden können, eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen müssen. Außerdem muss der Stromsammler eine chemische Resistenz gegenüber der eingesetzten Elektrolytlösung aufweisen. Weiterhin soll das Material des Stromsammlers kostengünstig sein und ein geringes Gewicht aufweisen, um eine hohe spezifische Kapazität in der Zelle erreichen zu können. Auf der Anodenseite wird zumeist eine dünne Kupferfolie als Stromsammler verwendet. Wie der Tab. 4 zu entnehmen ist, weist Kupfer nach Silber die höchste elektrische Leitfähigkeit bei reinen Metallen auf. Der Silberpreis liegt mit 468,11 €/kg [58] jedoch fast um ein Hundertfaches über dem Preis des Kupfers mit 4,75 €/kg [59], weshalb eine industrielle Verwendung von Stromsammlern aus Silber nicht sinnvoll ist. Auf der Kathodenseite wird zumeist eine dünne Folie aus Aluminium genutzt.

2 Theorie

Tab. 4: Elektrische Leitfähigkeit verschiedener Metalle [60].

Element	Elektrische Leitfähigkeit / $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$
Silber	$68,2 \cdot 10^6$
Kupfer	$64,8 \cdot 10^6$
Aluminium	$41,4 \cdot 10^6$
Nickel	$16,2 \cdot 10^6$
Eisen	$11,7 \cdot 10^6$
Chrom	$7,8 \cdot 10^6$
Titan	$2,4 \cdot 10^6$

In Abb. 15 ist das Passivierungsverhalten einiger Metalle gegenüber einer wasserfreien Elektrolytlösung aus Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) gelöst in Alkylcarbonat schematisch dargestellt.

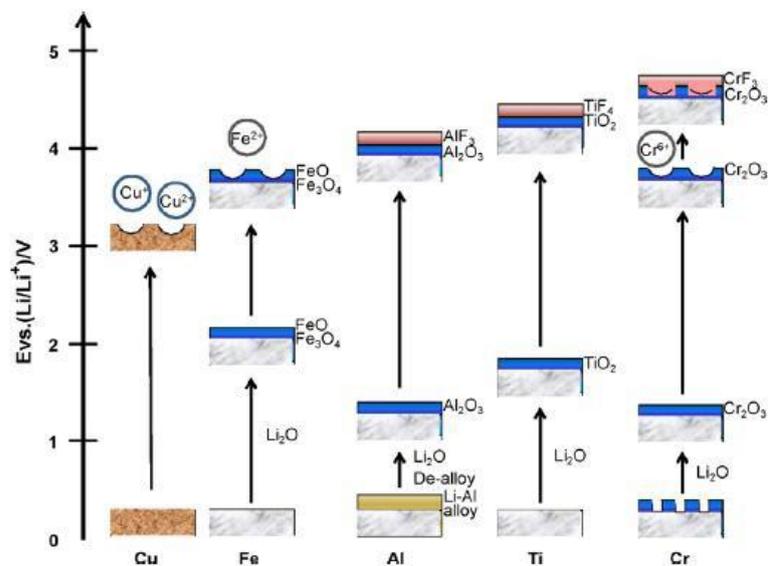
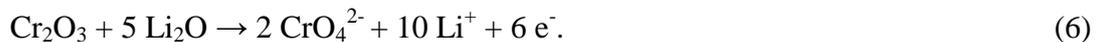


Abb. 15: Schema der Passivierung verschiedener Metalle gegenüber Lithiumhexafluorophosphat gelöst in wasserfreiem Alkylcarbonat [61].

2 Theorie

Kupfer ist als Material für Stromsammler auf der Anodenseite geeignet, da es bei niedrigen Potentialen weder zu Reaktionen mit der Elektrolytlösung kommt, noch eine Legierung mit Lithium ausgebildet wird. Bei höheren Potentialen ab 3,3 V gegen Li/Li⁺ kann jedoch Kupfer in Form von Cu⁺- und Cu²⁺-Ionen in Lösung gehen und geringe Mengen an Lithium können mit dem Kupfer eine Legierung ausbilden [61,62]. Eine passivierende Oxidschicht gegenüber der Elektrolytlösung wird bei keinem Potential gebildet.

Aus Kostengründen wäre eine Verwendung von Eisen als Stromsammlermaterial von Interesse, jedoch wird ab einem Potential von etwa 2,2 V gegen Li/Li⁺ eine passivierende Oxidschicht aus Eisen(II)-oxid und Eisen(II, III)-oxid (FeO und Fe₃O₄) auf dem Eisenstromsammler gebildet, was mit einem starken Abfallen des elektrischen Stroms einhergeht. Des Weiteren können Fe²⁺-Ionen die elektrochemischen Prozesse innerhalb der Zelle stören [63]. Auch Chrom ist als Material für Stromsammler ungeeignet, da es bei niedrigen Potentialen bereits eine passivierende Schicht aus Chrom(III)-oxid (Cr₂O₃) ausbildet. Hinzu kommt, dass im Bereich von etwa 3,7 V gegen Li/Li⁺ CrO₄²⁻-Ionen nach folgender Reaktionsgleichung in Lösung gehen [61]:



Die Anwendung von Titan als Material für den Stromsammler wäre durchaus möglich. Bei niedrigen Potentialen gegen Li/Li⁺ bildet Titan keine Legierung mit Lithium aus. Die bei etwa 1,6 V gegen Li/Li⁺ gebildete Passivschicht aus Titandioxid (TiO₂) wird durch vorhandene Flußsäure (HF) reaktiviert. Nach den folgenden Reaktionsgleichungen entsteht dabei leitfähiges Titantetrafluorid (TiF₄) [61]:

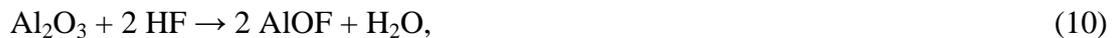


Durch die sich bildende dicke Passivierungsschicht, die niedrige Leitfähigkeit des reinen Materials und die hohen Kosten von 13,25 €/kg [64] findet Titan als Stromsammler jedoch nur selten Verwendung.

Wie erwähnt, wird auf der Kathodenseite Aluminium als Standardmaterial für Stromsammler genutzt. Vorteile sind vor allem das geringe Gewicht, der niedrige Preis von 1,29 € / kg [65] und die hohe Leitfähigkeit bei einfacher Verfügbarkeit in hoher Reinheit. Bei Potentialen nahe 0 V gegen Li/Li⁺ bildet sich eine Li-Al-Legierung, welche bei einem Potential von 0,6 V gegen Li/Li⁺ wieder delithiiert wird. Dabei wird Lithiumoxid (Li₂O) mit dem Sauerstoff, der auf der eingesetzten Aluminiumfolie vorhanden ist, gebildet. Bei einem Potential von etwa 1,5 V gegen Li/Li⁺ bildet sich nach folgender Reaktionsgleichung eine passivierende Aluminiumoxid- (Al₂O₃)- Schicht auf dem Al-Stromsammler aus:



Bei höheren Potentialen in einem Bereich von etwa 3,7 V bis 4,7 V gegen Li/Li⁺ wird, vergleichbar zum Titanstromsammler, die passivierende Schicht durch Bildung von Aluminiumfluorid (AlF₃) wieder reaktiviert. Dabei finden die folgenden Reaktionen statt [66]:



Durch thermische Zersetzung des Elektrolytsalzes LiPF₆ entstehen LiF und Phosphorpentafluorid (PF₅). Durch Hydrolyse des PF₅ wird die in der Reaktion verwendete HF gebildet [67]. Erst die Bildung der leitfähigen AlF₃-Schicht ermöglicht die Verwendung von Aluminium als Stromsammlermaterial [68].

2.2.6 Elektrolyte

Der Elektrolyt, beziehungsweise die Elektrolytlösung, dient als Ionenleiter zwischen Anode und Kathode und muss aus diesem Grund eine hohe ionische Leitfähigkeit

aufweisen. Elektrolytlösungen bestehen zumeist aus einem Leitsalz, welches in einem organischen Lösemittel gelöst vorliegt. Auch Ansätze zur Verwendung von ionischen Flüssigkeiten und Festkörperelektrolyten sind bekannt. Ionische Flüssigkeiten sind Salze, welche bei Raumtemperatur flüssig vorliegen. Sie weisen eine gute ionische Leitfähigkeit auf und sind deshalb aktuell im Interesse der Forschung [69,70]. Die Verwendung von Festkörperelektrolyten würde vor allem dem Sicherheitsaspekt zugutekommen, da keine toxischen, leicht entflammaren organischen Lösemittel genutzt werden müssten. Da der Festkörperelektrolyt die Anode und Kathode räumlich voneinander trennen würde, könnte somit auch auf die Verwendung eines Separators verzichtet werden. Diesen Vorteilen eines Festkörperelektrolyten steht jedoch eine sehr geringe ionische Leitfähigkeit verglichen mit denen der Elektrolytlösungen gegenüber [71], weshalb Festkörperelektrolyte derzeit keine weite Anwendung finden.

Die momentan meist verwendeten Elektrolytlösungen bestehen aus dem Leitsalz LiPF_6 gelöst in organischen Carbonaten wie Ethylencarbonat ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$, EC), Dimethylcarbonat ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, DMC), Ethylmethylcarbonat ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$, EMC) und Diethylcarbonat ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$, DEC) [72]. Abb. 16 zeigt die Strukturformeln der genannten Carbonate.

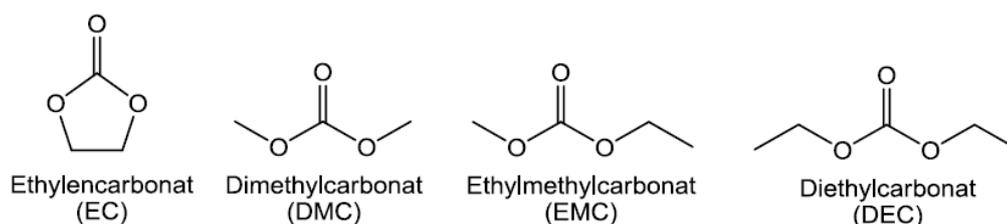


Abb. 16: Strukturformeln der in Elektrolytlösungen häufig verwendeten organischen Carbonate.

Das EC ist das am häufigsten eingesetzte Lösemittel, da es als einziges mit der Oberfläche der Graphitanode eine stabile SEI als Schutzschicht ausbildet. Allerdings liegt der Schmelzpunkt des EC mit $36\text{ }^\circ\text{C}$ oberhalb der Raumtemperatur und wird deshalb zumeist in einem Gemisch aus einem oder mehreren der genannten

Carbonate verwendet. Der Gebrauch eines Lösemittelgemisches führt auch zur Absenkung der Viskosität und somit zu einer Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit [73].

Die Verwendung von LiPF_6 als Leitsalz hat Vor- und Nachteile. Zum einen kann durch die Zersetzung HF frei werden, was ein erhebliches Sicherheitsrisiko darstellt, zum anderen wirken sich geringe Mengen an HF positiv auf die Leitfähigkeit des Aluminiumstromsammlers auf, wie im Abschnitt 2.2.5 „Stromsammler“ beschrieben.

2.2.7 Separatoren

Der Separator dient der räumlichen Trennung von Anode und Kathode und muss in der Lage sein, einen freien Fluss der Li-Ionen zu gewährleisten. Als typische Separatormaterialien in LIBs werden mikroporöse Membranen aus Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) oder einer Mischung aus beiden eingesetzt. Die Strukturformeln dieser Verbindungen sind in Abb. 17 dargestellt. Auch Separatoren auf Keramikbasis sind bekannt [74]. Der Separator nimmt an keiner elektrochemischen Reaktion teil, dennoch beeinflusst er die Energiedichte, die Zyklenstabilität sowie die Sicherheit einer Batteriezelle [75].

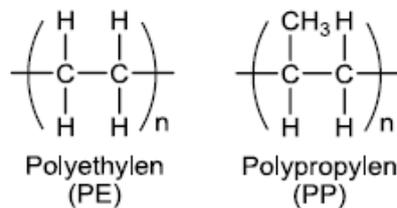


Abb. 17: Strukturformeln von Polyethylen und Polypropylen.

Entscheidend für die Verwendung eines Materials als Separator sind die folgenden Eigenschaften: Der Separator muss chemisch beständig gegenüber stark

2 Theorie

oxidierenden und stark reduzierenden Medien sein, wie sie in geladenen LIBs vorliegen. Auch bei erhöhten Temperaturen darf es zu keinen Reaktionen des Separators mit dem Elektrolyt oder den Aktivmaterialien kommen. Um Wasser in den Zellen zu vermeiden, werden bereits vor dem Formieren Trocknungsschritte bei zumeist 80 °C durchgeführt. Auch bei dieser Temperatur darf sich das Material weder zusammenziehen noch ausweiten. Wichtige Kenngrößen von Separatoren sind die Dicke, die Porosität sowie die Porengröße. Typische Separatoren für LIBs weisen eine Schichtdicke von etwa 25 µm, eine Porosität von etwa 40 % und Porengrößen im Submikrometerbereich auf [75]. Die Porengröße sollte dabei immer so gewählt werden, dass sie kleiner als die kleinste Partikelgröße der Aktivmaterialien oder Leitzusätze ist. In Abb. 18 ist die REM-Aufnahme eines PP/PE/PP-Separators gezeigt, wie er in handelsüblichen LIBs eingesetzt wird.

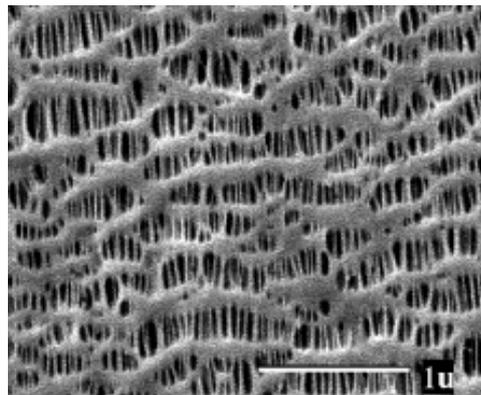


Abb. 18: REM-Aufnahme eines PP/PE/PP-Separators [75].

Trotz der hohen Porosität muss der Separator einen großen Elastizitätsmodul aufweisen, um den Anforderungen beim Zellbau gerecht werden zu können. Weiterhin muss eine gute Benetzbarkeit mit der Elektrolytflüssigkeit gegeben sein und der elektrische Widerstand der Zelle darf durch den Separator nicht zu stark ansteigen, wobei sich eine Widerstandserhöhung um einen Faktor von vier bis sieben mit den Literaturangaben deckt [76].

2.3 Modifikationen des Kohlenstoffes

Kohlenstoff ist eine polymorphe Substanz, welche in vier Modifikationen vorkommt, als Diamant, Graphit, Fulleren oder CNT [77]. Fullerene sind sphärische, meist hochsymmetrische Moleküle. Das bekannteste und am besten untersuchte Fulleren ist das C_{60} , das sogenannte BUCKMINSTER Fulleren. Es besteht aus Kohlenstoff-Fünf- und Sechsringen, welche wie die Wabenstruktur eines Fußballs angeordnet sind [78].

Um die Struktur eines CNTs schematisch zu erhalten, ist es möglich, eine Graphenschicht aufzurollen und diese anschließend an den Enden jeweils mit einem halben Fulleren zu verkappen, wie in Abb. 19 gezeigt.

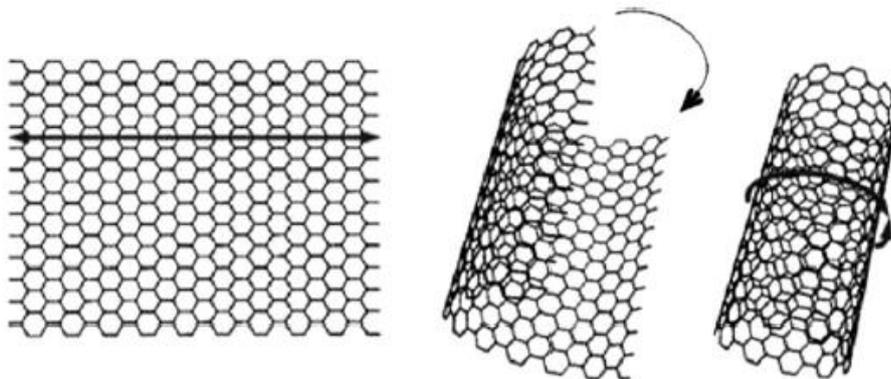


Abb. 19: Schematische Darstellung einer Kohlenstoffnanoröhre aus aufgerolltem Graphen [79].

Es kann zwischen einwandigen *single wall nano tubes* (SWNTs) und mehrwandigen *multi wall nano tubes* (MWNTs) unterschieden werden. SWNTs weisen einige einzigartige Eigenschaften auf. So sind diese besonders stabil, zeigen einen hohen Zugmoment und sehr gute elektrische Leitfähigkeit. CNTs können zur Einlagerung von Wasserstoff (H_2), als stationäre Phase in der Chromatographie und vor allem in der Katalyse genutzt werden. Auch die Anwendung als Anodenmaterial in Lithiumbatterien ist denkbar [80].

Der Diamant ist das härteste natürlich vorkommende Mineral, mit einer Mohs-Härte von zehn. Jedes Kohlenstoffatom wird im Diamanten von vier weiteren Kohlenstoffatomen mit dem Abstand einer CC-Einfachbindung ($1,54 \text{ \AA}$) tetraedrisch umgeben [81]. Die Kohlenstoffatome liegen somit alle sp^3 -hybridisiert vor und bilden, wie in Abb. 20 zu sehen, Sechsringe aus, welche in Sessel- oder Boots-konformation vorliegen können. Der Diamant kann in kubischer (normaler) oder hexagonaler Form vorliegen, wobei der hexagonale Diamant nur sehr selten vorkommt.

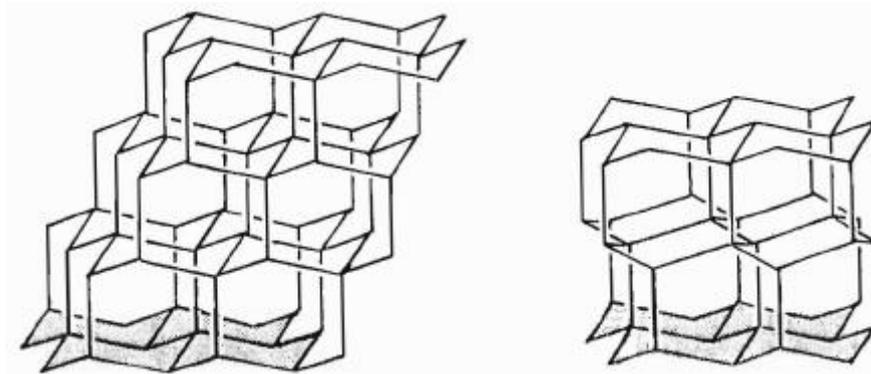


Abb. 20: Struktur des kubischen (links) und des hexagonalen (rechts) Diamanten [82].

Im Graphit liegen die Kohlenstoffatome jeweils zu planaren Sechsringen verbunden in einem Abstand von $1,42 \text{ \AA}$ zueinander vor. Die Sechsringe liegen jedoch, anders als in der Diamantstruktur, in übereinander gelagerten Schichten vor, welche einen Abstand von $3,35 \text{ \AA}$ zueinander aufweisen und nur durch van-der-Waals-Kräfte verbunden sind [79]. Die Stapelfolge dieser Schichten verläuft beim normalen Graphit, dem hexagonalen Graphit, nach einem ABAB-Muster. Auch eine rhomboedrische Form des Graphits mit einer Stapelfolge ABCABC ist bekannt [77]. Eine einzelne dieser Schichten wird Graphen genannt. Im Graphit liegen alle Kohlenstoffatome sp^2 -hybridisiert vor und bilden mit drei Außenelektronen lokalisierte σ -Bindungen aus. Das vierte Valenzelektron des Kohlenstoffs liegt in einem delokalisierten π -Molekülorbital vor, welches senkrecht zu den Graphenebenen orientiert steht. Das Vorhandensein der delokalisierten π -Elektronen

führt zu der guten elektrischen Leitfähigkeit des Graphits parallel zu den Graphenschichten, welche essentiell für den Einsatz als Anodenmaterial in Batterien ist. Die Struktur des hexagonalen Graphits sowie die Anordnung der Orbitale im sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff sind in Abb. 21 dargestellt.

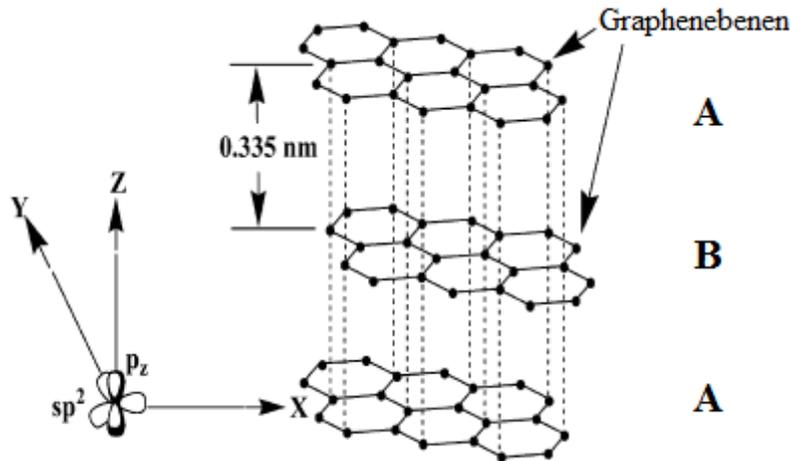


Abb. 21: Anordnung der Orbitale im sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff (links) und Struktur des hexagonalen Graphits (rechts). Nach [79]

Graphit ist in der Lage mit verschiedenen Alkalimetallen, Halogenen oder Säuren Interkalationsverbindungen, *graphite intercalation compounds* (GICs) genannt, auszubilden. Die Graphitschichten fungieren dabei entweder als Elektronenakzeptor oder -donator. Die Interkalation in den Graphit erfolgt, wie in Abb. 22 dargestellt, immer stufenweise. Die Stapelfolge der Graphenschichten verschiebt sich zu einem AAA-Muster. Wie in der Abbildung zu erkennen, liegen die Graphenschichten flexibel vor und dehnen sich lokal um die eingelagerten Interkalanten aus, um Spannungen im Inneren des Graphits zu vermeiden.

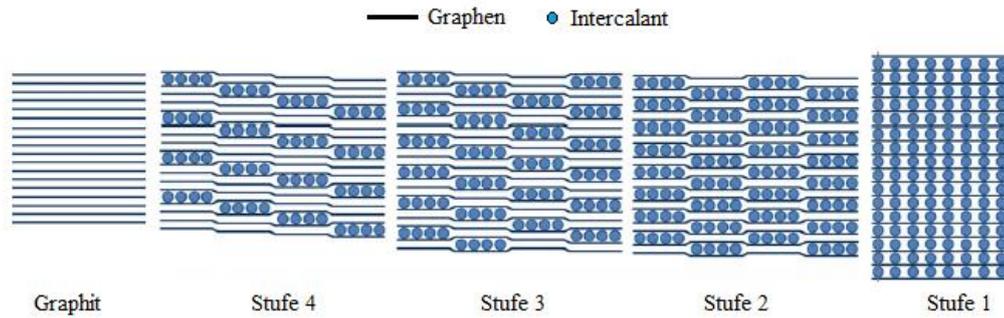


Abb. 22: Stufen der Interkalation in Graphit [83].

Die Interkalation in das Graphitwirtsgitter verläuft prinzipiell über drei Schritte:

1. Diffusion von solvatisierten Li-Ionen zur elektrochemischen Doppelschicht des Wirtsgitters.
2. Vollständige Desolvatisierung der Li-Ionen und Übergang in die oberflächennahen Regionen des Wirtsgitters (im optimalen Fall).
3. Diffusion des Lithiums in das Innere des Wirts [84].

Für Batteriesysteme sind vor allem die GICs der Alkalimetalle von Interesse. Die Alkalimetalle werden dabei atomar zwischen den einzelnen Graphitschichten eingelagert. Die Verbindungen mit Kalium, Rubidium und Cäsium verhalten sich untereinander ähnlich und verschieden zu den Verbindungen des Lithiums und des Natriums. Die GICs der höheren Homologen liegen stöchiometrisch als C_8X , $C_{24}X$, $C_{36}X$, $C_{48}X$ und $C_{60}X$, mit $X = K, Rb$ oder Cs vor. Die Stöchiometrien der Lithium-GICs können als C_6Li , $C_{12}Li$ und $C_{18}Li$ beschrieben werden. Der Unterschied in der Stöchiometrie liegt an den Abständen zwischen zwei Alkalimetallatomen, bei vollständiger Interkalation. Der Li-Li-Abstand im metallischen Lithium liegt bei $3,00 \text{ \AA}$, während durch das Graphitwirtsgitter ein Abstand von $4,91 \text{ \AA}$ vorgegeben wird. Die Metall-Metall-Abstände im Kalium ($4,62 \text{ \AA}$) und im Rubidium ($4,86 \text{ \AA}$) stimmen mit diesem Wert weit besser überein. Dieser Zusammenhang kann als Erklärung für die dichtere Packung der Lithiumatome im C_6Li im Vergleich zur Packung der Kaliumatome im C_8K herangezogen werden [77,79,81]. Auch die

Synthese von ternären Systemen ist möglich, bei denen zwei unterschiedliche Alkalimetallatome in den Graphit interkaliert sind [85]. In der Elektrochemie tritt häufig die Bildung eines ternären Systems auf, bei dem solvatisierte Alkalimetallionen in das Graphitgitter interkaliert werden. Eine solche Li-Interkalationsverbindung kann als $\text{Li}_x(\text{solv})_y\text{C}_6$ beschrieben werden. Die Einlagerung solvatisierter Li-Ionen ist vor allem, wie in Abb. 23 illustriert, bei dünneren Graphitpartikeln zu beobachten. Kugelförmige Graphite wie MCMB sind somit weniger von Kointerkalationseffekten betroffen als *flake* Graphite. Die Folgen der Ausbildung einer ternären Interkalationsverbindung mit solvatisierten Ionen auf eine LIB-Zelle sind ein verringerter Li-Gehalt, was zu einer geringeren Kapazität des Anodengraphits führt, sowie eine verstärkte Aufweitung des Graphitgitters auf bis zu 200 %, was aufgrund des entstehenden mechanischen Stresses eine Verringerung der Zyklenstabilität nach sich zieht [86].

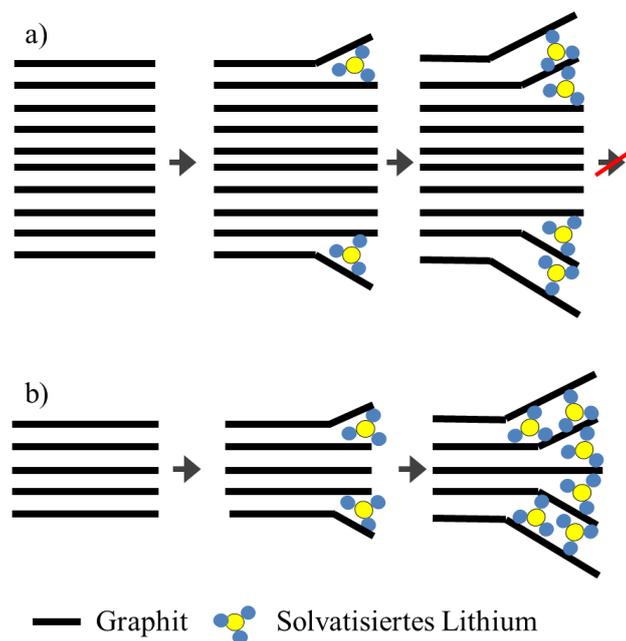


Abb. 23: Schema des Einflusses der Dicke von Graphitpartikeln auf die Kointerkalation in das Wirtsmaterial. Dickere Graphite a) wie MCMB weisen weniger Kointerkalation als dünnere Graphite b) wie *flake* Graphite auf.

Der Lithiumionentransport im Graphit verläuft weitestgehend anisotrop. Die Li-Ionen diffundieren über die Kanten in das Graphitgitter ein und bewegen sich danach ausschließlich innerhalb der Graphenschichten fort. Ionentransport durch eine Graphenlage hindurch ist nicht möglich [87,88]. Diese Gegebenheit führt zu einer meist erhöhten Konzentration an Li-Ionen an den Kanten der Graphitpartikel und somit zu einer lokalen Zunahme des mechanischen Stresses, welcher weiterhin zu starken Deformationen der Graphenschichten bis hin zum Bruch von C-C-Bindungen führen kann [83]. Die Folgen für eine Zelle einer LIB sind verschlechterte Kapazitäten und eine geringere Zyklenstabilität.

2.4 Metallcarboxylate

Metallcarboxylate sind die Metallsalze der Carbonsäuren und von vielen Metallen bekannt. Sie können als Hydrate, basische Carboxylate oder wasserfrei vorliegen und werden meist in der Form $[M(RCOO)_2]_x[M(OH)_2]_y \cdot z H_2O$ (mit $M = \text{Metall}$, x , y und $z = \text{stöchiometrische Faktoren}$) dargestellt. Die Namen der Metallcarboxylate leiten sich von dem jeweiligen Metallatom und der Kettenlänge des organischen Restes ab. Die in dieser Arbeit betrachteten Carboxylate sind Formiate, die Salze der Ameisensäure ($R = -H$) und Acetate, die Salze der Essigsäure ($R = -CH_3$).

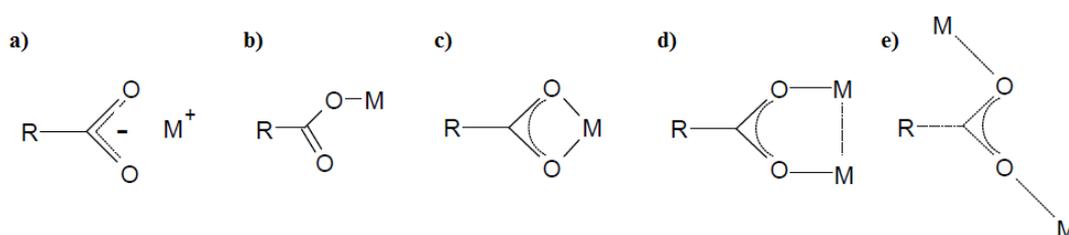


Abb. 24: Schematische Darstellung der Aufbauprinzipien der Metallcarboxylate: a) Ionische Bindung zwischen Carboxylatanion und Metallkation, b) η^1 -terminale Bindung, c) Chelatkomplexbildung, d) μ_2 -syn-Bindung und e) μ_2 -anti-Bindung. Nach [89–91]

Wie in Abb. 24 dargestellt, sind für die Struktur der Metallcarboxylate fünf grundsätzliche Aufbauprinzipien bekannt: Eine ionische Bindung zwischen Metallatom und Sauerstoff, eine η^1 -terminale Bindung, bei der das Carboxylatanion über ein einzelnes Sauerstoffatom mit dem Metallion verbunden vorliegt, die Ausbildung eines Chelatkomplexes, in dem das Metallion über beide endständige Sauerstoffatome gebunden ist, sowie μ_2 -syn- und anti-Bindungen, in denen jedes Sauerstoffatom eine Bindung zu einem Metallatom ausbilden kann. Jedoch ist es nur im μ_2 -syn-Aufbau möglich, dass Metall-Metall-Wechselwirkungen stattfinden können.

Hinzu kommen weitere spezielle Bautypen der Metallcarboxylate von Chrom und Eisen in der Form $[M_3O(OCCH_3)_3]$ [92] und von Cobalt, Zink, Magnesium und Beryllium in der Form $[M_4O(O_2CR)_6]$ [93].

In der Gasphase weisen einige Metallcarboxylate interessante Eigenschaften auf. Während unter Inertgas oder Luftatmosphäre eine Zersetzung bei Temperaturerhöhung zu beobachten ist [94], verdampfen viele Metallcarboxylate im Vakuum unter Bildung von Molekülen.

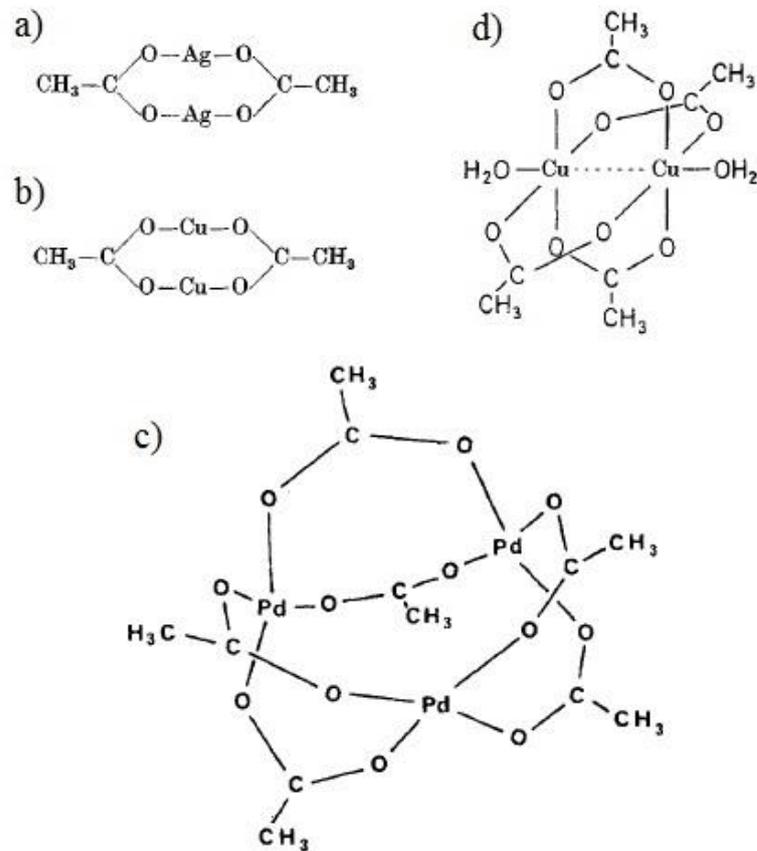
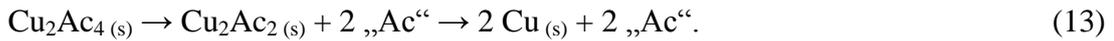


Abb. 25: Im Vakuum gebildete gasförmige Metallacetate von a) Silberacetat, b) Kupfer(I)-acetat und c) Palladiumacetat, sowie die Struktur des d) Kupfer(II)-acetat Dihydrats. Nach [95]

Das in Abb. 25 a gezeigte Dimer des Silberacetats sublimiert bei etwa 220 °C im Vakuum, während die Sublimation des Kupfer(I)-acetats (Abb. 25 b) bereits bei einer

2 Theorie

Temperatur von etwa 100 °C erfolgt. Bei der Verdampfung von festem Kupfer(II)-acetat Dihydrat (Abb. 25 d) wird zunächst Kristallwasser abgespalten. Anschließend zersetzt sich das feste Kupfer(II)-acetat zum flüchtigen Kupfer(I)-acetat Dimer und Acetationen, wie in der vereinfachten Gleichung (13) gezeigt:



Kupfer(II)-formiat hingegen bildet keine kupfer(I)-haltige Zwischenphase bei der Verdampfung aus [95,96].

Vom Palladiumacetat ist bekannt, dass es im Vakuum ab etwa 155 °C als Dimer und Trimer verdampft, wobei die Bildung des trimeren Moleküls bevorzugt vorzuliegen scheint [97]. In Abb. 25 c ist die Struktur des trimeren Palladiumacetatmoleküls dargestellt. Gasförmige Metallcarboxylate des Nickels unter Vakuum konnten bisher nicht nachgewiesen werden [98,99].

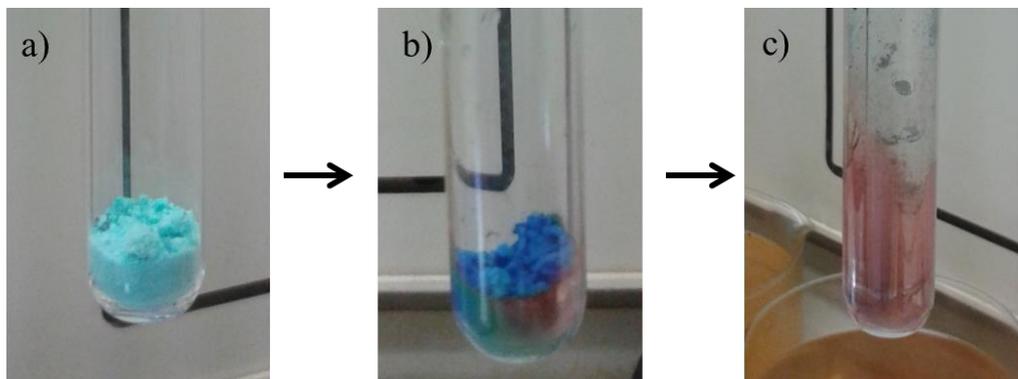


Abb. 26: Thermische Zersetzung von Kupferformiat bei etwa 400 °C durch einen Heißluftföhn. Bild a) zeigt Kupferformiat Tetrahydrat, b) das wasserfreie Kupferformiat und c) den gebildeten Kupferspiegel.

Von einigen Metallcarboxylaten ist bekannt, dass bei thermischer Zersetzung unter Inertgas oder Luftatmosphäre Metallspiegel oder auch nanometergroße Metallpartikel zurückbleiben [95,100,101]. Bei der Zersetzung anderer

2 Theorie

Metallcarboxylate bleiben hingegen die jeweiligen Metalloxide zurück. Beide Arten von Partikeln können interessante katalytische Eigenschaften aufweisen [102–104]. In Abb. 26 sind die thermische Zersetzung von Kupferformiat und die Ausbildung des Kupferspiegels fotografisch dargestellt.

3 Experimenteller Teil

Im folgenden Teil werden die experimentellen Versuche beschrieben, welche im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden.

3.1 Synthese der modifizierten Anodenmaterialien

Als Ausgangsanodenmaterial wurden verschiedene Graphite genutzt. Zumeist wurde kugelförmiger MCMB mit einer BET-Oberfläche von $2,51 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ als Anodenmaterial ausgewählt. Verwendet wurde auch ein *flake* Graphit mit einer BET-Oberfläche von $1,94 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Die Bestimmung der BET-Oberflächen fand über N_2 -Absorption mit einem Quantachrome Autosorb 3 B statt. Der Tab. 5 sind die als Edukte zur Metallabscheidung verwendeten Metallcarboxylate sowie deren Zersetzungstemperaturen (bestimmt durch thermogravimetrische Untersuchungen, vollständige Zersetzung) zu entnehmen.

Tab. 5: Zur Metallabscheidung genutzte Metallcarboxylate und deren Zersetzungstemperaturen (vollständige Zersetzung). Bei der thermischen Zersetzung von Bismutacetat wird bei $290 \text{ }^\circ\text{C}$ eine Zwischenstufe gebildet.

Metallcarboxylat	Summenformel	Zersetzungstemperatur / $^\circ\text{C}$
Kupferformiat Tetrahydrat	$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	240
Nickelacetat Tetrahydrat	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	415
Silberacetat	$\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$	290
Bismutacetat	$\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	290 / 390

3 Experimenteller Teil

Metallcarboxylat	Summenformel	Zersetzungstemperatur / °C
Palladiumacetat	$\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	260
Chlorocarbonylgold(I)	$\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}$	330
Goldacetat	$\text{Au}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	170 [105]

Die jeweiligen Edukte wurden in Edelstahlmahlbecher einer Retsch Schwingmühle MM200 überführt und bei einer Frequenz von 20 Hz über 1 h vermengt und homogenisiert. Als Mahlkugeln wurden Edelstahlkugeln mit einem Durchmesser von 3 mm verwendet. Das Verhältnis von Metallcarboxylat zu Graphit wurde so eingestellt, dass ein gewünschter Massenanteil des jeweiligen Metalls oder Metalloxids erzielt werden konnte. Anschließend wurde das erhaltene Zwischenprodukt in ein Keramikschißchen überführt, welches in ein Quarzreaktionsrohr in einem Röhrenofen eingebracht wurde. Der Reaktionsraum wurde je nach Versuchsführung mit Argon (Ar) oder Sauerstoff (O₂) gespült. Während der Reaktion wurde ein geringer Ar oder O₂-Strom beibehalten. In allen Versuchen (außer in der thermischen Zersetzung des Chlorocarbonylgold(I) (Au(CO)Cl)) wurde der Röhrenofen zunächst auf 100 °C über einen Zeitraum von 30 min bis 1 h temperiert, um vorhandenes Kristallwasser oder mögliche organische Verunreinigungen zu entfernen. Daraufhin wurde die Temperatur des Ofens auf die in Tab. 6 angegebene Reaktionstemperatur, für die thermische Zersetzung des jeweiligen Metallcarboxylates, eingestellt. Der Tab. 6 ist ebenfalls die jeweilige Reaktionsdauer zu entnehmen.

3 Experimenteller Teil

Tab. 6: Reaktionstemperaturen und Reaktionsdauer der thermischen Zersetzungen der Metallcarboxylate.

Metallcarboxylat	Reaktionstemperatur / °C	Reaktionsdauer / min.
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	300	60 - 180
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	350	60
$\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$	330	60 - 180
$\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	310 - 330	30 - 60
$\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	300	60
$\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}$	360	60
$\text{Au}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	200	15

Die in der Reaktion entstandenen gasförmigen Nebenprodukte wurden im Ar- oder O₂-Gasstrom entfernt. Der experimentelle Aufbau ist in Abb. 27 zu sehen.

3 Experimenteller Teil

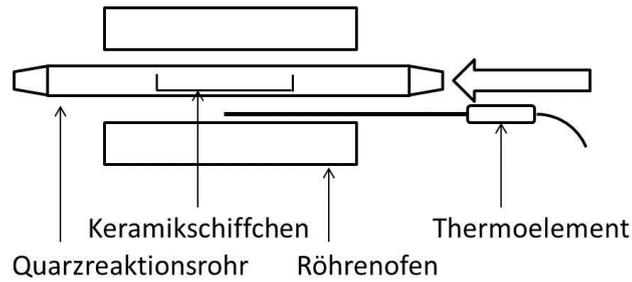


Abb. 27: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Synthese der modifizierten Anodenmaterialien.

Bei der beschriebenen Synthese handelt es sich um eine Gasphasenreaktion. Es ist davon auszugehen, dass sich die Metallcarboxylate zunächst auf der Graphitoberfläche zersetzen, wodurch es zu einer heterogenen Nukleation einzelner Metallatome kommt. Diese können dann weitere Zersetzungsvorgänge der gasförmigen Metallcarboxylate katalysieren, was zum Wachstum der Abscheidungen auf Nanometergröße führt. Diese Partikel bilden mit dem Kohlenstoffsubstrat das zu synthetisierende Kompositmaterial aus.

4 Auswertung und Diskussion

Die in den Synthesen aus Abschnitt 3 erhaltenen Materialien wurden mittels verschiedener Analysemethoden charakterisiert. Des Weiteren wurden die zur Synthese der Anodenmaterialien verwendeten Metallcarboxylate in thermischen- und Gasphasenuntersuchungen analysiert, um ein besseres Verständnis der Reaktionsmechanismen der thermischen Zersetzungen zu erhalten.

Standardmäßig angewandte analytische Methoden werden hier nicht im Einzelnen beschrieben. Es sind Literaturhinweise gegeben, aus denen Informationen über die jeweiligen Methoden entnommen werden können. Zu den letztgenannten Methoden sind Informationen in den jeweiligen Kapiteln gegeben.

- Kohlenstoffanalyse [106,107]
- Thermogravimetrische Analyse (TGA) und dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) [108,109]
- Infrarotspektroskopie [110,111]
- Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD) [112]
- Massenspektrometrie (MS) [113]
- Rasterelektronenmikroskope (REM) mit energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) [114,115]
- Oberflächenbestimmung nach BRUNAUER, EMMETT und TELLER (BET) [116]
- Elektrochemische Rastermikroskopie (SECM)
- Haftfestigkeitsbestimmung
- Batteriemessungen

4.1 Thermische- und Gasphasenuntersuchungen zur Zersetzung der Metallcarboxylate

Die TGA- und DSC-Messungen wurden durchgeführt, um Informationen über die Zersetzungsreaktionen der Metallcarboxylate bei steigender Temperatur zu erhalten. Des Weiteren konnten aus den TGA-Messungen Informationen über die Zersetzungstemperaturen der Carboxylate entnommen werden, welche zur Synthese der modifizierten Anodenmaterialien benötigt wurden. Die TGA- und DSC-Untersuchungen wurden mit einer TGA-Messeinrichtung STA 409 PC Luxx durchgeführt. Dabei wurde in allen Messungen ein Argondurchflussstrom von $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ und eine Aufheizrate von $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ eingestellt. Es konnte so sichergestellt werden, dass die Messanordnung mit den Bedingungen der Synthesen vergleichbar waren.

Die Untersuchungen mittels Infrarotspektroskopie wurden an einem Infrarotspektrometer vom Typ Bruker Optics Tensor 27 durchgeführt. Zuvor wurde das zu untersuchende Metallcarboxylat in der in Abb. 28 gezeigten Apparatur unter thermischem Einwirken bei vermindertem Druck zersetzt und die gasförmigen Zersetzungsprodukte in eine IR-Gasküvette überführt. Anhand der aufgenommenen IR-Spektren war es möglich, Aussagen über die in den Beschichtungsreaktionen entstandenen gasförmigen Nebenprodukte zu machen.

4 Auswertung und Diskussion

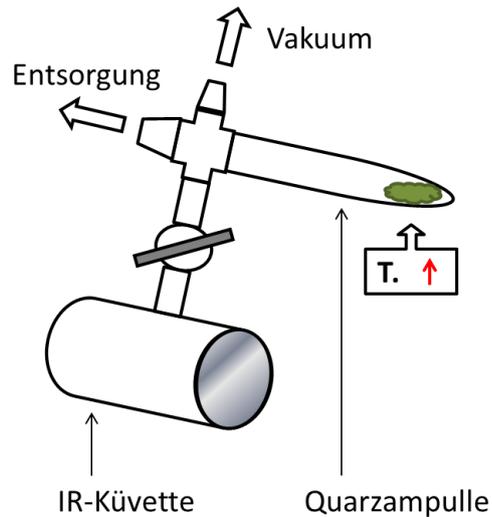
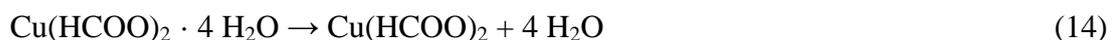


Abb. 28: Apparatur zur Überführung der Reaktionsgase in eine IR-Gasküvette für die Aufnahme von IR-Spektren der Zersetzungsprodukte der Metallcarboxylate.

Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden an einem Massenspektrometer MAT 212 der Firma Varian durchgeführt. Es wurde bei vermindertem Druck zwischen 10^{-4} bis 10^{-6} bar gearbeitet. Anhand von Massenspektren konnten Informationen über die in der Gasphase enthaltenen Molekülonen erhalten werden.

4.1.1 Thermische Untersuchungen an Kupfercarboxylaten

Die in Abb. 29 dargestellte DSC-Kurve der thermischen Zersetzung von $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ weist vier endotherme Signale zwischen 40°C und 105°C auf. Diese Signale gehen mit einem mehrstufigen Masseverlust von 13 % einher, welcher dem Entfernen des Kristallwassers nach Gleichung (14) zugeordnet werden kann.



Rechnerisch wäre für das Entfernen des Kristallwassers ein Masseverlust von 32 % zu erwarten gewesen, durch starke Inhomogenität des $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ wurde

4 Auswertung und Diskussion

hier jedoch ein geringerer Massenverlust ermittelt. In einem Temperaturbereich von 185 °C bis 240 °C ist ein Masseverlust von 40 % zu sehen, welcher der Zersetzung des wasserfreien Kupferformiats zu elementarem Kupfer und weiteren gasförmigen Verbindungen zugeordnet werden kann. Dieser Masseverlust wird von einem exothermen DSC-Signal begleitet. Um in den beschriebenen Synthesen eine vollständige Zersetzung des $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ gewährleisten zu können, musste somit eine Reaktionstemperatur von über 240 °C gewählt werden.

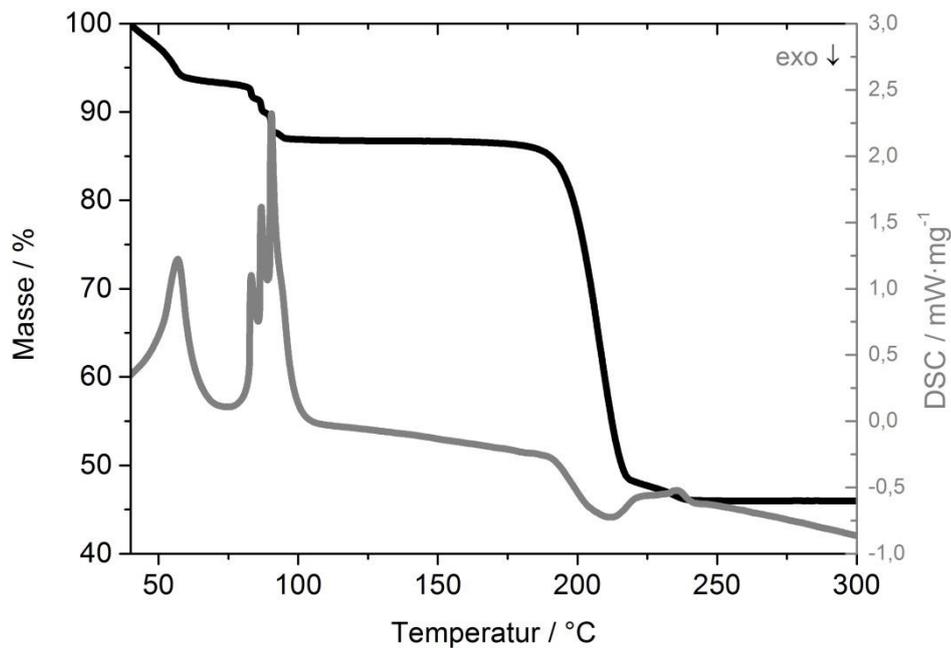


Abb. 29: TG/DSC-Messung des Kupferformiat-Tetrahydrats.

Die DSC-Kurve zur thermischen Zersetzung des $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Abb. 30 zeigt zwei endotherme Signale. Das erste liegt im Bereich von 100 °C bis 180 °C und geht mit einem Masseverlust von 10 % einher. Dieser Masseverlust kann, wie schon beim Kupferformiat, dem Entfernen des Kristallwassers zugeordnet werden. Das zweite endotherme Signal liegt dreigeteilt in einem Bereich von 255 °C bis 305 °C vor. Es kann der Zersetzung des wasserfreien Kupferacetats, welche mit einem Masseverlust von 57 % in einem Temperaturbereich von 250 °C bis 305 °C

4 Auswertung und Diskussion

stattfindet, zugeordnet werden. Diese Zersetzung verläuft über einen Zwischenschritt der nach Gleichung (13) aus Kapitel 2.4 „Metallcarboxylate“ beschrieben werden kann. Es ist dabei möglich, dass entstehende Acetatfragmente Reaktionen mit dem sich bildenden elementaren Kupfer eingehen, was zu einer möglichen Erklärung des aufgespaltenen DSC-Signals herangezogen werden kann. Ab einer Temperatur von 305 °C liegt ausschließlich ein Spiegel aus elementarem Kupfer vor.

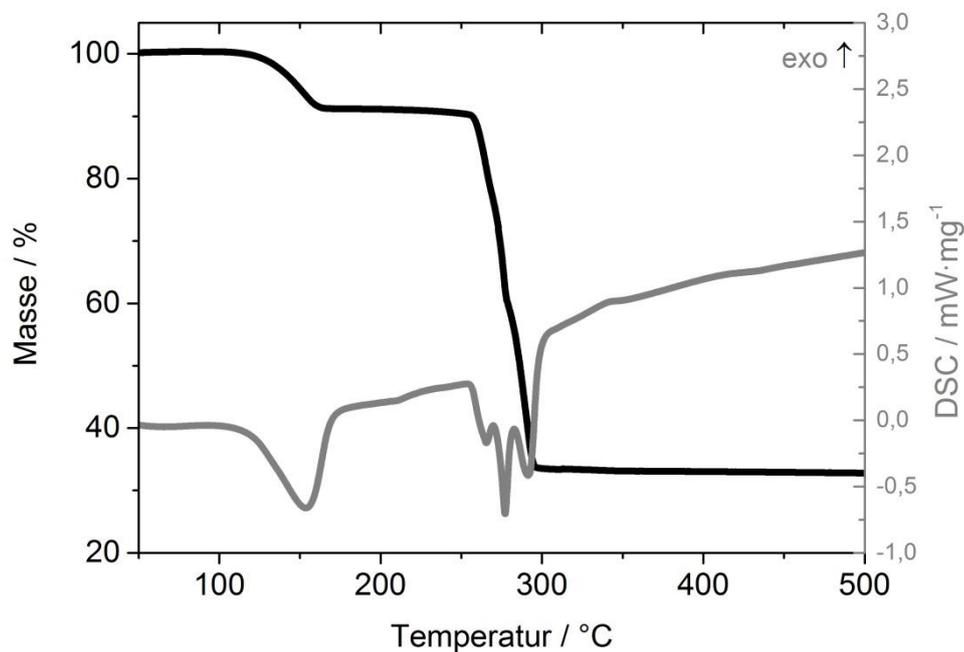


Abb. 30: TG/DSC-Messung des Kupferacetat-Monohydrats.

4.1.2 Thermische Untersuchung am Silberacetat

In Abb. 31 sind die TG- und DSC-Kurven der thermischen Zersetzung von $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$ gezeigt. Das Diagramm weist nur ein endothermes Signal in einem Temperaturbereich von 220 °C bis 300 °C auf. Dieses Signal geht mit einem

4 Auswertung und Diskussion

Masseverlust von 35 % in einem Temperaturbereich von 240 °C bis 290 °C einher. Dieser Wert deckt sich mit dem berechneten Wert von 35 % für die Zersetzung des $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$ unter Bildung von elementarem Silber und einem Acetatfragment.

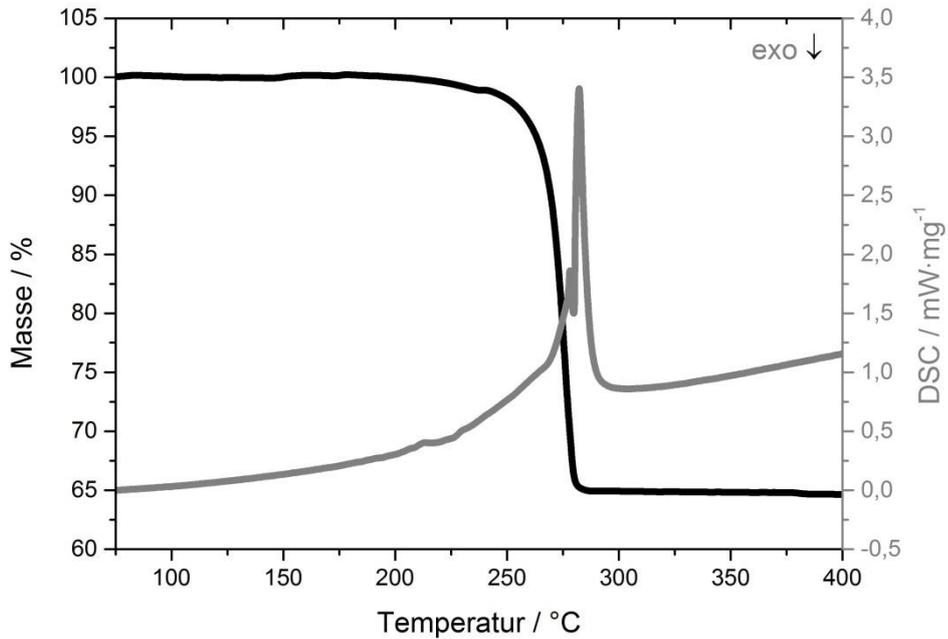


Abb. 31: TG/DSC-Messung des Silberacetats.

Zur Gewährleistung der vollständigen Zersetzung des $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$ unter Argon musste eine Reaktionstemperatur oberhalb von 290 °C gewählt werden.

4.1.3 Thermische Untersuchung am Nickelacetat

Die DSC-Kurve zur Zersetzung des $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in Abb. 32 zeigt ein endothermes Signal sowie zwei exotherme Signale. Das endotherme Signal liegt in einem Temperaturbereich von 75 °C bis 150 °C. Es wird von einem Masseverlust von 32 % begleitet, der dem Entfernen von Kristallwasser zugewiesen werden kann.

4 Auswertung und Diskussion

Die zwei exothermen Signale liegen in einem Bereich von 300 °C bis 415 °C. Ab einer Temperatur von 300 °C beginnt die thermische Zersetzung des wasserfreien $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Oberhalb einer Temperatur von 370 °C flacht die TG-Kurve der Zersetzung ab, was durch eine Oxidation des entstandenen Nickels erklärt werden könnte. Anhand der zwei exothermen Signale in der DSC-Kurve der Zersetzung könnte angenommen werden, dass die Acetatfragmente in zwei Stufen abgetrennt werden. Dieses würde der Literatur widersprechen [99]. Allerdings liegt die Restmasse der TG-Untersuchung mit 30 % über der rechnerisch ermittelten Restmasse für elementares Nickel von etwa 24 % und stattdessen bei der rechnerisch ermittelten Restmasse für Nickel(II)oxid (NiO) von 30 %. Das zweite exotherme Signal könnte somit auch durch einen zusätzlichen, oxidativen Reaktionsschritt erklärt werden, welcher dann in einem Temperaturbereich von 370 °C bis 415 °C stattfinden würde.

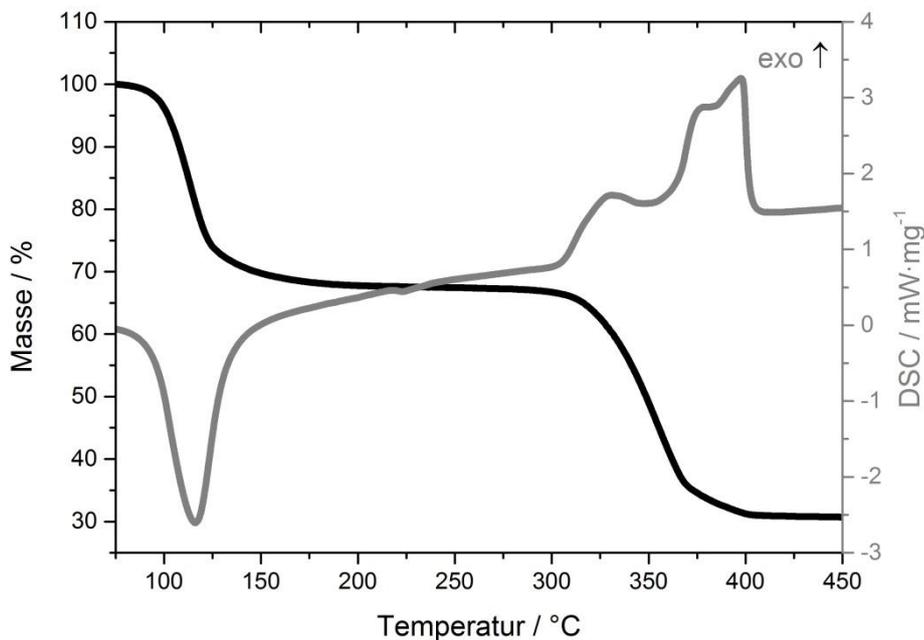


Abb. 32: TG/DSC-Messung des Nickelacetat-Tetrahydrats.

Die Synthesen zur Anodenbeschichtung mit Nickel wurden bei einer Temperatur von 350 °C durchgeführt, um eine mögliche Oxidation der Nickelpartikel zu vermeiden.

4.1.4 Thermische Untersuchung am Bismutacetat

Die DSC-Kurve der thermischen Zersetzung des $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ in Abb. 33 zeigt einen durchgehend ansteigenden Verlauf, in dem drei exotherme Signale vorhanden sind. Das erste dieser Signale liegt in einem Temperaturbereich von 250 °C bis 270 °C und geht mit der beginnenden thermischen Zersetzung des $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ einher. Im Temperaturbereich von 250 °C bis 290 °C findet ein Masseverlust von 26,5 % statt. Dieser Wert ist zu gering um eine Abspaltung von zwei Acetatfragmenten erklären zu können. Es kommt also zur Bildung einer Zwischenstufe bei der thermischen Zersetzung von $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$. Die experimentell bestimmte Restmasse von 73,5 % für die Zwischenstufe deckt sich mit der rechnerisch ermittelten Restmasse von Bismutoxoacetat ($(\text{BiO})\text{CH}_3\text{CO}_2$). Es kann also angenommen werden, dass dieses als Intermediat ausgebildet wird. Anschließend erfolgt ein zweiter Masseverlust von 17 % über einen Temperaturbereich von 310 °C bis 390 °C. Das zweite exotherme DSC-Signal liegt am Beginn dieses zweiten Zersetzungsschrittes in einem Temperaturbereich von 310 °C bis 320 °C. Die Restmasse der thermischen Zersetzung des $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ beträgt 56,5 %. Sie liegt oberhalb des rechnerisch ermittelten Wertes von 54 % für elementares Bismut und unterhalb des rechnerischen Wertes von 59 % für Bismut(III)-oxid (Bi_2O_3). Es wird daher angenommen, dass aus der vollständigen thermischen Zersetzung von $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ eine Mischung aus elementarem Bismut und Bi_2O_3 als Produkt erhalten wird.

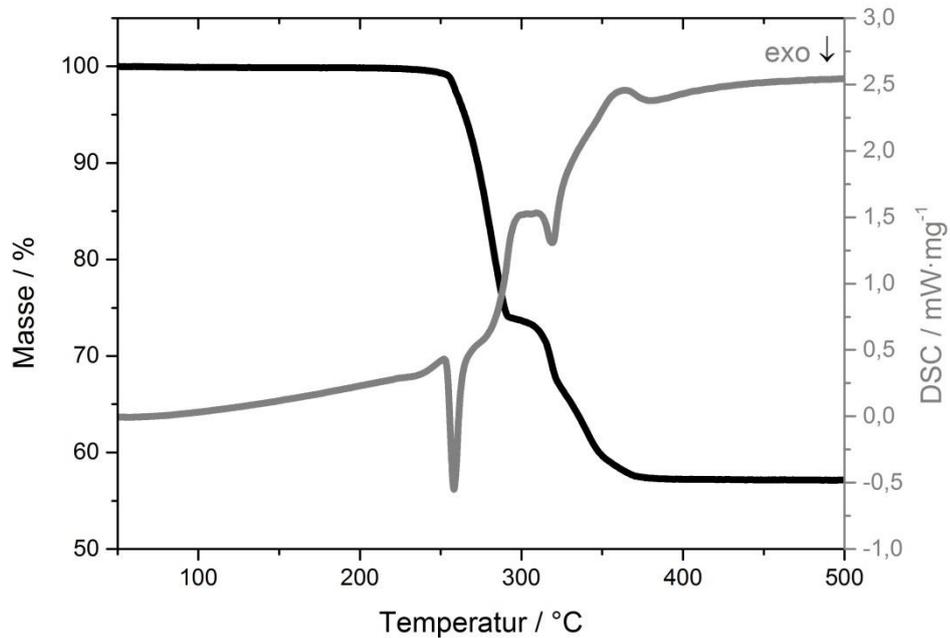


Abb. 33: TG/DSC-Messung des Bismutacetats.

Um eine mögliche Oxidation der Bismutpartikel zu vermeiden, wurden die Synthesen zur Anodenbeschichtung mit Bismut bei Temperaturen von 310 °C bis 330 °C durchgeführt.

4.1.5 Thermische Untersuchung am Palladiumacetat

Die DSC-Kurve der thermischen Zersetzung des $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ in Abb. 34 zeigt einen stetig exothermen Verlauf. Ein schwaches endothermes Signal liegt in einem Temperaturbereich von 245 °C bis 260 °C und geht mit der thermischen Zersetzung des $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ einher. Die Zersetzung zeichnet sich durch einen Masseverlust von 48 % in einem Temperaturbereich von 200 °C bis 260 °C ab. Die Restmasse beträgt 47,5 %, was dem rechnerisch ermittelten Wert für die Bildung von elementarem Palladium entspricht.

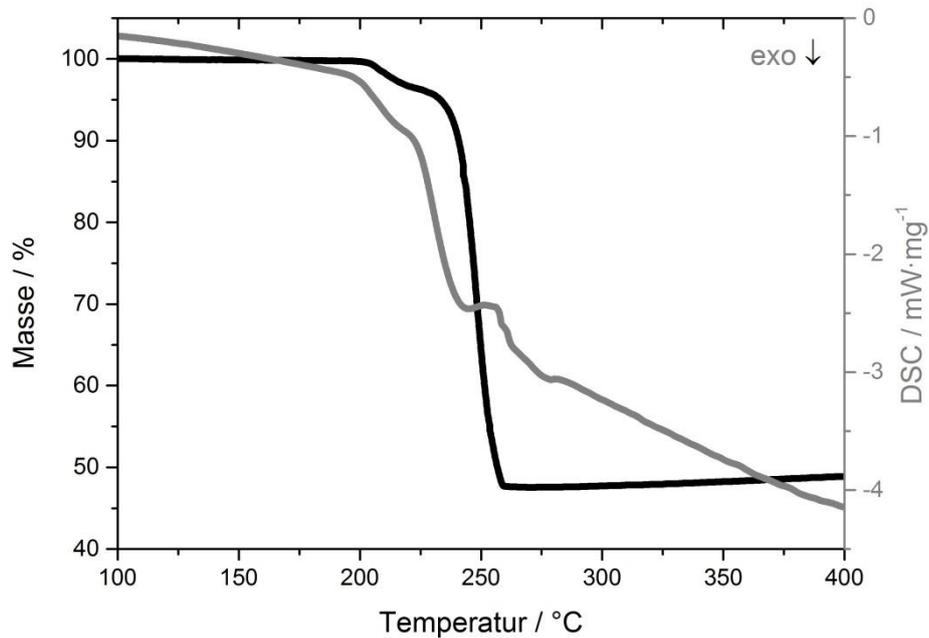


Abb. 34: TG/DSC-Messung des Palladiumacetats.

4.1.6 Thermische Untersuchungen am Goldacetat und am Chlorocarbonylgold(I)

Die Kurve der TG zur thermischen Zersetzung des $\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}$ (Abb. 35) zeigt zwei Masseverluste an. Der erste Masseverlust findet in einem Temperaturbereich von 40 °C bis 135 °C statt, beträgt 8 % und ist der Abspaltung des Kohlenstoffmonoxids (CO) zuzuordnen. Der rechnerisch ermittelte Wert für die Abspaltung der CO-Gruppe liegt bei 10 %. Der Masseunterschied kann dadurch erklärt werden, dass die Zersetzung der Verbindung vor der eigentlichen Messung begann. Zu sehen ist dieses auch im Diagramm, da die TG-Kurve nicht an einem Masseplateau beginnt. Der zweite Massenverlust von 13 % in einem Temperaturbereich von 220 °C bis 330 °C ist der Abspaltung der Cl-Gruppe zuzuordnen. Der rechnerisch ermittelte Wert für diesen Masseverlust beträgt 13,5 % und deckt sich somit gut mit dem Wert der Analyse. Die Restmasse der TG-Analyse beträgt 79 %, was oberhalb der

4 Auswertung und Diskussion

rechnerisch ermittelten Restmasse von 76,5 % für elementares Gold liegt. Da jedoch die Zersetzung des $\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}$ schon vor der eigentlichen Messung begann, kann hier von einem Messfehler und der Bildung von elementarem Gold ausgegangen werden.

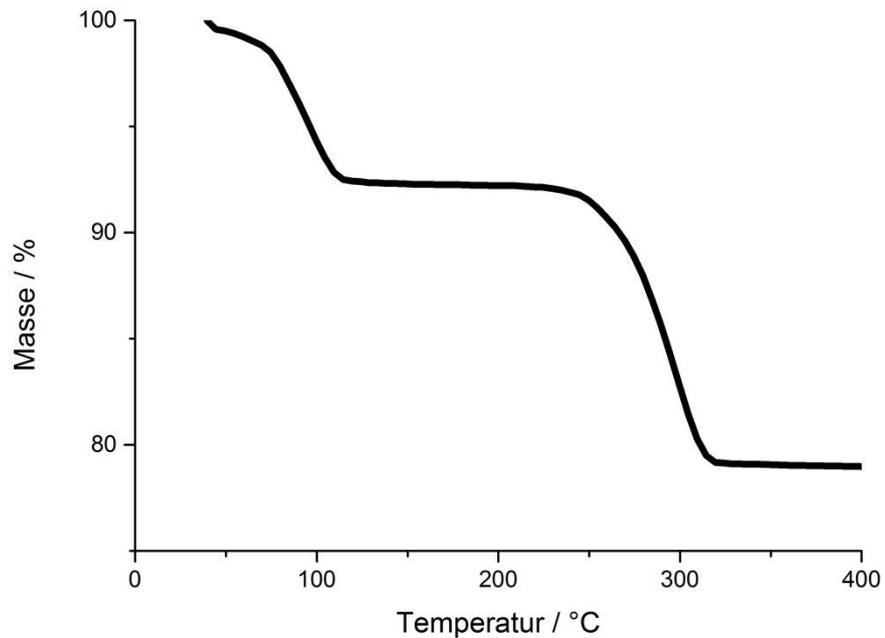


Abb. 35: TG-Messung des Chlorocarbonylgold(I).

Aufgrund der hohen Reaktivität bei der thermischen Zersetzung des $\text{Au}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ war es nicht möglich, eine TG/DSC-Messung an diesem durchzuführen. Der Zersetzungspunkt von 170 °C wurde der Literatur entnommen. Bei der Zersetzung bilden sich Goldnanopartikel mit einer durchschnittlichen Größe von 13 nm [105].

4.1.7 Infrarotspektroskopie und Massenspektrometrie an Zersetzungsprodukten der Metallcarboxylate in der Gasphase

Die IR-Spektren wurden wie zuvor beschrieben aufgenommen. In Tab. 7 sind die Wellenzahlen der ermittelten IR-Banden in cm^{-1} angegeben und mit Literaturwerten verglichen.

Tab. 7: Vergleich der ermittelten IR-Banden bei thermischer Zersetzung der Metallcarboxylate in der Gasphase mit Werten der Literatur [110,117–121]. Der Übersicht halber wurde CH_3COO^- mit Ac abgekürzt, sowie jede zweite Zeile grau unterlegt.

$\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Bi}(\text{Ac})_3$	AgAc	$\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Au}(\text{Ac})_3$	Wellenzahl / cm^{-1} und Art der Schwingung
	460	457	459	457	459	460, δ COO
	526					-
			570			-
		592		592		-
	611					605, Ameisensäure
661	661	669	661	669	669	665, δ CO ₂
833			837	835		840, δ R-C=R ₂
941	937	935		933	948	945, ν C-CH ₃
1074	1074	1076	1074	1074	1074	1075, ν -COOH (monomer)
1230	1218	1224	1215	1219		1200, δ -OH
					1303	-
1398	1398		1406			1411, ν_{sym} COO
1463	1465	1456	1458	1458	1458	1460, δ_{asym} CH ₃
1562	1562	1558	1558	1558	1558	1550, ν_{asym} COO ⁻ (Carboxylate)
1645	1645	1652	1647	1647	1649	1650, ν R=CH ₂
					2117	2119, CO
					2171	2174, CO
2362	2362	2360	2362	2360	2360	2349, CO ₂
2856			2854			2852, ν CH ₂
2925			2924			2935, ν_{sym} CH ₃
				3016	3016	3010, ν -CH=H ₂
	3047		3049			3040, ν R-C=HR
3440	3442	3446	3446	3435	3446	3400, ν OH
3649	3647	3649	3649	3649		3650, H ₂ O
3743	3743		3751	3736	3734	3700, CO ₂

4 Auswertung und Diskussion

In Abb. 36 ist das IR-Spektrum der gasförmigen Produkte der Zersetzung von $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ gezeigt. Im sogenannten *fingerprint*-Bereich des Spektrums bei 611 cm^{-1} konnte eine charakteristische Doppelbande der Ameisensäure [121] nachgewiesen werden. Die starke Bande bei 1074 cm^{-1} wurde in allen ermittelten Spektren erhalten. Sie ist der Valenzschwingung einer monomeren COOH -Gruppe zuzuordnen. Ebenfalls tritt die Bande bei 1562 cm^{-1} in allen Spektren auf, liegt allerdings bei den Zersetzungsprodukten der nicht kupferhaltigen Carboxylate zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben vor. Diese zumeist scharfe Bande ist typisch für die COO^- -Gruppe der Carboxylate. Die Bildung von CO_2 während der thermischen Zersetzung der Metallcarboxylate konnte durch die Bande bei 2362 cm^{-1} in allen Fällen nachgewiesen werden. Auch die Bildung von Wasser während der Zersetzung kann anhand der breiten Bande bei 3442 cm^{-1} und den Banden im Bereich von etwa 3650 cm^{-1} angenommen werden, allerdings kann die breite Bande auch durch die Wechselwirkungen der Säuregruppen hervorgerufen werden.

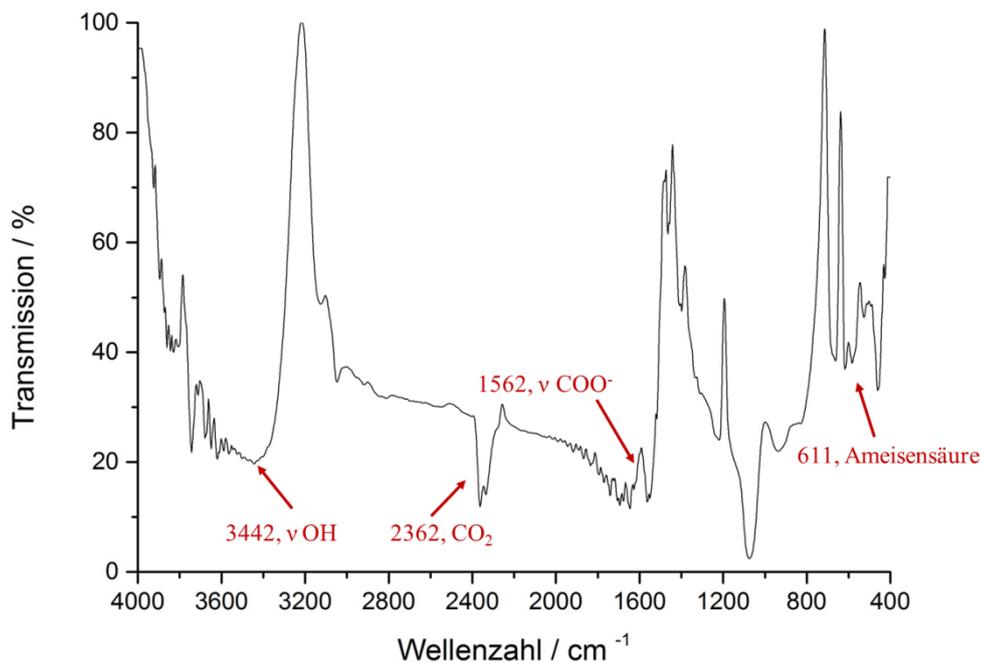


Abb. 36: Infrarotspektrum der gasförmigen Produkte der thermischen Zersetzung von Kupferformiat.

4 Auswertung und Diskussion

In Abb. 37 ist das IR-Spektrum der gasförmigen Produkte der thermischen Zersetzung von $\text{Au}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ gezeigt. Außer den zuvor beschriebenen Banden liegt eine charakteristische Doppelbande bei 2117 cm^{-1} und 2171 cm^{-1} vor, welche entstandenes CO nachweist. Die Bande bei 3016 cm^{-1} zeigt eine Multipliettaufspaltung. Eine solche Bande ist typisch für die CH -Valenzschwingung eines Alkens und konnte nur bei den gasförmigen Produkten der Zersetzung von Gold- und Nickelacetat nachgewiesen werden. Zusätzlich stützt die schwache Multiplietbande im Bereich von etwa 1650 cm^{-1} die These, dass bei der thermischen Zersetzung von Gold- und Nickelacetat ein Alken gebildet wird.

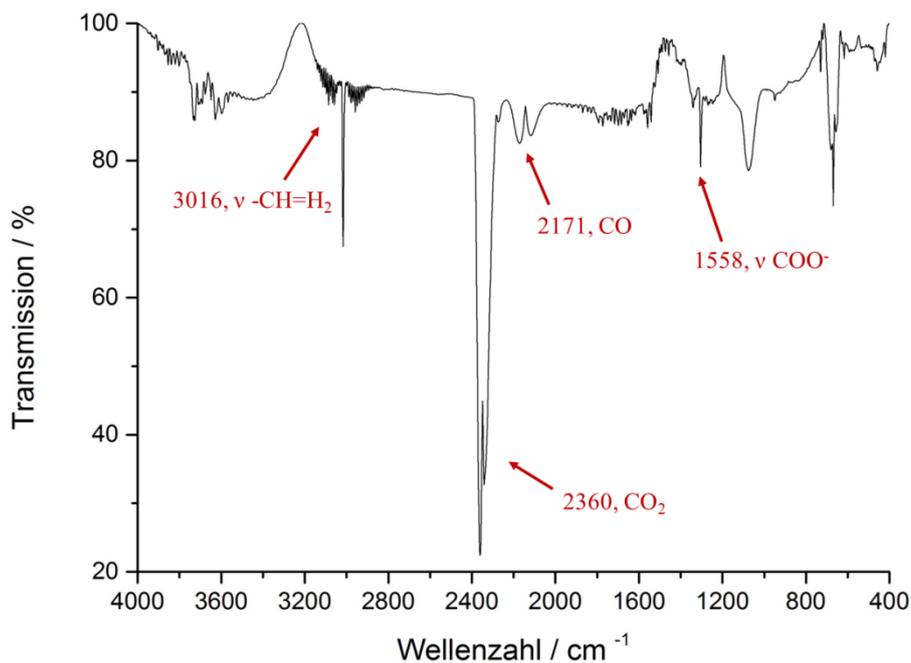


Abb. 37: Infrarotspektrum der gasförmigen Produkte der thermischen Zersetzung von Goldacetat.

IR-Spektren der gasförmigen Produkte der thermischen Zersetzungen weiterer Metallcarboxylate befinden sich im Anhang.

In den Massenspektren, aufgenommen unter vermindertem Druck, konnte bei der Zersetzung fast aller Metallcarboxylate das zur Essigsäure gehörende Fragment

HCH_3COO^+ sowie Bruchstücke davon beobachtet werden. Lediglich im Massenspektrum des $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, aufgenommen bei $175\text{ }^\circ\text{C}$, wurden ausschließlich kupferhaltige Ionen detektiert. So lag im Spektrum weder CO^+ noch CO_2^+ vor, jedoch die Ionen CuCO_2^+ und $\text{Cu}(\text{CO}_2)_2^+$. Das Ion, welches die höchste relative Intensität aufwies war, übereinstimmend mit der Literatur, das Cu_2Ac_2^+ [95]. Im Massenspektrum des $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, aufgenommen bei $180\text{ }^\circ\text{C}$, ist das Auftreten des Ions $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{OH})^+$ interessant, welches auf die zwischenzeitliche Bildung von $((\text{BiO})\text{CH}_3\text{CO}_2)$ in der thermischen Zersetzung hinweisen kann. Weiterhin treten in diesem Massenspektrum, außer HCH_3COO^+ und dessen Bruchstücken, nur die Ionen des monomeren Bismutacetats auf. Im Massenspektrum des $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$, bei $108\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen, wurde außer HCH_3COO^+ und dessen Bruchstücken $\text{Ag}_2\text{CH}_3\text{OO}^+$ nachgewiesen, welches die Verdampfung des Silberacetats als Dimer belegen kann. Durch Massenspektroskopie am $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ konnte die Bildung des Literatur bekannten trimeren Ions Pd_3Ac_6^+ in der Gasphase nachgewiesen werden [95]. Abbildungen der Massenspektren befinden sich im Anhang dieser Arbeit.

4.1.8 Kohlenstoffanalyse an Rückständen der thermischen Zersetzung von Metallcarboxylaten

Zur Überprüfung, ob bei der thermischen Zersetzung der Metallcarboxylate elementarer Kohlenstoff zurückbleibt, wurde jeweils eine in Bezug auf den Kohlenstoffgehalt identische Menge des Carboxylates mit einem kohlenstofffreien Medium vermengt. Anschließend wurde das jeweilige Gemisch unter thermischem Einwirken zersetzt. Als neutrales Medium wurde Natriumchlorid (NaCl) gewählt. Die Ergebnisse sind in Tab. 8 zusammengefasst.

4 Auswertung und Diskussion

Tab. 8: Vergleich der Kohlenstoffanteile im Rückstand der thermischen Zersetzung von Metallcarboxylaten.

$\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Bi}(\text{Ac})_3$	AgAc	$\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Au}(\text{Ac})_3$
Kohlenstoffanteil nach thermischer Zersetzung / wt%					
1,8	0,0	1,7	2,4	0,4	0,4

Bei der thermischen Zersetzung der Metallcarboxylate blieben unterschiedlich große Mengen an Kohlenstoff im Rückstand zurück. Nur im Rückstand des $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ konnte kein Kohlenstoff nachgewiesen werden. Zu beachten sind die geringen Kohlenstoffanteile von jeweils 0,4 wt% in den Rückständen des $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und des $\text{Au}(\text{CH}_3\text{COO})_3$. Unter Berücksichtigung der Bildung von Alkenen in beiden thermischen Zersetzungen könnte dieses für einen vergleichbaren Zersetzungsmechanismus der beiden Carboxylate sprechen. Die Kohlenstoffmassenanteile in den Rückständen der Zersetzung des $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und des $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ lagen bei 1,7 wt% beziehungsweise 1,8 wt%. Lediglich im Rückstand der Zersetzung des $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$ blieb ein höherer Kohlenstoffanteil von 2,4 wt% zurück.

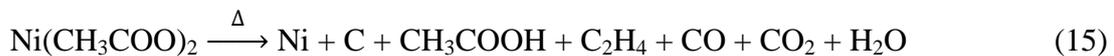
4.1.9 Diskussion und Zusammenfassung der Charakterisierung der Metallcarboxylate

Anhand von thermischen und Gasphasenuntersuchungen an Metallcarboxylaten und deren thermischer Zersetzung konnte gezeigt werden, dass die Mechanismen bei der Zersetzung nicht einheitlich sind. Als Rückstände der Zersetzung der Kupfercarboxylate sowie des $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$ wurden jeweils reine Metallspiegel

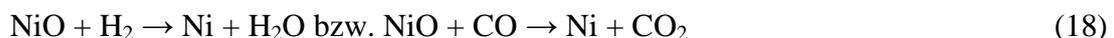
4 Auswertung und Diskussion

erhalten. In den Rückständen der Zersetzung der Acetate konnte zudem Kohlenstoff als Reaktionsprodukt nachgewiesen werden. Als Rückstand der Zersetzung des $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ wurde elementares Palladium erhalten. Die thermische Zersetzung des $\text{Au}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ erbrachte ebenfalls einen reinen Metallrückstand, welcher jedoch in Form von Goldnanopartikeln vorlag. Aus den TG-Messungen ist zu entnehmen, dass aus den vollständigen thermischen Zersetzungen von $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ und $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ die jeweiligen Metalloxide erhalten werden.

Anhand der IR-Spektren der jeweiligen gasförmigen Produkte der thermischen Zersetzung der Metallcarboxylate konnte jeweils das Vorhandensein von Ameisen-, beziehungsweise Essigsäure nachgewiesen werden. Ebenfalls lag in allen Gasphasen CO_2 und H_2O vor. Die Gasphasen der thermischen Zersetzung von $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ und $\text{Au}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ enthielten zusätzlich noch CO und ein Alken, bei dem es sich möglicherweise um Ethen (C_2H_4) handeln kann [99]. Da bei beiden Acetaten weiterhin nur ein geringer Anteil an Kohlenstoff im Rückstand ermittelt werden konnte, wäre es möglich, dass hier von einem vergleichbaren Zersetzungsmechanismus ausgegangen werden kann. Ein mögliches Reaktionsschema der Zersetzung könnte wie folgt dargestellt werden:



Die Bildung des C_2H_4 würde mit der zwischenzeitlichen Bildung von HCOOH einhergehen, die sich nach den folgenden Gleichungen unter Bildung von CO_2 und H_2 oder unter Bildung von CO und H_2O weiter zersetzen kann. Die entstehenden Gase könnten dann weiterhin zu einer Reduktion von gebildetem NiO beitragen:



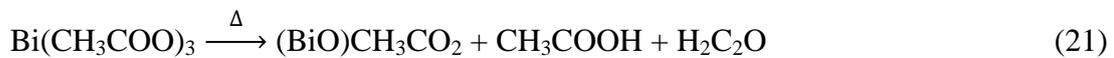
Den Massenspektren der Zersetzungsprodukte von $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ und $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$ kann jeweils das Auftreten einer dimeren Verbindung entnommen werden. Auch

4 Auswertung und Diskussion

liegen vergleichbare IR-Banden bei beiden Verbindungen vor. Die Gleichungen (19) und (20) zeigen mögliche Reaktionsschemata der Zersetzungen:



Die thermische Zersetzung des $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ verläuft möglicherweise über einen Zwischenschritt unter Bildung von $(\text{BiO})\text{CH}_3\text{CO}_2$, Essigsäure und einem Keten:



Ein Keten konnte in der Gasphase nicht nachgewiesen werden. Durch dessen hohe Reaktivität käme es allerdings zu einer sofortigen Umsetzung mit der ebenfalls entstehenden Essigsäure zu Essigsäureanhydrid und zu einer Reaktion mit eventuell vorhandener Restfeuchtigkeit zu weiterer Essigsäure:



Das gebildete $(\text{BiO})\text{CH}_3\text{CO}_2$ würde anschließend einer weiteren thermischen Zersetzung zu einem Gemisch aus elementarem Bismut, Bi_2O_3 , Kohlenstoff und CO_2 nach dem Schema in Gleichung (24) unterliegen:

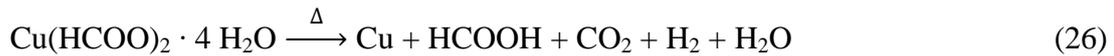


Im Rückstand der thermischen Zersetzung des $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ konnte hingegen kein Kohlenstoff nachgewiesen werden was bedeutet, dass dieser vollständig zu den gasförmigen Zersetzungsprodukten umgesetzt wurde. Die in den Schriften der Chemiedidaktik häufig angegebene Reaktionsgleichung [122]



4 Auswertung und Diskussion

konnte nicht bestätigt werden, da über ein Gasphasen-IR das Vorhandensein von gasförmiger HCOOH nachgewiesen werden konnte. Hingegen lieferte das IR-Spektrum keinen Hinweis auf die Bildung von CO. Ein mögliches Reaktionsschema unter Bildung von HCOOH, CO₂ und H₂O könnte wie folgt aussehen:



Hingehend zur Synthese von metalldekorierten Graphiten kann zusammenfassend gesagt werden, dass es durch die Wahl einer geeigneten Reaktionsführung möglich war, Abscheidungen reiner Metalle zu erhalten. Stabile gasförmige Nebenprodukte wie die jeweiligen Carbonsäuren, CO₂, H₂O und eventuell auftretendes CO und Ethen, konnten durch Anlegen eines Ar-Stroms entfernt werden. Das Argon diente weiterhin als Inertgas, um Oxidationsreaktionen bei den erhöhten Temperaturen zu unterbinden. Alle Reaktionen liefen über die Gasphase ab. Dabei wurden in den Untersuchungen dieser Arbeit nur Metallacetate verwendet, von denen bekannt war, dass sie vor der thermischen Zersetzung nicht schmelzen.

4.2 Charakterisierung der Anodenmaterialien und Vergleich

Zur Charakterisierung der erhaltenen modifizierten Anodenmaterialien wurden verschiedene Analysemethoden angewandt, deren Ergebnisse im Folgenden gezeigt und diskutiert werden sollen.

4.2.1 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

Die Morphologie und der Bedeckungsgrad an Metallpartikeln auf der Oberfläche des jeweiligen Graphits wurden mittels rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (REM-Aufnahmen) untersucht. Dabei wurde ein Rasterelektronenmikroskop vom Typ JEOL JSM-6700 F mit integrierter EDX-Einheit verwendet.

REM-Aufnahmen von unbehandelten MCMB-Partikeln bei verschiedenen Auflösungen sind in Abb. 38 gezeigt. Zu erkennen ist die Kugelform des MCMB sowie die lamellenförmige Oberflächenstruktur. Wie zu sehen, weist MCMB quasi keine Basalflächen auf, wodurch die Interkalation des Lithiums in den Graphit erleichtert wird. Die Größe der sphärischen Partikel liegt im Durchschnitt bei etwa 23 μm . Zusätzlich liegt ein Anteil an Feinmaterial auf und neben den sphärischen Partikeln mit einer Größenverteilung zwischen 1 μm und 10 μm vor.

4 Auswertung und Diskussion

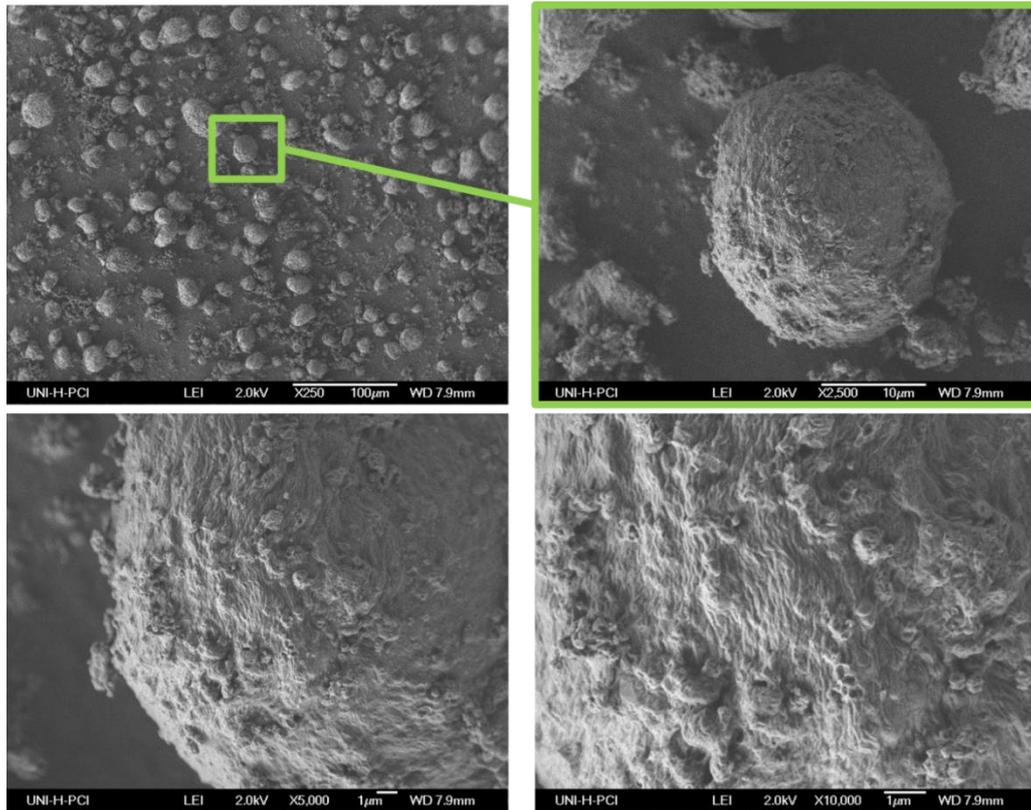


Abb. 38: REM-Aufnahmen in verschiedenen Auflösungen von unmodifizierten MCMB-Partikeln.

In Abb. 39 sind REM-Aufnahmen eines nicht modifizierten *flake* Graphits gezeigt. Die linke REM-Aufnahme gibt einen Überblick über die Beschaffenheit des Graphits und zeigt die glatte Struktur der Basalflächen. Bei dem abgebildeten Graphit machen die Basalflächen den Großteil der Materialoberfläche aus. In der rechten Aufnahme, bei höherer Auflösung, ist die Kante eines Partikels dargestellt, an der die Schichtstruktur des Materials zu erkennen ist. Nur über diese Kanten, und somit nur über einen geringen Anteil der Oberfläche, ist eine Interkalation mit Lithium möglich. Die durchschnittliche Partikelgröße des Materials beträgt 50 μm .

4 Auswertung und Diskussion

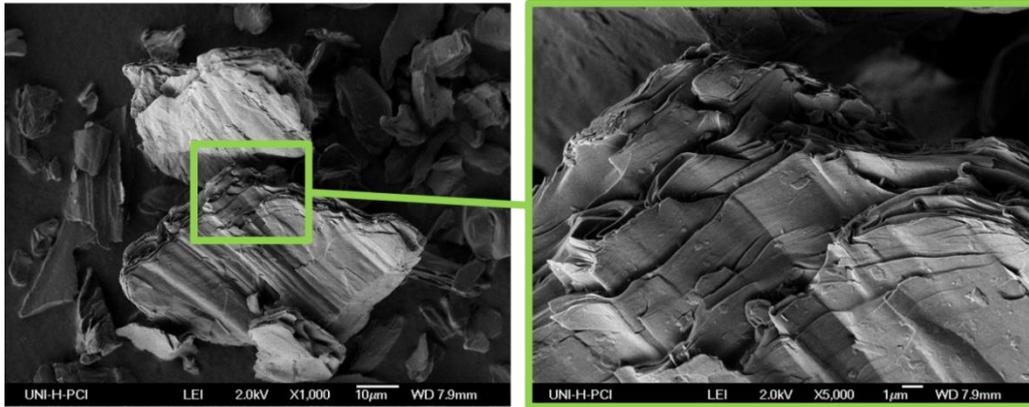


Abb. 39: REM-Aufnahmen eines unmodifizierten *flake* Graphits.

Die REM-Aufnahmen in Abb. 40 zeigen einen *potato shape* Graphit. Die Basalflächen liegen hier im Vergleich zum *flake* Graphit deutlich strukturierter vor. Weiterhin sind in der rechten Aufnahme, unter höherer Auflösung, die Schichtstruktur des Graphits sowie die abgerundeten Kanten zu sehen. Der hier gezeigte Graphit ist bereits für die Anwendung in LIBs optimiert, die Aufnahmen sollen lediglich als Vergleich dienen.

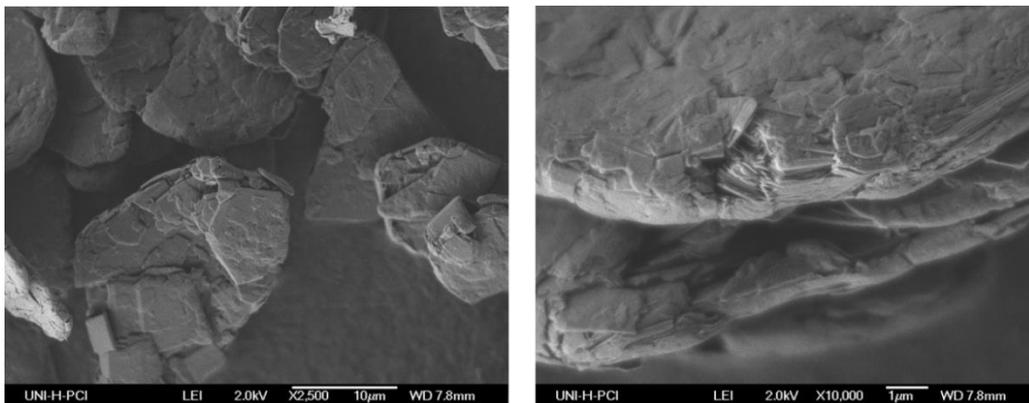


Abb. 40: REM-Aufnahmen eines *potato shape* Graphits.

Mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Verfahren konnten Graphit, CNTs, sowie dotierte CNTs mit unterschiedlichen Metallabscheidungen aus der Gasphase modifiziert werden. In Abb. 41 sind REM-Aufnahmen von MCMB zu sehen,

4 Auswertung und Diskussion

welches mit Kupferpartikeln dekoriert vorliegt. Als Ausgangsmaterial wurde Kupferformiat verwendet. Die Kupferpartikel sind als helle Punkte auf der Graphitoberfläche sichtbar. Auf den Aufnahmen mit höherer Auflösung ist die homogene Verteilung der Partikel auf der Kohlenstoffoberfläche zu erkennen. Die Kupferpartikel weisen eine sphärische Form auf und ihre durchschnittliche Größe liegt zwischen 50 nm und 300 nm.

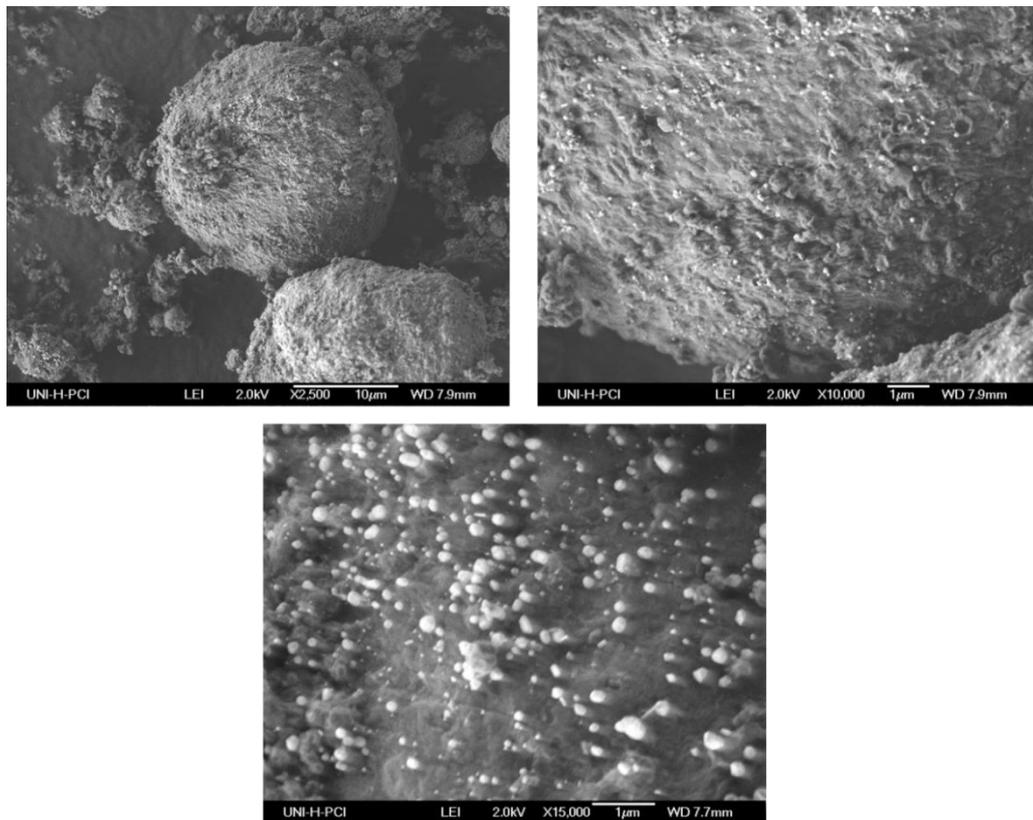


Abb. 41: REM-Aufnahmen in unterschiedlichen Auflösungen von kupferdekorierten MCMB-Partikeln. Der REM-Aufnahme mit 15000facher Auflösung kann die sphärische Form der Kupferpartikel entnommen werden.

Abb. 42 zeigt ein ortsaufgelöstes EDX-Spektrum der Kupferdekorationen auf Graphit mit dem dazugehörigen Summenspektrum bei 20 kV und der REM-Aufnahme bei 10000facher Auflösung. Es belegt, dass Kupfer elementar vorliegt. Absorbierter Sauerstoff wurde homogen verteilt auf der gesamten

4 Auswertung und Diskussion

Probenoberfläche detektiert und konnte nicht ausschließlich den Bereichen der Kupferpartikel zugewiesen werden.

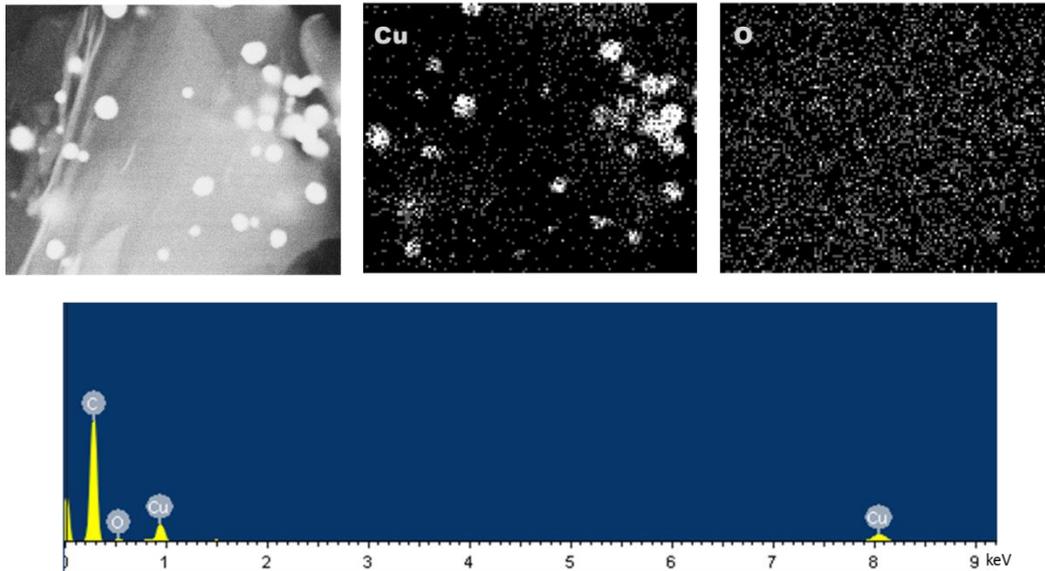


Abb. 42: Ortsaufgelöste EDX-Spektren zur Detektion von Kupfer und Sauerstoff auf kupferdekoriertem Graphit mit zugehöriger REM-Aufnahme bei 10000facher Auflösung und Summenspektrum bei 20 kV.

Auch die Oberfläche eines *flake* Graphits konnte mit Kupferpartikeln modifiziert werden. Die Versuche fanden in Zusammenarbeit mit FABIAN HOMEYER aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. BINNEWIES statt [123]. Der REM-Aufnahme in 20000facher Auflösung aus Abb. 43 kann entnommen werden, dass die Form der Kupferabscheidungen, im Gegensatz zu den Kupferpartikeln auf MCMB, rosettenförmig ist. Die durchschnittliche Partikelgröße liegt weiterhin zwischen 50 nm bis 300 nm. Die Partikel sind homogen verteilt auf der Graphitoberfläche zu erkennen. Sie belegen dabei nicht nur die Basalflächen, sondern liegen vermehrt, wie in der Aufnahme mit 10000facher Auflösung zu sehen, an den Kanten der Graphitpartikel vor.

4 Auswertung und Diskussion

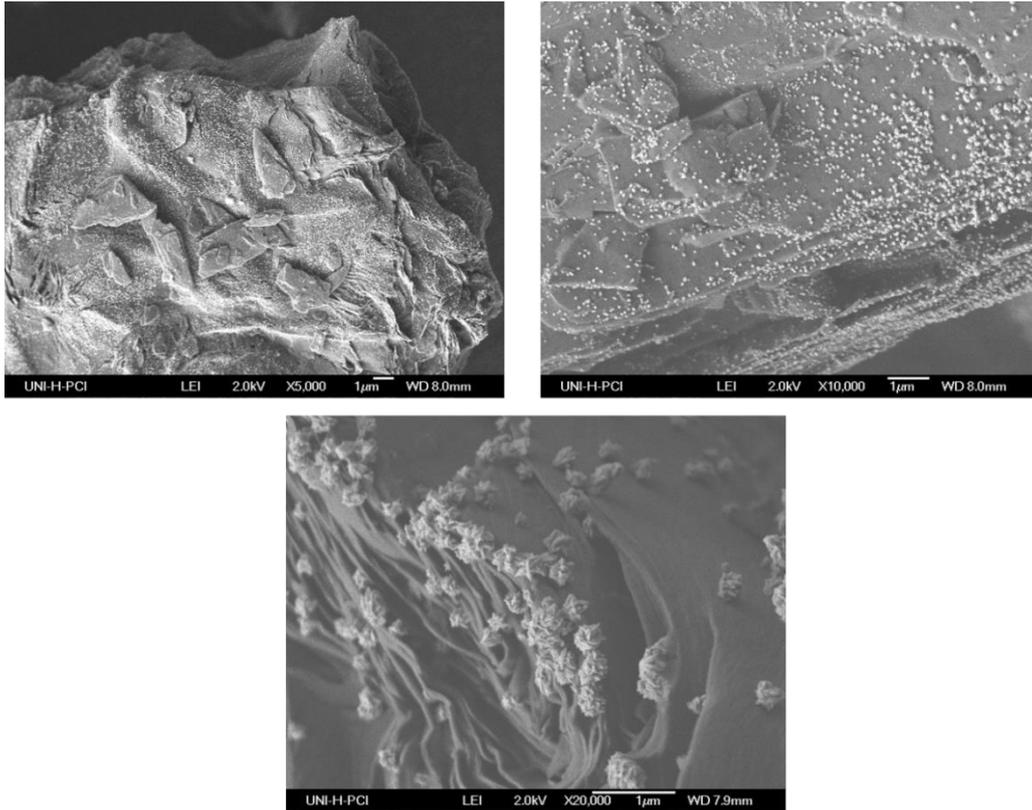


Abb. 43: REM-Aufnahmen in verschiedenen Auflösungen von *flake* Graphitpartikeln mit Kupferabscheidungen dekoriert. Auf der Aufnahme bei 20000facher Auflösung ist die rosettenförmige Form der Kupferpartikel zu erkennen.

Durch Erhöhung des Anteils an Metallcarboxylat in der Synthese konnte die abgeschiedene Menge an Kupfer erhöht werden. Um einen Kupfermassenanteil auf der Graphitoberfläche von 2,7 wt% zu erhalten, wurde in der Synthese ein Massenverhältnis von $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$:Graphit von 1:10 eingestellt. Zur Erhöhung des Massenanteils der Kupferabscheidungen auf 11,1 wt% wurde das Massenverhältnis auf 1:2,2 angepasst. Auf den REM-Aufnahmen von Proben mit einem Kupfermassenanteil von 2,7 wt% und 11,1 wt% in Abb. 44 kann gesehen werden, dass die Belegung mit Kupferpartikeln auf der Oberfläche deutlich dichter wird. Die Kupferpartikel liegen auch größer und teilweise agglomeriert vor.

4 Auswertung und Diskussion

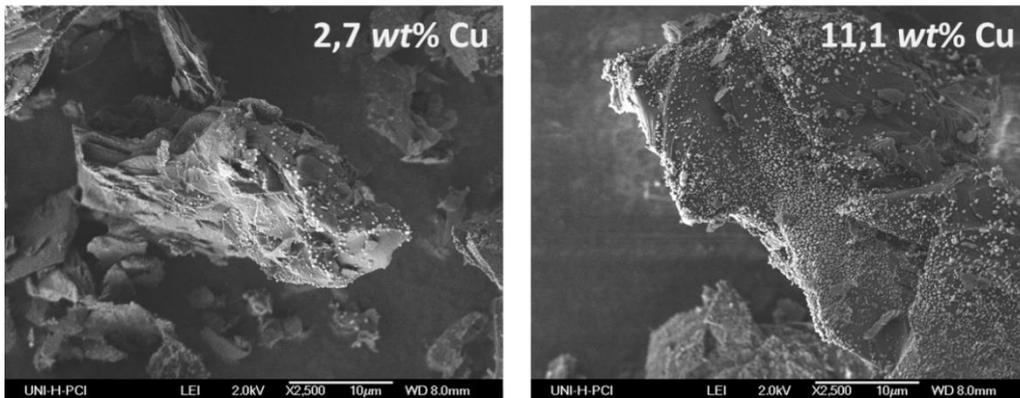


Abb. 44: REM-Aufnahmen von Graphitpartikeln mit unterschiedlichen Massenanteilen an Kupfer. Links mit einem Massenanteil von 2,7 wt% und rechts mit einem Massenanteil von 11,1 wt%.

In Zusammenarbeit mit NILS MAINUSCH aus der Arbeitsgruppe für Laser- und Plasmatechnologie von Prof. VIÖL von der Hochschule für Angewandte Wissenschaften und Kunst, Hildesheim/Holzminde/Göttingen (HAWK), wurden zum Vergleich Kupferabscheidungen über eine Kathodenzerstäubung (Plasma-Magnetronspütern) mit einer Kupferscheibe als Vorlage (Target) aufgebracht. Bei diesem physikalischen Beschichtungsverfahren werden energiereiche Ar-Ionen auf einen Festkörper geschossen, wodurch Atome aus diesem herausgeschlagen werden und in die Gasphase übergehen. Dabei wurde das MCMB-Pulver während der Abscheidung ständig umgewälzt, um eine gleichmäßige Abscheidung auf allen Partikeln zu erhalten. In Abb. 45 sind REM-Aufnahmen der so beschichteten Partikel zu sehen. Eine Modellskizze der in Göttingen genutzten Sputteranlage befindet sich im Anhang dieser Arbeit.

4 Auswertung und Diskussion

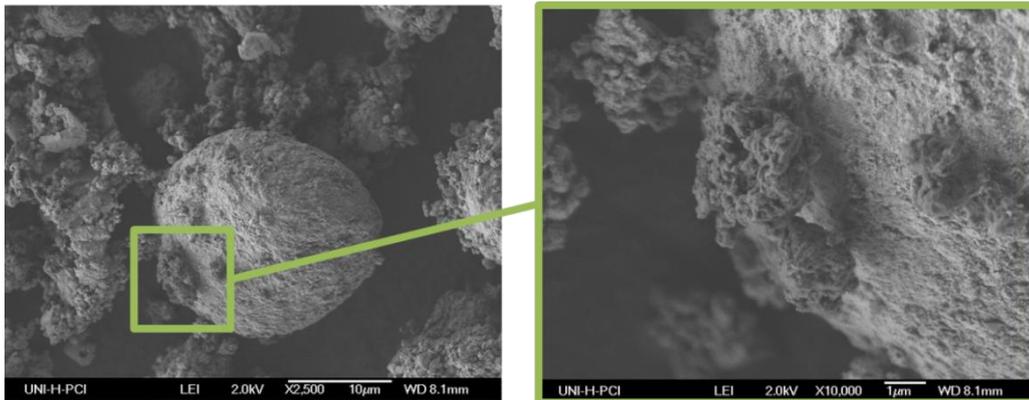


Abb. 45: REM-Aufnahmen von MCMB-Partikeln, die über eine Kathodenerstäubung mit Kupfer modifiziert wurden.

Im Vergleich der erhaltenen Produkte aus den unterschiedlichen Kupferabscheidungen ist zu erkennen, dass trotz der Durchmischung im Sputterprozess eine inhomogene Belegung auf der MCMB-Oberfläche erfolgt ist. Hinzu kommt, dass die einzelnen Abscheidungen, im Vergleich zu den Kupferpartikeln aus Abb. 41 und Abb. 43, große Volumina aufweisen. Zudem ist es möglich, dass diese durch Agglomeration einzelner Kupferpartikel entstanden sind. Die durchschnittliche Partikelgröße der durch Sputtern erhaltenen Kupferabscheidungen liegt bei etwa $1,8 \mu\text{m}$. Die Rosettenform der Abscheidungen ist auch bei diesen Proben zu erkennen. Größere Agglomerate von Kupferdepositionen liegen auch neben den MCMB-Partikeln vor. Auf eine weitere Auswertung dieses Materials wurde daraufhin verzichtet.

Durch die thermische Zersetzung von Silberacetat wurden kohlenstoffbasierte Strukturen erhalten, welche mit elementarem Silber beschichtet vorlagen. Abb. 46 zeigt REM-Aufnahmen von silberdekoriertem MCMB (oben) und *flake* Graphit (unten). Wie schon bei den kupferdekorierten Graphiten liegen die Silberpartikel homogen verteilt auf den Oberflächen des jeweiligen Graphits vor. Den REM-Aufnahmen mit 10000facher und 15000facher Auflösung kann die sphärische Form der Silberpartikel entnommen werden. Der Silbermassenanteil auf MCMB liegt bei etwa $4,9 \text{ wt}\%$, der Massenanteil auf der Oberfläche des *flake* Graphits bei etwa $8,3 \text{ wt}\%$. Es ist vor allem bei den Abscheidungen auf dem *flake* Graphit eine

4 Auswertung und Diskussion

deutliche Verteilung der Partikelgrößen der Silberabscheidungen zu erkennen. Die Partikelgrößen der Silberdekorationen liegen zwischen 15 nm und 480 nm.

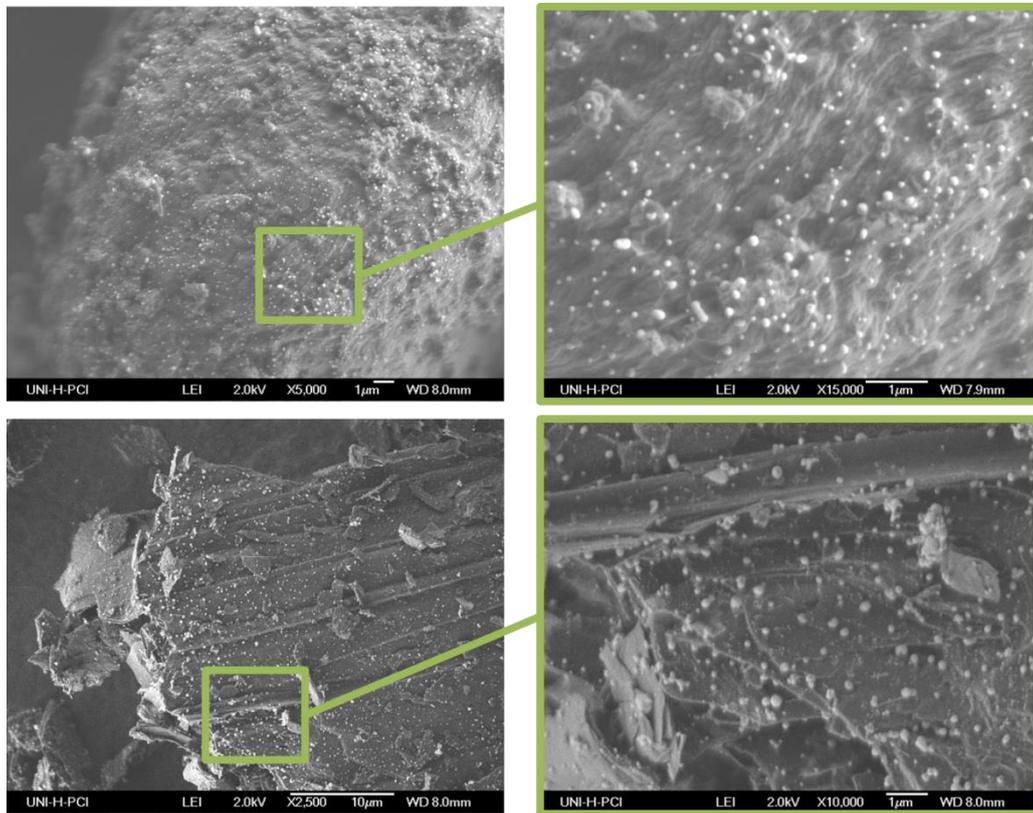


Abb. 46: REM-Aufnahmen von silberdekorierten Graphitpartikeln. Die oberen Aufnahmen zeigen beschichtete MCMB, die unteren beschichtete *flake* Graphitpartikel.

Auch eine Beschichtung von CNTs, sowie von Stickstoff-dotierten CNTs (N-CNTs) mit Silberpartikeln war über das in dieser Arbeit beschriebene Verfahren möglich. In den REM-Aufnahmen in Abb. 47 ist zu sehen, dass die Silberabscheidungen auf den CNTs eher unregelmäßig verteilt vorliegen. Das Silber liegt dabei vornehmlich, in mikrometergroßen Abscheidungen, auf den CNT-Agglomeraten vor. Innerhalb der Agglomerate sind kaum Silberpartikel zu erkennen.

4 Auswertung und Diskussion

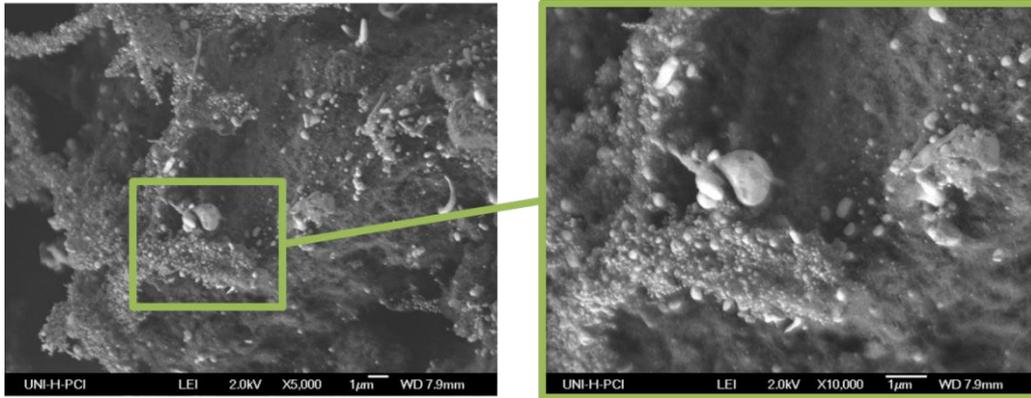


Abb. 47: REM-Aufnahmen von silberdekorierten CNTs.

Ein Vergleich mit den REM-Aufnahmen der Stickstoff-dotierten CNTs in Abb. 48 zeigt, dass hier die Silberabscheidungen deutlich homogener verteilt vorliegen. Des Weiteren ist auch der Feinanteil deutlich erhöht und liegt im Innern der N-CNT-Agglomerate vor.

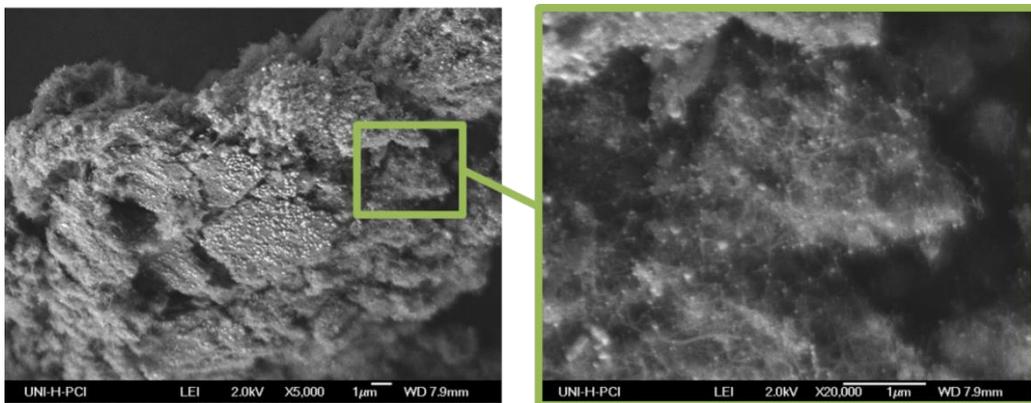


Abb. 48: REM-Aufnahmen von silberdekorierten N-CNTs.

Die hier gezeigten dotierten und reinen CNTs mit nanometergroßen Silberdekorationen können interessante katalytische Eigenschaften aufweisen und beispielsweise in der Chlor-Alkali-Elektrolyse als Sauerstoffverzehrelektroden Verwendung finden. Hierauf wird im Abschnitt 5 „Ausblick“ weiter eingegangen. Über das in dieser Arbeit vorgestellte Verfahren sind solche katalytisch aktiven Materialien aus kostengünstigen, kommerziell erhältlichen Ausgangsverbindungen

4 Auswertung und Diskussion

zu erhalten. Da die Synthese über die Gasphase abläuft und alle Nebenprodukte gasförmig vorliegen, kann im Vergleich zu herkömmlichen nasschemischen Verfahren auf weitere aufwendige Aufreinigungsschritte verzichtet werden.

Mit Bismut- (links) und Nickelpartikeln (rechts) beschichtete *flake* Graphite sind in den REM-Aufnahmen der Abb. 49 gezeigt. Die Nickelabscheidungen liegen in homogener Verteilung auf der Graphitoberfläche vor. Die Größenverteilung der Partikel ist eng und die durchschnittliche Größe beträgt etwa 100 nm. Die Abscheidungen aus elementarem Bismut hingegen liegen in inhomogen verteilten Sphären von 0,5 μm bis zu 1,8 μm Größe vor.

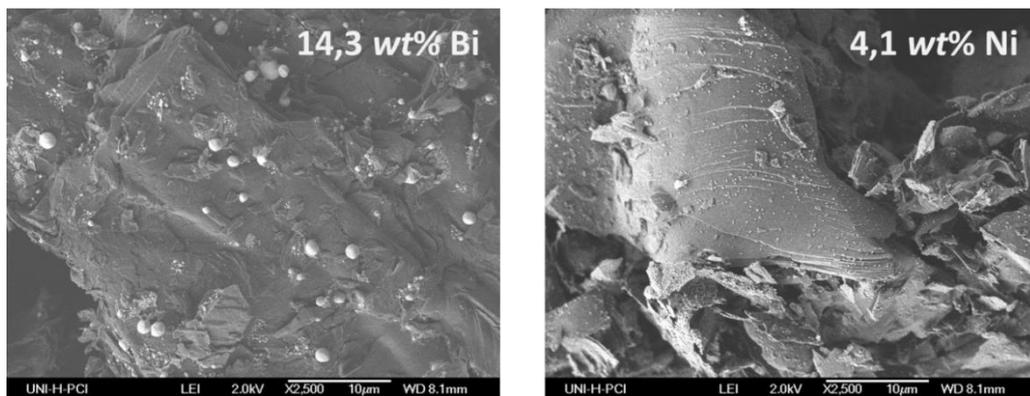


Abb. 49: REM-Aufnahmen von Bismut- (links) und Nickel- (rechts) dekorierten *flake* Graphitpartikeln.

Die REM-Aufnahmen aus Abb. 50 zeigen mit Goldabscheidungen beschichtete *flake* Graphitpartikel. Die Goldpartikel in der linken Aufnahme sind durch die thermische Zersetzung von Chlorocarbonylgold(I) erhalten worden, während die Goldpartikel in der rechten Aufnahme aus der thermischen Zersetzung von Goldacetat stammen.

4 Auswertung und Diskussion

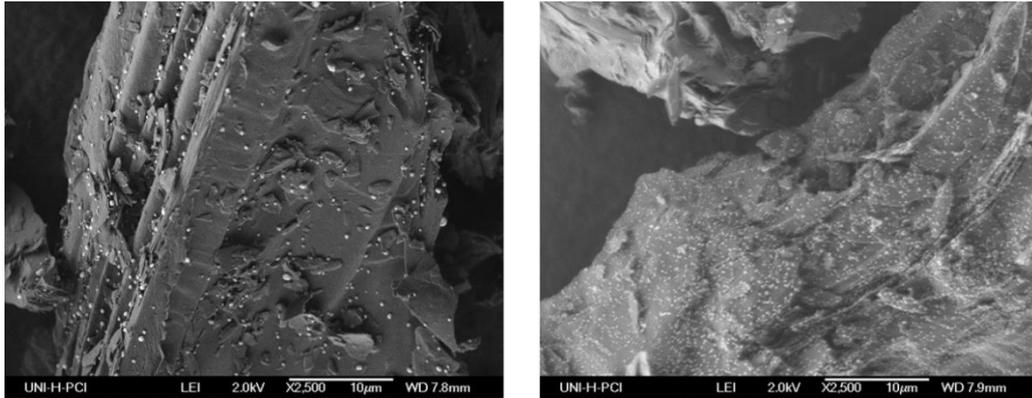


Abb. 50: REM-Aufnahmen von golddekoriertem *flake* Graphit, links aus der thermischen Zersetzung von Chlorocarbonylgold(I) und rechts aus der thermischen Zersetzung von Goldacetat.

Durch die Zersetzung von Goldacetat war es möglich, eine homogenere und dichtere Oberflächenverteilung der Goldpartikel im Vergleich zur Zersetzung von Chlorocarbonylgold(I) zu erhalten.

Über REM-Aufnahmen war es nicht möglich, Palladiumpartikel auf Graphitoberflächen abzubilden.

4.2.2 Röntgenpulver-Untersuchungen

Die aus den Gasphasenabscheidungen erhaltenen Kompositmaterialien wurden mittels Röntgenpulver-Untersuchungen (XRD) auf ihre Zusammensetzung und Reinheit hin untersucht. Es wurde ein Röntgendiffraktometer vom Typ Stoe Stadi P PSD verwendet und alle Diffraktogramme wurden unter Verwendung von Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung gemessen. Die Nachweisgrenze für XRD-Untersuchungen liegt bei etwa 5 %.

In Abb. 51 ist das Röntgendiffraktogramm von kupferdekoriertem MCMB gezeigt. Die Reflexe (2θ) bei 26,5°, 42,4°, 44,6°, 54,6° sowie der flache, breite Reflex bei 59,7° sind dem MCMB, einem Graphit 2H [ICCD: 41-1487], zuzuordnen. Das H in der Bezeichnung Graphit 2H gibt das Kristallsystem an, in dem der Graphit vorliegt.

4 Auswertung und Diskussion

Beim MCMB handelt es sich um ein hexagonales Kristallsystem. Die 2 gibt die Periodizität der Struktureinheiten relativ zu den Elementarzellenkanten an. Die Reflexe bei $43,4^\circ$, $50,5^\circ$ und $74,3^\circ$ sind elementarem Kupfer [ICDD: 4-836] zuzuordnen. Anhand des Röntgendiffraktogramms kann somit nachgewiesen werden, dass aus der Zersetzung des Kupferformiats bei 300°C unter Argon Abscheidungen aus reinem Kupfer erhalten wurden. Bis auf amorphen Kohlenstoff sollten, auf Grund der gewählten Syntheseroute, nur gasförmigen Nebenprodukte entstehen, welche im durchgängigen Ar-Strom abtransportiert wurden.

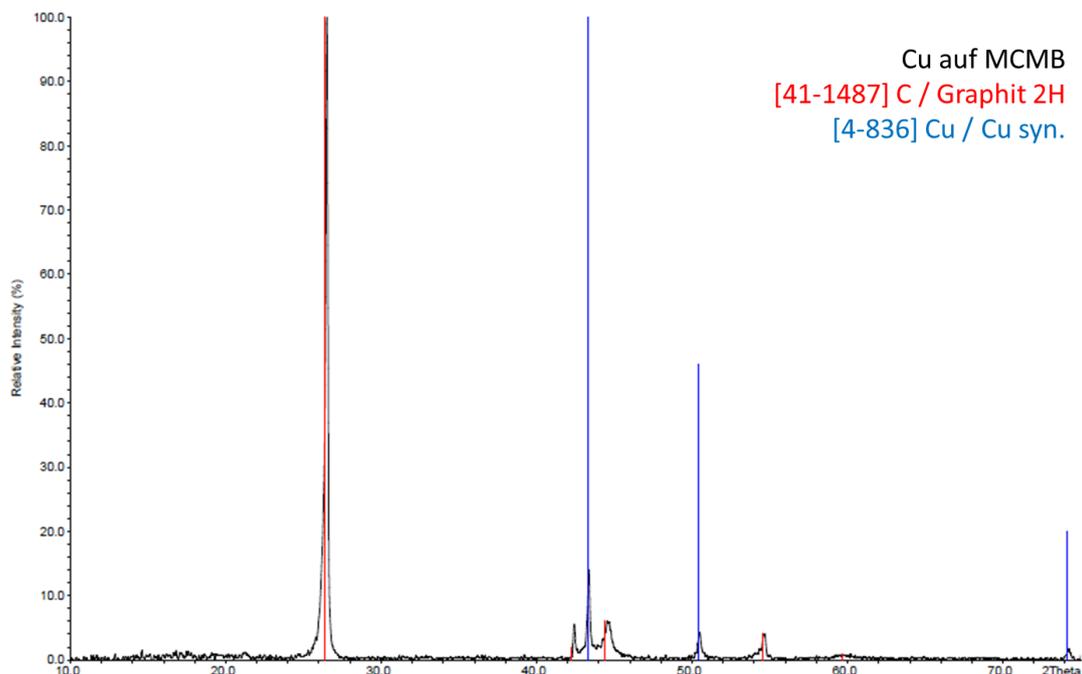


Abb. 51: Röntgendiffraktogramm von kupferdekoriertem MCMB.

Durch Änderung des inerten Ar-Gasstroms zu einem oxidierenden O_2 -Gasstrom werden Abscheidungen aus Kupfer(II)-oxid [ICDD: 5 661] anstelle der Abscheidungen aus elementarem Kupfer erhalten. Dieses kann anhand der Reflexe (aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die drei Reflexe mit der höchsten relativen Intensität angegeben) bei $35,6^\circ$, $38,8^\circ$ und $48,8^\circ$ im Röntgendiffraktogramm in Abb. 52 belegt werden. Über die beschriebene Syntheseroute ist es somit nicht nur möglich, Kompositmaterialien mit metallischen

4 Auswertung und Diskussion

Abscheidungen zu erzeugen, sondern durch Verwendung eines oxidierenden Gases gezielt oxidische Abscheidungen auf Kohlenstoffsubstraten zu erhalten.

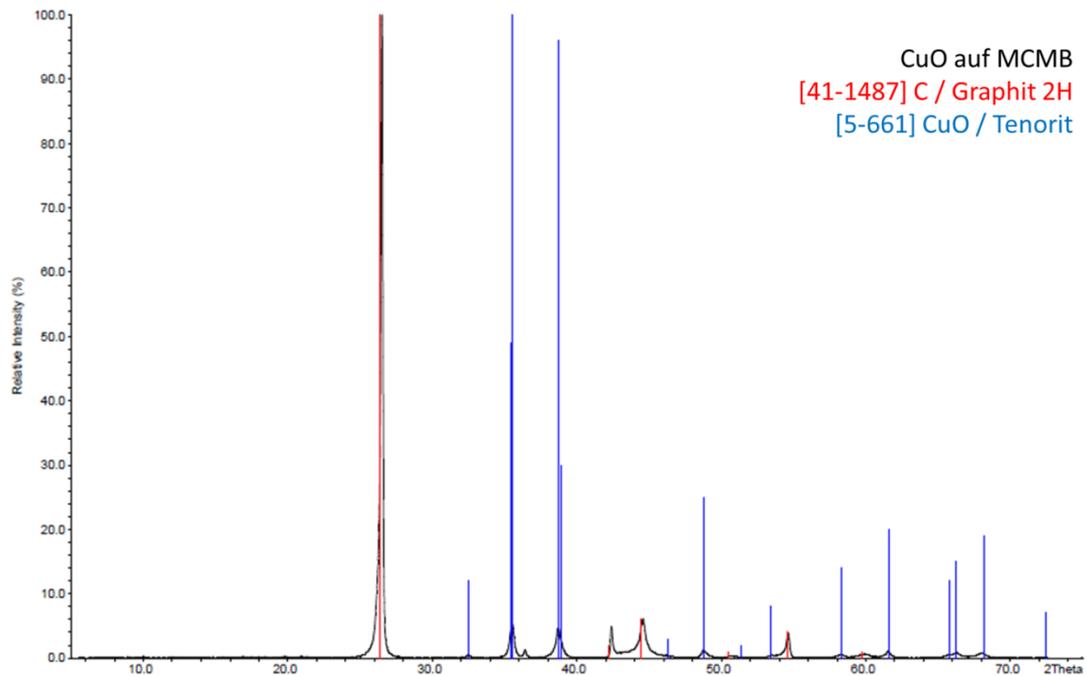


Abb. 52: Röntgendiffraktogramm von Kupfer(II)-oxid auf MCMB.

Das Röntgendiffraktogramm von silberdekorierten MCMB-Partikeln ist in Abb. 53 zu sehen. Auch hier sind keine Verunreinigungen des Kompositmaterials nach der Synthese zu erkennen. Die Reflexe des Silber 3C [ICCD: 4-783] liegen bei $38,1^\circ$, $44,3^\circ$ und $64,4^\circ$.

4 Auswertung und Diskussion

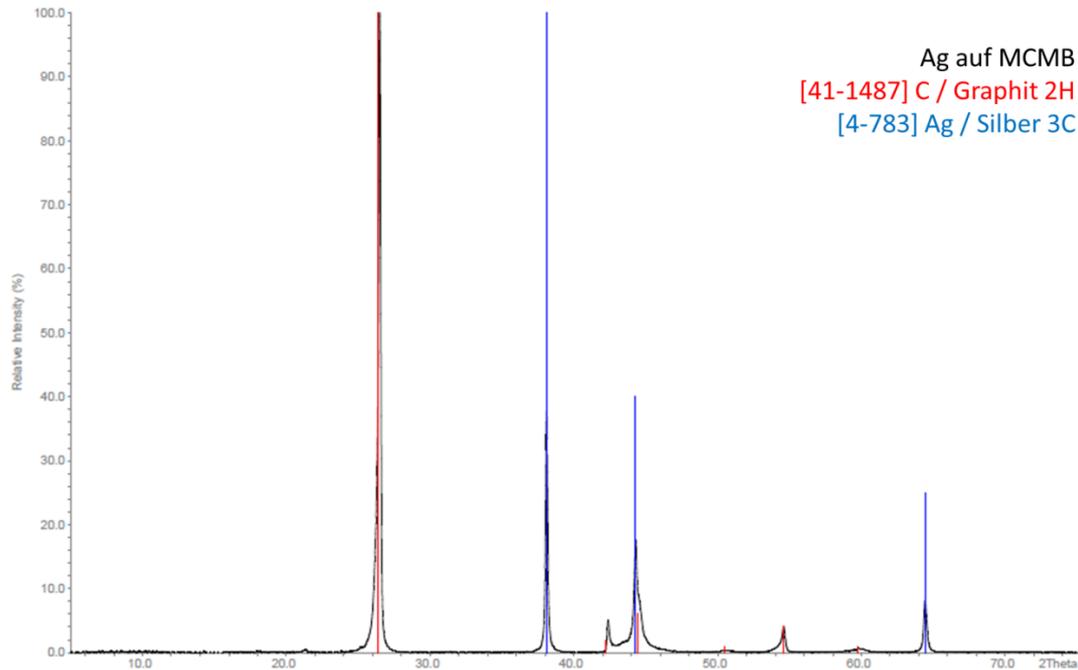


Abb. 53: Röntgendiffraktogramm von silberdekoriertem MCMB.

Weitere Röntgendiffraktogramme, welche die Reinheit der bismut-, gold- und nickelbeschichteten MCMB-Partikel nachweisen, befinden sich im Anhang dieser Arbeit.

4.2.3 Bestimmung der Massenanteile der Metalldekorationen

Der Massenanteil der Metalldekorationen auf den jeweiligen Kohlenstoffoberflächen (in *wt%*) wurde über eine Kohlenstoffanalyse ermittelt. Dazu wurden die synthetisierten Produkte jeweils gegen die unbehandelte Kohlenstoffverbindung als Blindwert gemessen. Aus den Werten konnte der jeweilige Massenanteil mittels Dreisatz berechnet werden. Für die Kohlenstoffanalyse wurde ein Kohlenstoffanalysator vom Typ Eltra CS-2000 genutzt. Es wurde bei einem O₂-Druck von 2 bar bis 4 bar und einer Temperatur von etwa 1350 °C gemessen.

4 Auswertung und Diskussion

Tab. 9: Erhaltene Abscheidungen sowie minimale und maximale Massenanteile der jeweiligen Metalldekorationen auf Graphit bei der thermischen Zersetzung ausgewählter Metallcarboxylate.

Metallcarboxylat	Träger- / Reaktionsgas	Abscheidung	Massenanteil / min. wt% - max. wt%
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Ar	Cu	1,6 – 32,9
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	O_2	CuO	3,0 – 6,8
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Ar	Ni	0,6 – 6,1
$\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$	Ar	Ag	0,9 – 30,3
$\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	Ar	Bi	3,7 – 15,1
$\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	O_2	Bi_2O_3	7,5
$\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}$	Ar	Au	7,4 – 15,0
$\text{Au}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	Ar	Au	14,2

In Tab. 9 sind den jeweiligen Metallcarboxylaten und Träger- beziehungsweise Reaktionsgasen die erhaltenen Abscheidungen zugeordnet. Des Weiteren kann der Tab. 9 der minimale und der maximale erhaltene Massenanteil der jeweiligen Metalldekoration auf einem Graphit entnommen werden. In den Versuchen zur Modifizierung der CNTs und NCNTs mit Silberdekorationen konnten Massenanteile von bis zu 27,6 wt% beziehungsweise 28,8 wt% realisiert werden.

4.2.4 Elektrochemische Charakterisierung durch Batteriemessungen

Die Fertigung der LIB-Zellen und die Durchführung der elektrochemischen Charakterisierung (Zyklisierung, Cyclovoltammetrie und Impedanzspektroskopie) fand in Kooperation mit KATHARINA BÖSEBECK aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. HEITJANS aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Leibniz Universität Hannover statt.

Die Anodenmaterialien, die nach den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Synthesemethoden erhalten wurden, konnten zu elektrochemischen Zellen verarbeitet werden. Zyklisierungen, Cyclovoltammetrie und Impedanzspektroskopie konnten zur Untersuchung der Materialien angewendet werden. Die erhaltenen Ergebnisse sind im Folgenden dargestellt und diskutiert.

Es wurden ausschließlich kupferdekorierte Graphite als Anodenmaterialien vermessen. Diese Kompositmaterialien wurden ausgewählt, da positive Effekte aus dem Zusammenspiel zwischen den aufgetragenen Kupferpartikeln und dem Stromsammler aus Kupfer erhofft wurden.

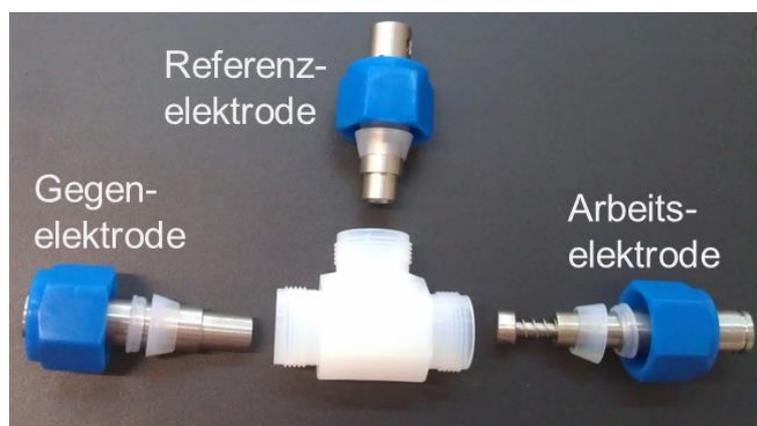


Abb. 54: Für die Zyklisierungstests in Hannover verwendete Swagelok-T-Zelle.

4 Auswertung und Diskussion

In Abb. 54 ist eine Swagelok-T-Zelle mit Drei-Elektroden-Anordnung zu sehen, wie sie für Zyklisierungstests in Hannover verwendet wird. Die Arbeits- und die Gegenelektrode befinden sich in den gegenüberliegenden Zellen. Senkrecht dazu wird die Referenzelektrode angebracht. In der Arbeitselektrode wird das zu testende Material eingesetzt, während in der Gegen- und Referenzelektrode metallisches Lithium verwendet wird. Eine solche Zelle wird im Allgemeinen als Halbzelle bezeichnet und häufig im Labormaßstab zur Charakterisierung von neuen Aktivmaterialien genutzt.

Der erste Schritt zur Herstellung einer Halbzelle ist die Fertigung einer Elektrode aus dem zu untersuchendem Material. Hierzu wurde die gängige Methode, das Aktivmaterial in einer Suspension auf einen Stromsammler aufzubringen, angewandt. Zunächst wurde das Bindemittel Na-CMC in destilliertem Wasser unter Einwirken von Ultraschall über 30 min gelöst und anschließend der unbehandelte oder modifizierte Graphit hinzugegeben. Die Menge an Binder entsprach dabei 5 - 10 wt% der Menge an Anodenmaterial, welches die restlichen 90 – 95 wt% ausmachte. Die Suspension wurde mittels eines T25 Ultra Turrax über 1 h bei 5000 rpm dispergiert um mögliche Agglomerate und Inhomogenisierungen zu vermeiden.

Zur Auftragung der dispergierten Suspension auf den Stromsammler aus Kupfer wurde eine Rakel verwendet. Der Rakelspalt wurde auf 100 µm eingestellt, was zu einer Beladung des Stromsammlers von etwa $3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ führte. Die Rakelführung [124] ist in Abb. 55 gezeigt.

4 Auswertung und Diskussion



Abb. 55: Schritte beim Aufbringen der Aktivmaterial suspension mit einer Raket.

Die so erhaltenen Anoden wurden zunächst in einem Trockenschrank unter Luftatmosphäre bei 80 °C für 12 h getrocknet. Anschließend wurden die Anoden für die Verwendung in der Swagelok-Zelle kreisförmig zugeschnitten ($d = 1 \text{ cm}$) und einem weiteren Trocknungsschritt, unter vermindertem Druck in einem Büchi-Ofen bei 170 °C für 24 h, unterzogen. Die fertigen Elektroden wurden bis zu ihrer Vermessung in einer Glove Box des Typs UniLab der Firma M. Braun bei einem Wasser- und Sauerstoffgehalt von jeweils unter 1 ppm gelagert. In Abb. 56 sind die aufgeführten Schritte zur Fertigung einer Elektrode für die LIB-Halbzellen noch einmal graphisch dargestellt.

4 Auswertung und Diskussion

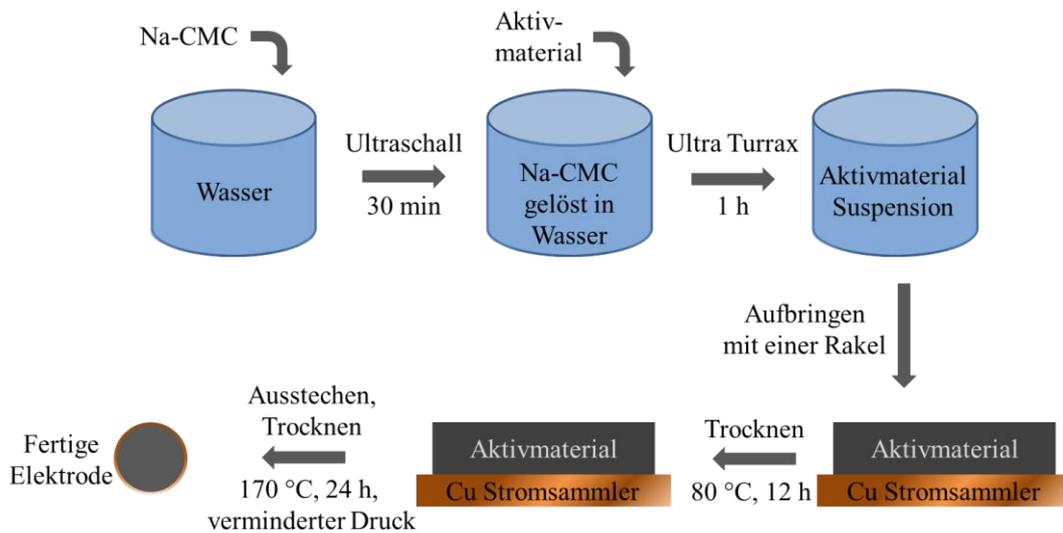


Abb. 56: Schema der Fertigung von Elektroden im Labormaßstab.

Die fertige Elektrode wurde anschließend in der in Abb. 54 gezeigten Swagelok-Zelle verbaut. Zusätzlich zu den Elektroden wurde ein mit $120 \mu\text{L}$ Elektrolyten getränktes PE-Vlies als Separator in die Swagelok Zelle eingesetzt. Als Elektrolyt wurde eine Gemisch aus 3:7 wt% EC:DEC, in dem $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ LiPF_6 als Leitsalz gelöst wurden, verwendet. Der Wassergehalt der Elektrolytlösung wurde zuvor über eine Karl-Fischer-Titration bestimmt und betrug weniger als 10 ppm.

Die im Folgenden gezeigten elektrochemischen Messungen wurden unter Verwendung eines Multikanal-Potentiostaten des Typs Biologic VMP3 durchgeführt.

Eine Methode, um neue Materialien auf die Eignung als Elektrodenmaterial für LIBs zu testen, ist die Zyklisierung. Dabei wird das Material über mehrere Zyklen hinweg kontrolliert ge- und entladen. Auf diese Weise können Informationen über die Kapazität und die Zyklenstabilität eines Materials erhalten werden. Eine häufige Art der Zyklisierung ist der *constant current constant voltage* (CCCV) Modus. Hierbei wird die Zelle zunächst mit einem über die C-Rate definierten Strom geladen, bis eine bestimmte Grenzspannung erreicht ist (CC-Schritt). Für den Ladeschritt liegt diese bei $0,02 \text{ V}$ gegen Li/Li^+ und für den Entladeschritt bei 2 V gegen Li/Li^+ . Die entsprechende Spannung wird dann gehalten, bis der Strom auf einen Minimalwert (C/40) absinkt (CV-Schritt). Anschließend beginnt der nächste CC-Schritt. Die

4 Auswertung und Diskussion

C-Rate einer Zyklierung gibt an, wie schnell eine Zelle ge-, beziehungsweise entladen wird. Dabei entspricht 1 C der vollständigen Ladung oder Entladung der LIB-Zelle innerhalb einer Stunde. Bei einer C-Rate von 2 C wird die Lade-, Entladezeit auf 30 min verkürzt und verlängert sich bei einer Rate von C/2 auf zwei Stunden.

Der erste Schritt einer Zyklierung besteht aus der Formierung der Zelle. Dies ist notwendig, um die Ausbildung einer stabilen SEI-Schicht zu gewährleisten. Die Formierung wurde über zwei Zyklen mit einer C-Rate von C/20 ausschließlich im CC-Modus durchgeführt. Anschließend wurde die Zelle in dem angegebenen Bereich mit einer Rate von 1 C ge- und entladen.

Abb. 57 zeigt die Ergebnisse von CCCV-Tests von nicht modifiziertem und kupferdekoriertem MCMB im Vergleich. Es ist ersichtlich, dass die Kapazität des nicht modifizierten MCMBs über den Zyklierungsverlauf stetig abnimmt. Die Kapazität des kupferdekorierten Materials hingegen zeigt nur zu Beginn der Zyklierung einen Kapazitätsverlust von $276 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ auf $262 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ im 40ten Zyklus und läuft anschließend unter geringerem Verlust der Kapazität auf $260 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ zyklusstabil bis zum 150ten Zyklus weiter. Dabei kann der Kapazitätsverlust von $14 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ in den ersten Zyklen dem irreversiblen Li-Verlust bei der Bildung der SEI zugeordnet werden. Im Vergleich zeigt der Verlauf der Kapazität gegen die Zyklenzahl beim nicht modifizierten MCMB einen durchgängigen Verlust von $233 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ auf nur noch $186 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ im 150ten Zyklus. Das Aufbringen von Kupferdekorationen auf die Oberfläche des MCMB führt somit zu einer Erhöhung der Entladekapazitäten des Materials sowie zu einem stabileren Zyklierungsverhalten. Für Anwendungszwecke könnten die beschriebenen Effekte allerdings noch zu gering ausfallen.

4 Auswertung und Diskussion

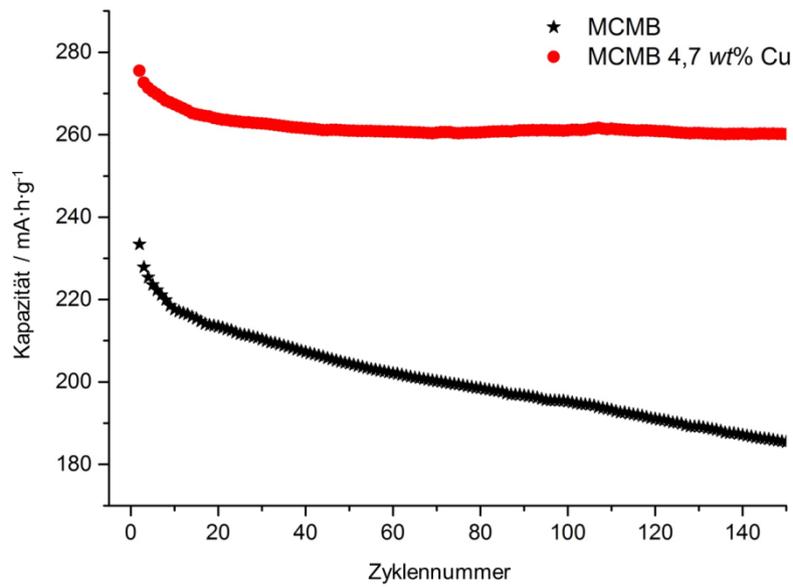


Abb. 57: Vergleich der CCCV-Tests von nicht modifiziertem und kupferdekoriertem MCMB.

Ein Vergleich der Ergebnisse der CCCV-Tests von modifiziertem und nicht modifiziertem MCMB und denen von modifizierten und nicht modifizierten *flake* Graphitpartikeln (Abb. 58) zeigt deutliche Unterschiede im Kapazitätsgewinn durch die Modifizierung des jeweiligen Materials. Die ermittelten Werte sind in Tab. 10 zusammengefasst.

Tab. 10: Unterschiede der Entladekapazitäten im jeweils 1ten Zyklus von nicht modifizierten und kupferdekorierten Graphiten.

Material	MCMB	<i>flake</i> Graphit
$C_{\text{kupferdekoriert}} / \text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$	276	311
$C_{\text{nicht modifiziert}} / \text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$	233	225
$\Delta C / \text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$	43	86

4 Auswertung und Diskussion

Eine Ursache für die Unterschiede kann dadurch gegeben sein, dass die Kointerkalation bei *flake* Graphit einen deutlich größeren Einfluss zeigt als bei *bead* Graphit. Somit wäre auch der Einfluss der Reduzierung der Kointerkalation durch eine Aufbringung von Kupferpartikeln bei der Verwendung von *flake* Graphit ausgeprägter. Weiterhin könnten aber auch Unterschiede in der Durchführung der CCCV-Tests zu Unterschieden im Ergebnis geführt haben. So wurden die CCCV-Tests mit dem *flake* Graphit am MEET Münster Electrochemical Energy Technology der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster durchgeführt. Für die Tests wurden hier Kompositelektroden aus 90 wt% Aktivmaterial, 5 wt% Ruß als Leitzusatz und 5 wt% Na-CMC als Binder gelöst in dest. H₂O verwendet und mit einem Potentiostaten des Typs Maccor 4300 zyklisiert.

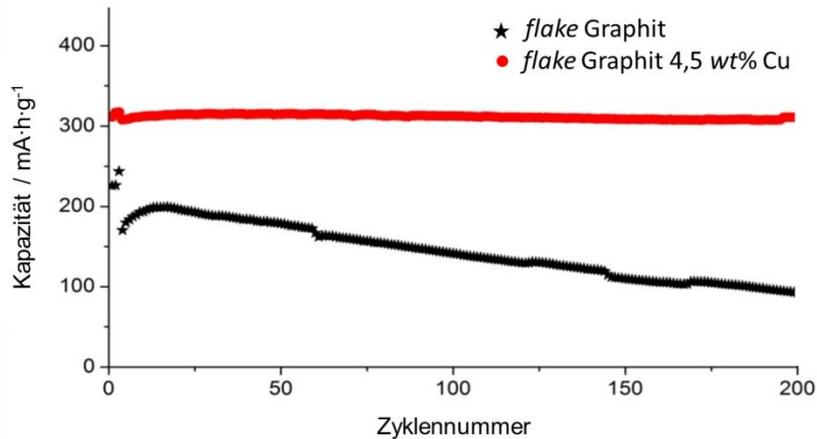


Abb. 58: Vergleich der CCCV-Tests von nicht modifiziertem und kupferdekoriertem *flake* Graphit.

Über die Zyklisierung hinweg zeigt der nicht modifizierte *flake* Graphit einen starken Abfall der Kapazität von 225 mA·h·g⁻¹ auf nur noch 93 mA·h·g⁻¹ an. Hingegen verbleibt die Kapazität des kupferdekorierten Graphits bei 311 mA·h·g⁻¹ über den vollständigen Verlauf der Zyklisierung, bis hin zum 200ten Zyklus konstant [123]. Im Vergleich zum nicht modifizierten Material konnte somit eine deutliche Verbesserung der Zyklenstabilität sowie der Kapazität erzielt werden.

4 Auswertung und Diskussion

Das Balkendiagramm in Abb. 59 zeigt einen graphischen Vergleich der theoretischen Kapazität zu den maximal erreichten realen Kapazitäten von kupferdekoriertem und nicht modifiziertem MCMB.

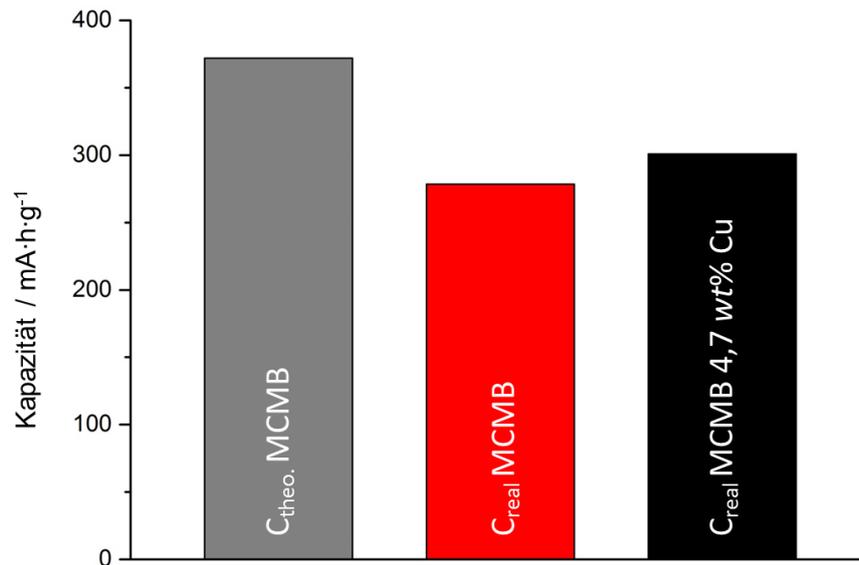


Abb. 59: Vergleich der theoretischen Kapazität von MCMB mit den maximal erreichten, realen Kapazitäten von nicht modifiziertem MCMB und MCMB mit 4,7 wt% Cu auf der Oberfläche. Betrachtet wurden jeweils die Entladekapazitäten aus dem 2ten Zyklus der Formierung mit einer C-Rate von C/20.

Aus dem Diagramm ist ersichtlich, dass die betrachteten Anodenmaterialien die theoretische Kapazität von 372 mA·h·g⁻¹ nicht erreichen. Hierfür kann es verschiedene Ursachen geben. Es kann an dem eingesetzten Material liegen, an Verunreinigungen in der Zelle (zumeist Reste an H₂O), oder an den Einstellungen bei den Zyklisierungen im Labormaßstab. Allerdings liegt die erreichte reale Kapazität für das kupferdekorierete MCMB über dem erhaltenen Wert für das nicht modifizierte MCMB. In Tab. 11 sind die Werte der gemessenen maximalen Kapazitäten zusammengefasst.

4 Auswertung und Diskussion

Tab. 11: Maximale Entladekapazitäten von unbehandeltem und kupferdekoriertem MCMB entnommen aus dem 2ten Zyklus der Formierung mit einer C-Rate von C/20.

MCMB_{theo.}	MCMB_{real}	MCMB 4,7 wt% Cu
Kapazität / mA·h·g⁻¹		
372,0	278,5	300,8

Es ist denkbar, dass eine Erhöhung der Kapazitäten der dekorierten Materialien mit einer verminderten Kointerkalation an solvatisierten Li-Ionen zusammenhängt. Der Vorgang der Kointerkalation ist in 2.3 „Modifikationen des Kohlenstoffes“ beschrieben. Der positive Effekt von Kupferabscheidungen auf die Kointerkalation wurde von GUO *et al.* anhand eines Cyclovoltammogramms (CV) beschrieben.

Um ein CV aufzunehmen wird, wie in Abb. 60 schematisch dargestellt, ein Potential E_1 an das System angelegt, welches dann mit der Vorschubgeschwindigkeit v hin zu einem Potential E_2 geändert wird. Bei Erreichen des Potentials E_2 findet der zuvor beschriebene Schritt in umgekehrter Richtung hin zu E_1 statt. Durch das Aufnehmen mehrerer solcher Zyklen können Informationen über die Ausbildung von Filmen, wie der SEI, erhalten werden [125].

4 Auswertung und Diskussion

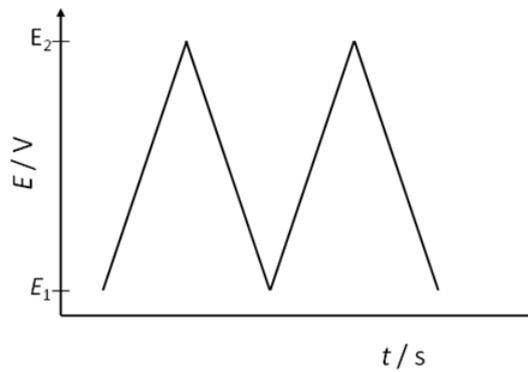


Abb. 60: Schematische Darstellung des Ablaufs der Aufnahme eines Cyclovoltammogramms. Mit E_1 dem Startpotential und E_2 dem Endpotential.

Wird in einer ungerührten Lösung, in der ausschließlich die reduzierte Form eines Ions R vorliegt, das Potential erhöht, wird ein anodisches Signal der Reaktion:



entsprechend erhalten. Wird das Potential, wie zuvor beschrieben, wieder erniedrigt, erscheint ein kathodisches Signal, das der Reduktion des Ions O entspricht [126]. Dieser Vorgang ist für einen reversiblen Prozess in Abb. 61 schematisch dargestellt.

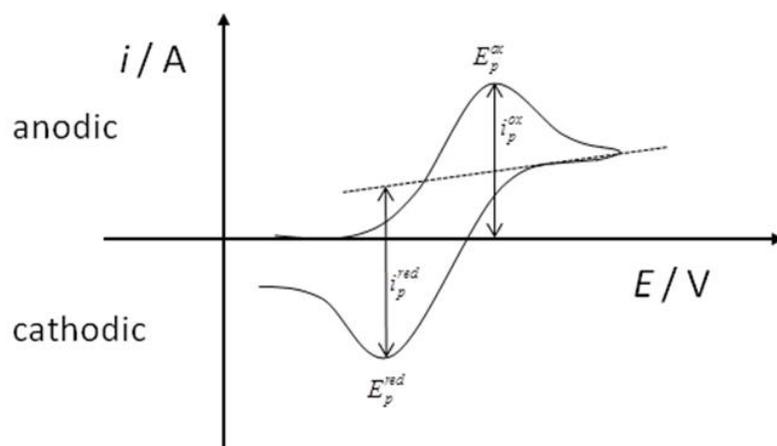


Abb. 61: Schematische Darstellung einer Strom-Spannung-Kurve eines reversiblen Redoxsystems in ungerührter Lösung. Nach [126]

4 Auswertung und Diskussion

Nach GUO *et al.* soll für Graphit in einem Potentialbereich von 0,3 V bis 0,6 V gegen Li/Li^+ ein kathodisches Signal auftreten, welches der Kointerkalation von solvatisierten Li-Ionen zugeordnet werden kann. Des Weiteren sei ein Signal im Potentialbereich von 0,9 V bis 1,3 V gegen Li/Li^+ der Bildung der SEI zuzuordnen [44,86].

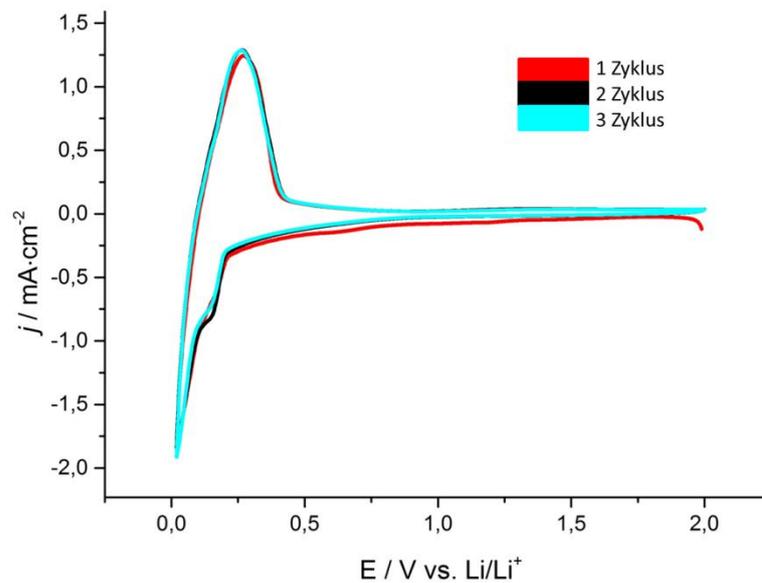


Abb. 62: Cyclovoltammogramm der ersten drei Zyklen von nicht modifiziertem MCMB in einem Potentialbereich von 0,0 V bis 2,0 V gegen Li/Li^+ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,2 V/s.

Im CV von nicht modifiziertem MCMB in Abb. 62 ist im angegebenen Bereich der Kointerkalation von 0,3 V bis 0,6 V kein Signal vorhanden. Dies ist einhergehend mit der These, dass die Kointerkalation bei voluminösen Graphitpartikeln, wie MCMB, nicht oder nur im geringen Maße auftritt. Jedoch ist im Bereich von 0,9 V bis 1,3 V gegen Li/Li^+ ein Signal zu erkennen, das auf die Bildung einer SEI hinweist. Ein Vergleich dieses Bereichs der Messung mit demselben Bereich eines CVs von kupferdekoriertem MCMB (4,7 wt%) ist in Abb. 63 dargestellt.

4 Auswertung und Diskussion

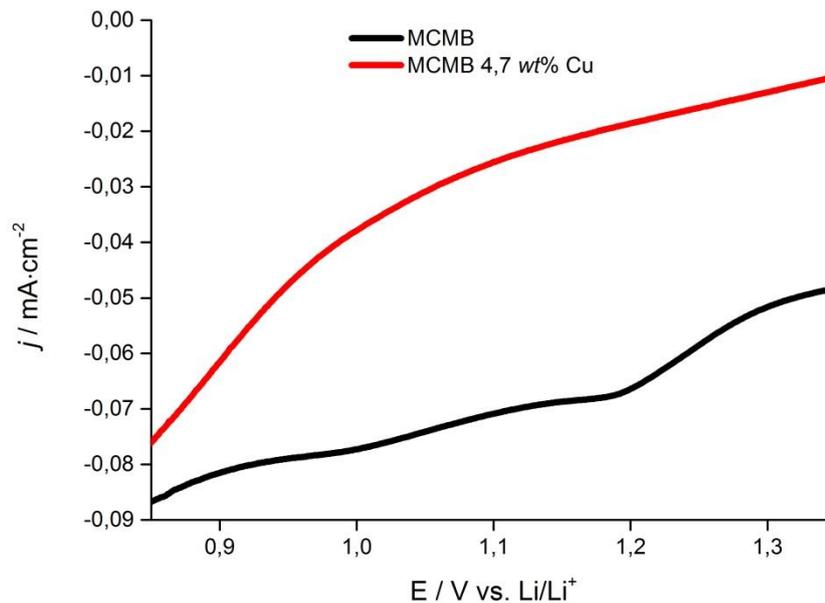


Abb. 63: Vergrößerung des Spannungsbereichs zwischen 0,85 V und 1,35 V gegen Li/Li⁺ aus dem in Abb. 62 gezeigten Cyclovoltammogramm im Vergleich zu demselben Bereich eines mit 4,7 wt% kupferdekoriertem MCMB. Die flachere Stromantwort des modifizierten MCMB weist auf eine veränderte Bildung der SEI hin.

In dem CV der modifizierten Probe liegt kein Signal vor, das einer SEI-Bildung zugeordnet werden könnte. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass eine weniger ausgeprägte SEI vorliegt. Durch eine verringerte SEI-Bildung könnte der irreversible Verlust an Lithium gesenkt werden, was zu einer Erhöhung der Kapazität der Zelle führen kann. Da der Einfluss der SEI auf die Zyklenstabilität einer Zelle bisher nicht eindeutig geklärt werden konnte, kann hier nur angenommen werden, dass die Langlebigkeit einer Zelle durch eine wenig ausgeprägte SEI verkürzt wird.

In Abb. 64 sind CVs des jeweils ersten Zyklus von nicht modifiziertem und mit verschiedenen hohen Kupfergehalten dekoriertem MCMB zu sehen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Stromantwort des anodischen Signals im Potentialbereich zwischen 0,02 V und etwa 0,5 V, welcher der Lithiumeinlagerung zugeordnet werden kann, beim modifizierten MCMB deutlich erhöht vorliegt. Bei einem Kupferanteil von 4,7 wt% tritt dabei ein Maximum von etwa 3,8 mA·h·cm⁻² auf, was

4 Auswertung und Diskussion

gleichbedeutend damit ist, dass nach FARADAY bei diesem Kupferanteil auf der Graphitoberfläche die größte Menge an Lithium in den Graphit eingelagert wird:

$$Q = z \cdot n \cdot F \quad (28)$$

mit Q entsprechend der Ladung, z der Anzahl der übertragenen Elektronen je Formeleinheit, n der Stoffmenge (in diesem Fall an Li) und F der Faraday-Konstante.

Diese Beobachtung stimmt mit Werten von Kapazitätsmessungen überein, nach denen die höchste gemessene Kapazität bei einem Kupfermassenanteil von 4,7 wt% erhalten wurde.

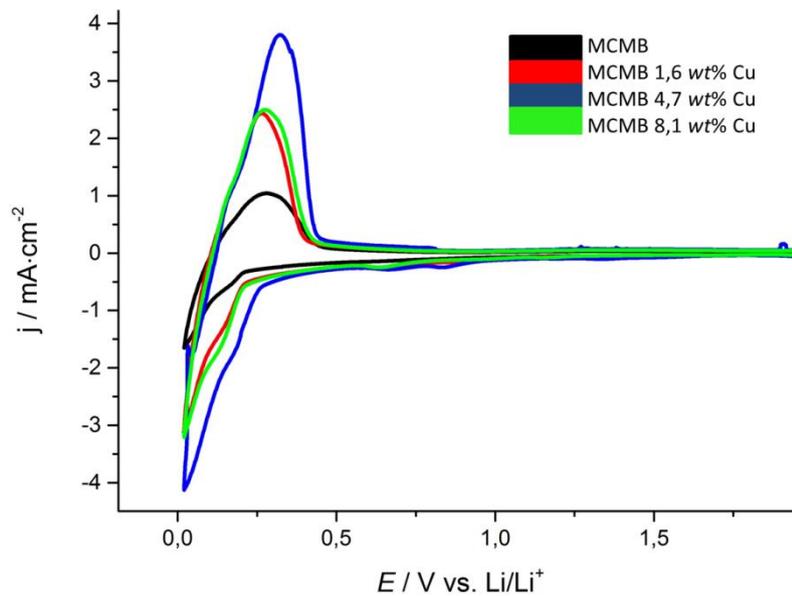


Abb. 64: Vergleich der Cyclovoltammogramme im jeweils ersten Zyklus von nicht modifiziertem MCMB sowie MCMB mit unterschiedlichen Massengehalten an Cu auf der Oberfläche in einem Potentialbereich von 0,0 V bis 2,0 V gegen Li/Li⁺ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,2 V/s.

4.2.5 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) können Aussagen über Widerstände in elektrochemischen Zellen gemacht werden. Da in der Impedanzspektroskopie eine Wechselspannung (\underline{U}) an die jeweilige Probe angelegt wird, fließt durch diese ein Wechselstrom (\underline{I}). Die Impedanz (\underline{Z}), auch als Wechselstromwiderstand bezeichnet, gibt dabei den funktionellen Zusammenhang zwischen Spannung und Strom wieder, so gilt Gleichung (29), welche analog zum Ohmschen Gesetz ist.

$$\underline{Z} = \underline{U} / \underline{I} \quad (29)$$

Die Impedanz ist eine komplexe Größe und ihre Werte können in einen Real- (Z') und einen Imaginärteil (Z'') aufgeteilt werden. In einer typischen Auftragung der Ergebnisse einer Impedanzspektroskopie wird der Imaginärteil gegen den Realteil der Impedanz aufgetragen. Eine solche Auftragung wird als Nyquist-Plot bezeichnet. Im idealen Fall können über die Schnittpunkte der Abszisse im Nyquist-Plot Informationen über die Größen der enthaltenen ohmschen Widerstände in einem Material und aus der Höhe der erhaltenen Kreisbögen Informationen über Kapazitäten beziehungsweise Induktivitäten erhalten werden. Impedanzspektren von elektrochemischen Zellen können jedoch nicht als ideal angesehen werden, da die Grenzflächen zwischen den einzelnen Partikeln des Aktivmaterials, zum Binder und zum Stromsammler, nicht eben vorliegen und sich somit unterschiedliche Widerstände an den Grenzflächen einstellen können. Des Weiteren liegen die Aktivmaterialien und elektrochemisch inaktive Binderanteile inhomogen in der LIB-Zelle verteilt vor, wodurch die Impedanz weiterhin beeinflusst wird. Somit ergeben sich für jeden Strompfad unterschiedliche elektrische Eigenschaften. Aus diesen Gründen ist es durchaus üblich, eine rein graphisch vergleichende Auswertung von Impedanzspektren an Materialien mit nicht idealen Eigenschaften durchzuführen [127].

4 Auswertung und Diskussion

In Abb. 65 sind Nyquist-Plots von Impedanzspektren an Zellen mit kupferdekoriertem MCMB im 50ten, 100ten, 150ten und 200ten Zyklus gezeigt, aus denen Informationen über den Widerstand im Alterungsverlauf der LIB-Zelle erhalten werden können.

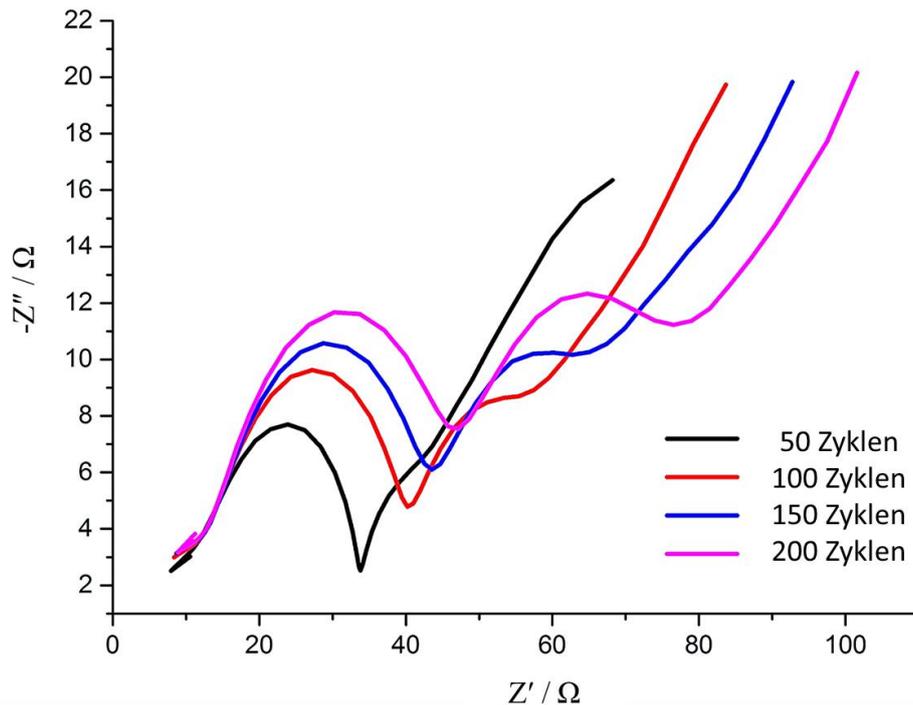


Abb. 65: Impedanzspektren von kupferdekoriertem MCMB über den Alterungsprozess der Zelle hinweg.

Anhand der größer werdenden Kreisbögen kann ermittelt werden, dass es im Verlauf der Zyklisierung zu einer Erhöhung der Widerstände kommt. Dies ist ein typischer Verlauf bei Alterungsreihen in der EIS an LIB-Zellen [128]. Die absoluten Werte sind auf Grund des nicht idealen Verhaltens der getesteten Kompositelektroden zu vernachlässigen. Üblicherweise wird der erste Kreisbogen im Nyquist-Plot, der Hochfrequenz-Kreisbogen, den Widerständen der SEI und der Grenzfläche zum Elektrolyten zugeordnet [129,130]. Nach GABERSCEK *et al.* kann dieser Kreisbogen hingegen auch dem Widerstand an der Grenzfläche zwischen Aktivmaterial und Stromsammler zugeordnet werden. Dieser Widerstand würde dann auch mit der

4 Auswertung und Diskussion

Kontaktierung des Aktivmaterials auf dem Stromsammler in Verbindung stehen. Der Kreisbogen im niederfrequenten Bereich wird im Allgemeinen den Widerständen beim Ladungstransport im Innern einer Zelle zugeschrieben. Hierzu können auch die Grenzflächen und die Kontaktierungen zwischen den einzelnen Partikeln des Aktivmaterials einen Beitrag leisten [131].

In Abb. 66 sind die Nyquist-Plots der Impedanzspektren an Zellen mit nicht modifiziertem MCMB im 50ten, 100ten, 150ten und 200ten Zyklus gezeigt.

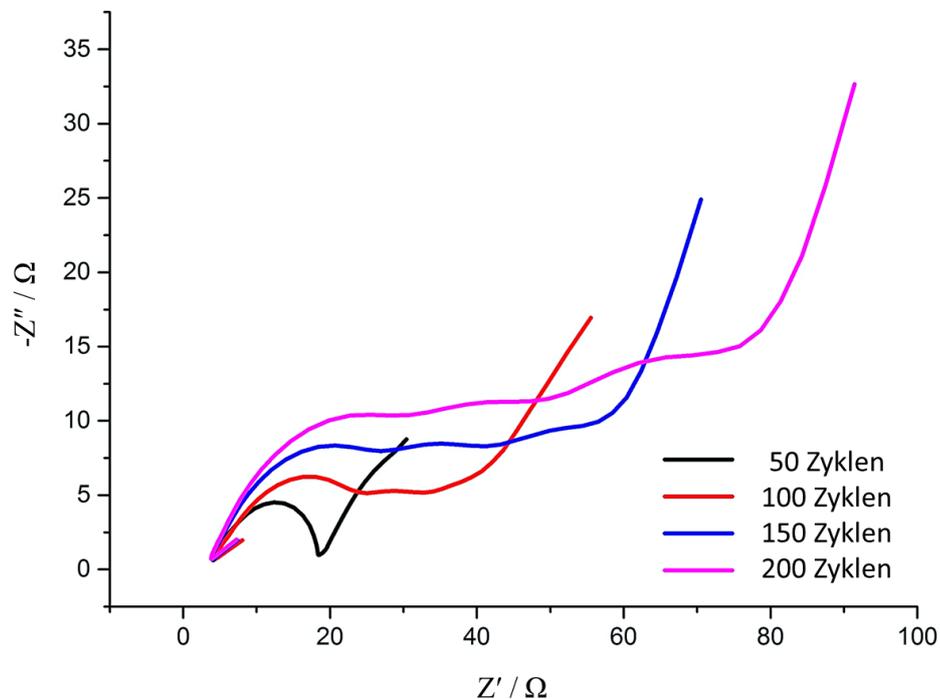


Abb. 66: Impedanzspektren von nicht modifiziertem MCMB über den Alterungsprozess der Zelle hinweg.

Im Vergleich zum Impedanzspektrum des kupferdekorierten MCMB zeichnet sich bei den Ergebnissen der Impedanzmessung an reinem MCMB ein anderes Bild ab. Ab der Messung im 100ten Zyklus wird ein zusätzlicher Kreisbogen im mittelfrequenten Bereich erhalten. Dabei gehen die Kreisbögen ineinander über. Das Auftreten eines zusätzlichen Kreisbogens könnte entweder mit der Ausbildung eines

neuen Widerstands oder der Erhöhung eines bereits vorhandenen Widerstandanteils im Kreisbogen des hochfrequenten Bereichs erklärt werden. Der hochfrequente Kreisbogen kann sowohl den Widerstand durch die SEI und die Grenzfläche zum Elektrolyten als auch den Kontaktwiderstand zum Stromsammler repräsentieren. Dass die Ausbildung eines dritten Kreisbogens in den Impedanzspektren des modifizierten Materials nicht zu beobachten ist, könnte möglicherweise mit einer verbesserten Kontaktierung bei der Alterung der LIB-Zelle, und somit einer Verringerung des Kontaktwiderstands, erklärt werden. Allerdings kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass durch die Aufbringung von Kupfernanopartikeln auf die Graphitoberfläche der Wert des Widerstands der SEI beeinflusst wird.

4.2.6 Elektrochemische Rastermikroskopie

Die Bestimmung der Oberflächenreaktivität von Zellen der modifizierten Anodenmaterialien wurde in Zusammenarbeit mit HEINZ BÜLTER aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. WITTSTOCK aus dem Institut für Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg mittels SECM (*scanning electrochemical microscopy*) durchgeführt. Die Zusammenarbeit fand im Rahmen des Projektes „Graduiertenkolleg Energiespeicher und Elektromobilität Niedersachsen“ (GEENI) statt.

Die SECM nutzt das Rastersondenprinzip zur Untersuchung der Reaktivität an Elektrodenoberflächen. Dabei wird eine Ultramikroelektrode (UME, Durchmesser kleiner als 30 μm) an die Oberfläche der zu untersuchenden Substanz herangeführt. Diese befindet sich dabei in einer Leitelektrolytlösung, welche zumeist der Elektrolytlösung in einer realen LIB-Zelle entspricht. In den Untersuchungen dieser Arbeit wurde $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ LiPF_6 gelöst in EC:DEC (3:7 *wt%*) verwendet. Zu der Lösung wird die oxidierte (O)- oder reduzierte (R)-Form eines quasi-reversiblen Redoxpaares, ein Redoxmediator, gegeben. In Frage hierfür kommen beispielsweise $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -haltige Lösungen oder auch organische Verbindungen wie das für die

4 Auswertung und Diskussion

Untersuchungen in dieser Arbeit verwendete 2,5-Di-*tert*-butyl-1,4-dimethoxybenzol (DBDMB, Abb. 67) [132,133].

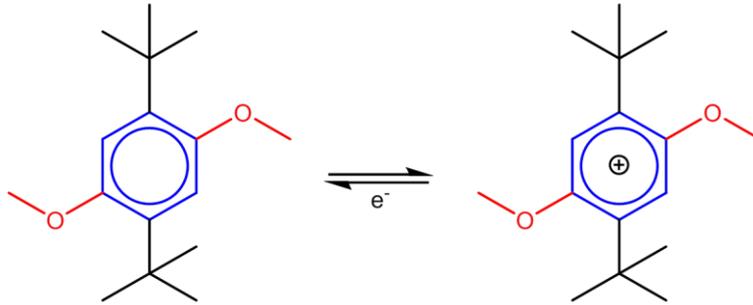
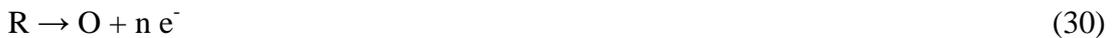


Abb. 67: Struktur des 2,5-Di-*tert*-butyl-1,4-dimethoxybenzol in reduzierter und oxidierter Form.

An die UME wird ein Potential E_T angelegt, wodurch es nach Gleichung (30) zu einer diffusionskontrollierten Umsetzung des Redoxmediators mit einem Übergang von n Elektronen kommt [134].



Dies hat zur Folge, dass sich nach Gleichung (31) ein stationärer Reaktionsstrom $i_{T,\infty}$ einstellen kann, wenn die UME quasi unendlich von der zu untersuchenden Oberfläche entfernt ist.

$$i_{T,\infty} = 4 \cdot n \cdot F \cdot c \cdot D \cdot a \quad (31)$$

mit F der Faraday-Konstante, c der Konzentration der oxidierten Form des Redoxmediators in der Lösung, D dem Diffusionskoeffizienten und a dem Radius der UME [135].

Wird die UME einer isolierenden, inerten Oberfläche zugeführt, wird dadurch die Diffusion von R zur UME verringert, was zu einem Absinken des Reaktionsstroms $i_{T,\infty}$ führt. Demgegenüber führt das Heranführen der UME an eine reaktive Oberfläche, an der R durch eine elektrochemische Reaktion regeneriert werden kann,

4 Auswertung und Diskussion

zu einer Erhöhung von $i_{T,\infty}$ [136]. Der Aufbau und das Funktionsprinzip der SECM sind in Abb. 68 dargestellt.

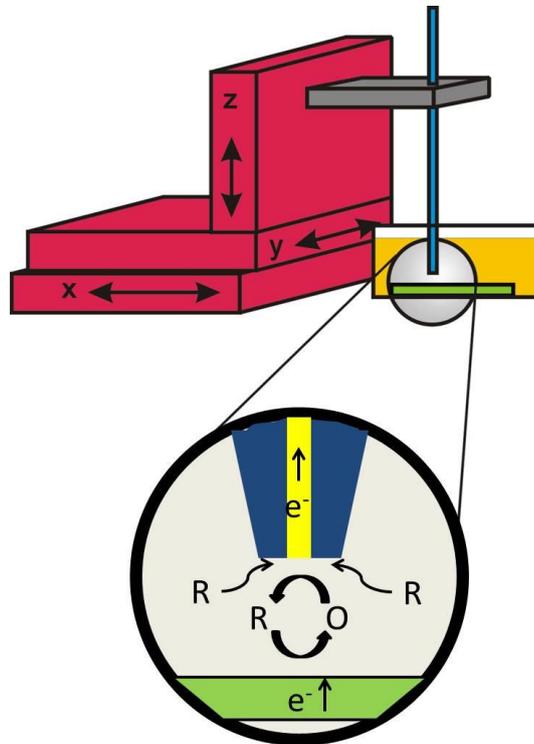


Abb. 68: Schematischer Aufbau des elektrochemischen Rastermikroskops und das Funktionsprinzip der Regeneration des Redoxmediators an der Ultramikroelektrode. R steht für die reduzierte Form, O für die oxidierte Form des eingesetzten Mediators.

Die Regeneration des Redoxmediators kann über drei unterschiedliche Reaktionen ablaufen:

- Durch eine Umsetzung des Redoxmediators an der Probe unter der Umkehrung der Reaktion nach Gleichung (30),
- durch eine katalysierte Reaktion, in der R zurückgebildet wird,
- durch eine mittels O herbeigeführte, lokale Oxidation des zu untersuchenden Materials [136].

4 Auswertung und Diskussion

In Abb. 69 sind REM-Aufnahmen der mittels SECM untersuchten Elektroden gezeigt. Zur Vermeidung großer Höhenunterschiede auf der Probe wurde anstelle des kugelförmigen MCMB ein *flake* Graphit gewählt. Auf dem Graphit sind die homogen verteilten Kupferabscheidungen (grüner Kasten) zu sehen. Des Weiteren ist der Binder (rote Kästen), welcher auf den Graphitpartikeln sowie dem Stromsammler vorliegt, zu erkennen.

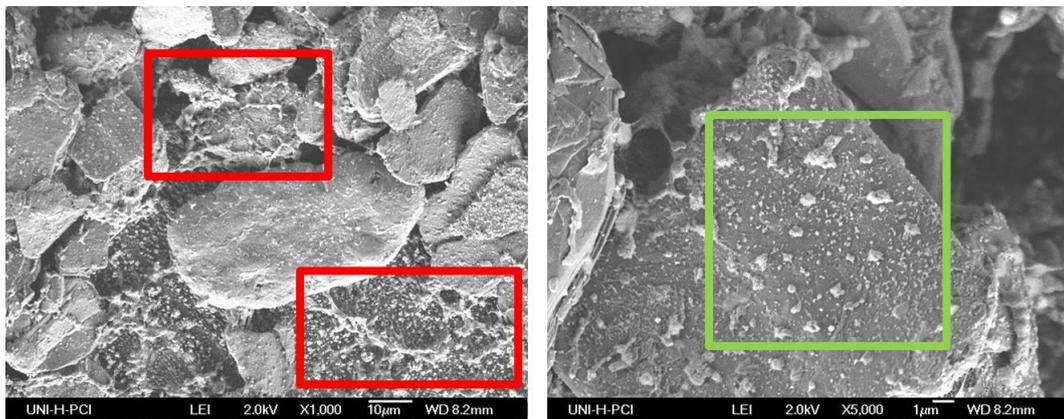


Abb. 69: REM-Aufnahmen von Elektroden mit kupferdekoriertem *flake* Graphit. In Rot sind Bereiche mit hohem Binderanteil dargestellt. Der grün markierte Bereich zeigt die aufgetragenen Kupferpartikel an.

In den SECM-Untersuchungen der Elektroden mit kupferdekoriertem Graphit konnte nach 1,5 h Messzeit ein hoch reaktiver Bereich auf der Probenoberfläche detektiert werden, welcher in dieser Größenordnung des Stroms für reine Graphitkompositelektroden nicht bekannt ist. Der Wert für $i_{T,\infty}$ von über 11 nA verringerte sich mit fortlaufender Messdauer und fiel nach 8,8 h auf etwa die Hälfte ab. In Abb. 70 ist dieser Befund graphisch dargestellt. Zu beachten ist die Veränderung der Skala für den Reaktionsstrom $i_{T,\infty}$.

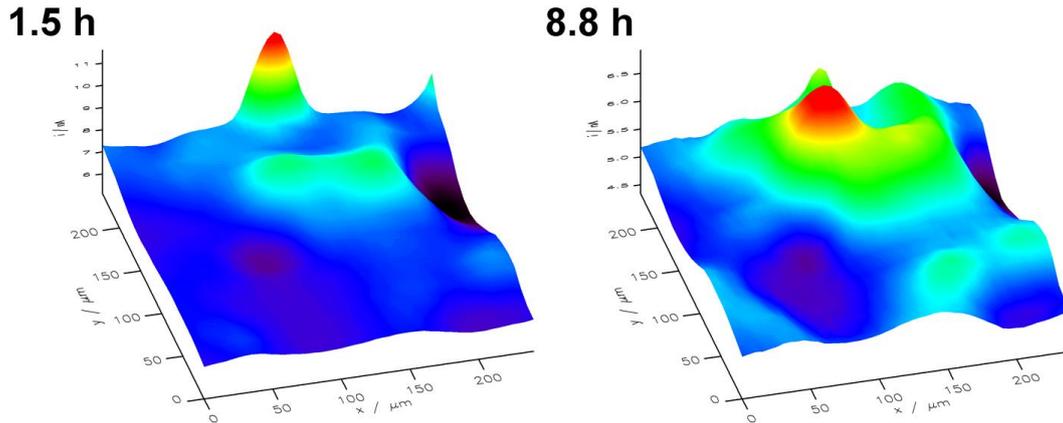


Abb. 70: Ergebnisse der SECM-Messungen an kupferdekoriertem *flake* Graphit. Zu beachten sind die Unterschiede in den Skalen des Reaktionsstroms $i_{T,\infty}$.

Die starke Abnahme des Reaktionsstroms deutet auf eine lokale Reaktivität auf der Probenoberfläche hin. Eine Kontraktion des Aktivmaterials kann als Erklärung ausgeschlossen werden, da $i_{T,\infty}$ des zweiten reaktiven Bereichs in direkter Nachbarschaft nicht abfällt. Es ist hingegen möglich, dass in dem hoch reaktiven Bereich eine Passivierung der Oberfläche stattgefunden hat. Dieses könnte durch das Aufwachsen einer SEI-ähnlichen Schicht erklärt werden, jedoch müsste dann ein Gesamtabfall des Reaktionsstroms über der Probe beobachtet werden. Des Weiteren besteht die Möglichkeit einer teilweisen Oxidation der aufgewachsenen Kupferpartikel auf der Graphitoberfläche. Der Abfall des Reaktionsstroms wäre mit der geringeren Leitfähigkeit des oberflächlich gebildeten Kupferoxids im Vergleich zum elementaren Kupfer konform. Gleichzeitig wäre ein Beweis für die katalytische Aktivität der aufgewachsenen Kupferpartikel erbracht. Der Redoxmediator würde in der Messung nicht vollständig oxidiert werden, da sonst ein Weitermessen nicht möglich wäre. Als Beleg für die Vermutung wurde eine Röntgenpulver-Untersuchung an einer *post mortem* LIB-Zelle mit kupferdekoriertem Anodengraphit durchgeführt. In dieser Analyse konnte allerdings kein Kupferoxid nachgewiesen werden. Es ist jedoch möglich, dass der in der Oxidation erhaltene Anteil an Kupferoxid unter der Nachweisgrenze (5 wt%) der Röntgenpulver-Untersuchung liegt. Der Bereich der SECM-Messung, der eine besonders niedrige Reaktivität aufweist, deutet das Vorhandensein von elektrochemisch inaktivem Binder an.

4.2.7 Ergebnisse der Haftfestigkeitsbestimmungen von kupferdekoriertem Graphit auf Kupferstromsammlern

Die Versuche zur Haftfestigkeit wurden in Zusammenarbeit mit CHRSTIANE SCHILCHER aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. KWADE vom Institut für Partikeltechnik der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt. Es wurde ein Messstand Zwick Z020 der Firma Zwick Roell verwendet. Dieser ist in Abb. 71 dargestellt.



Abb. 71: Messstand zur Haftfestigkeitsbestimmung am Institut für Partikeltechnik der Technischen Universität Braunschweig.

Zur Überprüfung der Haftfestigkeit von kupferdekoriertem MCMB gegenüber nicht modifizierten MCMB-Partikeln auf Kupferstromsammlern wurden die jeweiligen Elektroden mittels doppelseitigem Klebeband auf den in Abb. 72 gezeigten Halterungen befestigt. Zunächst wurde ein Druck von 600 kPa auf die Zellen

4 Auswertung und Diskussion

ausgeübt, um anschließend die Halterungen mit den Zellen in einer Zugphase 5 mm mit einer Zugrate von $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ auseinander zu ziehen. Dabei kann im Allgemeinen eine der folgenden Beobachtungen an der Elektrode gemacht werden:

- Das Aktivmaterial reißt von der Oberfläche des Stromsammlers ab, was bedeutet, dass ein Adhäsionsversagen an der Grenzfläche zwischen Aktivmaterial und Stromsammler vorliegt.
- Der Abriss findet innerhalb des Aktivmaterials statt, was bedeutet, dass ein Kohäsionsversagen innerhalb des Aktivmaterials vorliegt.
- Das Klebeband reißt ab, was bedeutet, dass die aufzubringende Kraft zur Trennung des Aktivmaterials vom Stromsammler größer ist als die Kraft, die benötigt wird um das Klebeband von der Halterung zu lösen.



Abb. 72: Halterung für die Haftfestigkeitsmessungen. Der Abriss zwischen nicht modifizierten MCMB und dem Kupferstromsammler fand immer an der Grenzfläche zwischen Aktivmaterial (rot) und Stromsammler (gelb) statt.

Aus Abb. 72 kann entnommen werden, dass bei der Durchführung der Haftungstests mit Elektroden aus nicht modifiziertem MCMB auf einem Kupferstromsammler der Abriss immer an der Grenzfläche zwischen Aktivmaterial und Stromsammler

4 Auswertung und Diskussion

erfolgte. Die geringe Haftung von Anodenmaterialien aus Graphit auf Kupferstromsammlern ist ein schon länger bekanntes Problem. Die Haftfestigkeit wies in diesem Test einen Wert von 1364 kPa auf.



Abb. 73: Ergebnis der Haftfestigkeitsmessung von kupferdekoriertem MCMB (7,6 wt%) auf einem Kupferstromsammler. Der Abriss fand in allen Versuchen am Klebeband (grün) statt.

In Abb. 73 ist das Ergebnis des Haftfestigkeitstests von kupferdekoriertem MCMB mit 7,6 wt% Kupferanteil auf der Oberfläche gezeigt. Der Abriss fand in allen Versuchen am Klebeband statt was bedeutet, dass die Haftfestigkeit des modifizierten MCMBs zum Stromsammler höher als die Haftkraft des Klebebands zur Elektrode war. Ein genauer Wert für die Haftfestigkeit des modifizierten MCMBs zum Kupferstromsammler konnte somit nicht angegeben werden. Er liegt jedoch oberhalb des gemessenen Wertes von 2632 kPa und ist damit deutlich höher als der Wert für nicht modifizierten MCMB. Auch bei kupferdekorierten MCMB-Partikeln mit einem Kupferanteil von 1,6 wt% beziehungsweise 4,7 wt% fand der Abriss in allen Versuchen am Klebeband statt. In der Tab. 12 wurden die in den Haftfestigkeitsmessungen erhaltenen Werte zusammengefasst. Dabei ist zu beachten, dass die Haftkraft, außer bei den Elektroden mit unbehandelten MCMB, nicht dem absoluten Wert entspricht, sondern dieser oberhalb des angegebenen Wertes liegt.

4 Auswertung und Diskussion

Tab. 12: Übersicht zur Haftfestigkeit von kupferdekoriertem und nicht modifiziertem MCMB auf einem Kupferstromsammler.

Cu-Anteil / wt%	Abriss	Haftfestigkeit / kPa
0,0	Grenzfläche Aktivmaterial / Stromsammler	1364
1,6	Klebeband / Halterung	≥ 2630
4,7	Klebeband / Halterung	≥ 2598
7,6	Klebeband / Halterung	≥ 2632

Eine erhöhte Haftfestigkeit zwischen Aktivmaterial und Stromsammler geht mit einer verbesserten Kontaktierung einher und konnte mittels der Haftfestigkeitsprüfung bestätigt werden. Auch aus den Messungen der Impedanz der kupferdekoriierten Partikel konnte auf eine Verbesserung der Kontaktierung zwischen Aktivmaterial und Stromsammler geschlossen werden.

Eine erhöhte Haftfestigkeit kann zu Vorteilen in der Verarbeitung von LIB-Zellen führen. Auch führt die bessere Kontaktierung des Aktivmaterials zum Stromsammler und der Partikel untereinander zu einer höheren Zyklusstabilität der Zellen, da die Ablösung des Aktivmaterials durch mechanischen Stress verringert wird. Es ist somit möglich, die Lebenszeit von LIB-Zellen zu verlängern.

5 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Anwendung von metalldekorierten Graphiten als Anodenmaterialien in Energiespeichern vorgestellt werden. Ein weiteres aktuelles Forschungsgebiet stellt die Entwicklung von neuartigen Katalysatoren zur Anwendung in der Chlor-Alkali-Elektrolyse dar. In den zuvor vorgestellten Untersuchungen mittels SECM konnte bereits gezeigt werden, dass nanometergroße Kupferabscheidungen auf der Graphitoberfläche zu einer erhöhten Redoxaktivität des Kompositmaterials führen. Es ist somit auch vorstellbar, dass metalldekorierte Kohlenstoffmaterialien Einsatz in einem katalytisch gesteuerten Prozess, wie der Chlor-Alkali-Elektrolyse, finden können.

Durch die stetig steigende Nachfrage nach Chlor werden Prozesse gesucht, die den Energiebedarf in der Chlor-Alkali-Elektrolyse verringern. Der größte Anteil an Chlorgas wird heute durch die Elektrolyse von NaCl-Lösungen im Membranverfahren gewonnen. Der Einsatz einer Sauerstoffverzehrkatode (SVK), auf Basis von homogen- und feinverteilten Silbernanopartikeln auf einem geeigneten Trägermaterial wie CNTs, könnte es ermöglichen, etwa 30 % an elektrischer Energie gegenüber den klassischen Elektrolyseverfahren einzusparen. Weitere Details zur Nutzung von SVKs in der Chlor-Alkali-Elektrolyse sind der Literatur zu entnehmen [137].

Die im Verlauf dieser Arbeit synthetisierten und gezeigten silberdekorierten CNTs und N-CNTs wurden bereits von ANDREAS KÖPPEN aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. TUREK von der Technischen Universität Clausthal auf die Eignung als SVKs in der Chlor-Alkali-Elektrolyse untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass eine Nutzung der Kompositmaterialien möglich ist, jedoch weiterer Optimierungsbedarf besteht. Die hier vorgestellte, vereinfachte Syntheseführung könnte trotz allem dazu beitragen, dass SVKs auf Silberbasis für industrielle Anwendung interessanter werden.

5 Ausblick

Für die Anwendung der metalldekorierten Graphitpartikel in LIBs könnte es von Interesse sein, elektrochemische Vollzellentests gegen reale Kathodenmaterialien, wie LMO, durchzuführen. Die elektrochemische Untersuchung von silberdekorierten CNTs könnte interessante Ergebnisse liefern, die Rückschlüsse auf eine neue Art von Anodenmaterialien zulassen könnten. Weitere Halbzellentests an kupferdekoriertem MCMB an der Universität Münster wären von Interesse, um eine verbesserte Vergleichbarkeit von modifiziertem *flake* und *bead* Graphit zu erhalten.

Letztlich könnte die Anwendung der in dieser Arbeit präsentierten Synthesemethode auch für eine Beschichtung von Kathodenmaterialien von Interesse sein, um eventuell verbesserte elektrochemische Eigenschaften bei diesen zu erreichen. Erste Versuche hierzu wurden in einer Bachelor-Arbeit von JANA MEISER im Arbeitskreis von Prof. Dr. BINNEWIES durchgeführt.

6 Zusammenfassung

Derzeit wird Graphit standardmäßig als Anodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt. Es ist bekannt, dass eine Beschichtung der Graphitoberfläche mit Kupferpartikeln zu verbesserten elektrochemischen Eigenschaften der Anodenmaterialien führt. In der vorliegenden Arbeit wurde eine neue Syntheseroute zur Aufbringung von Metalldekorationen auf Kohlenstoffoberflächen vorgestellt, welche auf der thermischen Zersetzung von Metallcarboxylaten beruht. Dieser neuartige Syntheseweg verzichtet auf die Nutzung teurer oder toxischer Chemikalien und kann somit eine interessante Alternative für bisher verwendete Prozesse darstellen.

Zunächst wurde die thermische Zersetzung der Metallcarboxylate untersucht. Hierzu wurden thermogravimetrische, infrarotspektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen durchgeführt. Aus den thermogravimetrischen Untersuchungen konnten die für die Modifizierung der Anodenmaterialien benötigten Zersetzungstemperaturen erhalten werden.

Die metalldekorierten Anodenmaterialien wurden chemisch und elektrochemisch charakterisiert. Über rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen mit zugehöriger ortsaufgelöster energiedispersiver Röntgenspektroskopie konnten die Dekorationen auf den Graphitoberflächen graphisch dargestellt und als Abscheidungen elementarer Metalle identifiziert werden. Durch Röntgendiffraktogramme der erhaltenen Anodenmaterialien konnte diese Aussage gestützt werden. In den Versuchen zu dieser Arbeit war es möglich, Kupfer, Silber, Nickel und Gold in Form von Nanopartikeln mit Durchmessern von 15 nm bis 480 nm und Bismutpartikel mit Durchmessern von 0,5 μm bis 1,8 μm auf der Oberfläche von Graphiten abzuscheiden. Dabei konnten Massenanteile zwischen 0,6 wt% und 32,9 wt% erzielt werden.

Der Fokus der elektrochemischen Messungen wurde auf kupferdekorierte Graphitpartikel gelegt, da ein positiver Effekt bei gleichzeitiger Verwendung von

6 Zusammenfassung

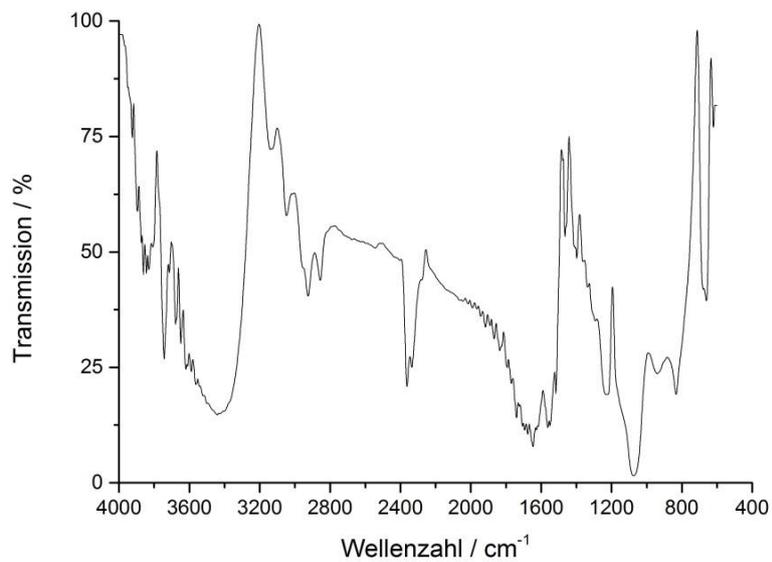
Kupferfolie als Stromsammler erhofft wurde. Anhand von Cyclovoltammogrammen konnten Interkalationsprozesse untersucht werden. Weiterhin waren Unterschiede in der Bildung der *solid electrolyte interface* bei modifiziertem und nicht modifiziertem Graphit ermittelbar. Es konnte gezeigt werden, dass bei einem Massenanteil von 4,7 wt% Kupfer der Anteil des interkalierten Lithiums im Graphit am höchsten ist. Besonderes Interesse galt der Untersuchung einer möglichen Verringerung der Kointerkalation von solvatisierten Lithiumionen in das Graphitgitter durch die aufgetragenen Kupferdekorationen. Eine Verringerung konnte bei *bead* Graphit (MCMB) jedoch nicht nachgewiesen werden. In *constant current constant voltage*-Tests konnte eine Erhöhung der Kapazität und der Zyklenstabilität durch die Verwendung von kupferdekoriertem MCMB als Anodenmaterial gezeigt werden. Im Vergleich zu Untersuchungen an *flake* Graphit tritt die Erhöhung der Kapazität jedoch weniger stark ausgeprägt auf.

Aus den Ergebnissen der elektrochemischen Impedanzspektroskopie ist es möglich, auf eine verbesserte Haftung der kupferdekorierten MCMB-Partikel auf dem Stromsammler zu schließen. Dabei wurde der Hochfrequenz-Kreisbogen im Nyquist-Plot von modifiziertem und nicht modifiziertem MCMB betrachtet. Messungen der Haftfestigkeit, wie in Abschnitt 4.2.7 beschrieben, bestärken diese These und können eine deutliche Verbesserung der Haftung auf dem Stromsammler und der Partikel untereinander belegen.

Weiterhin konnte mittels elektrochemischer Rastermikroskopie die katalytische Aktivität der Kupferdekorationen auf dem Graphit nachgewiesen werden. Damit können die in dieser Arbeit untersuchten Kompositmaterialien auch außerhalb der Verwendung in Lithium-Ionen-Batterien von Interesse sein. Wie im Ausblick vermerkt, ist eine Nutzung als Sauerstoffverzehrkatode in der Chlor-Alkali-Elektrolyse denkbar.

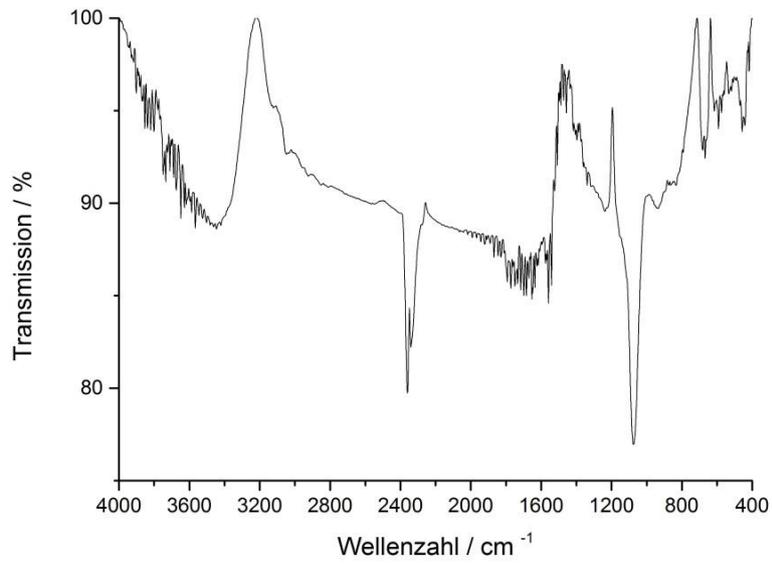
7 Anhang

Anhang zu Abschnitt 4.1.7 „Infrarotspektroskopie und Massenspektrometrie an Zersetzungsprodukten der Metallcarboxylate in der Gasphase“

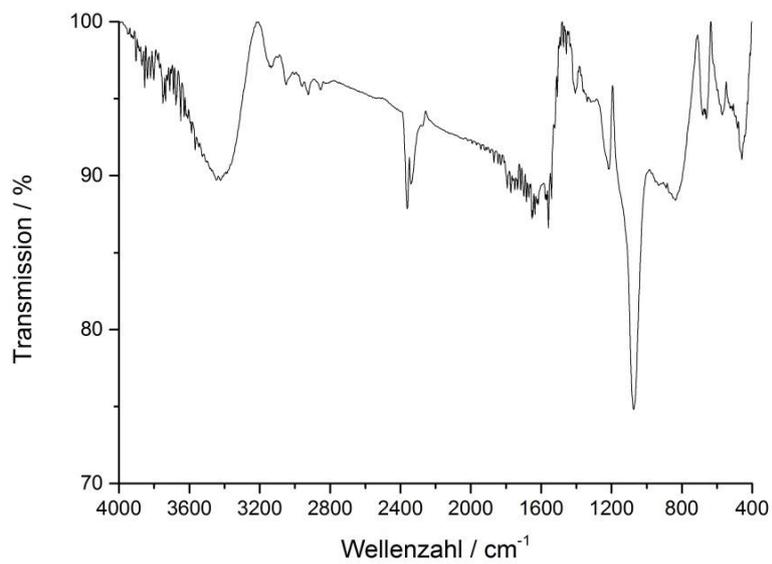


Anhang Abb. 1: Infrarotspektrum der gasförmigen Produkte der thermischen Zersetzung von Kupferacetat.

7 Anhang

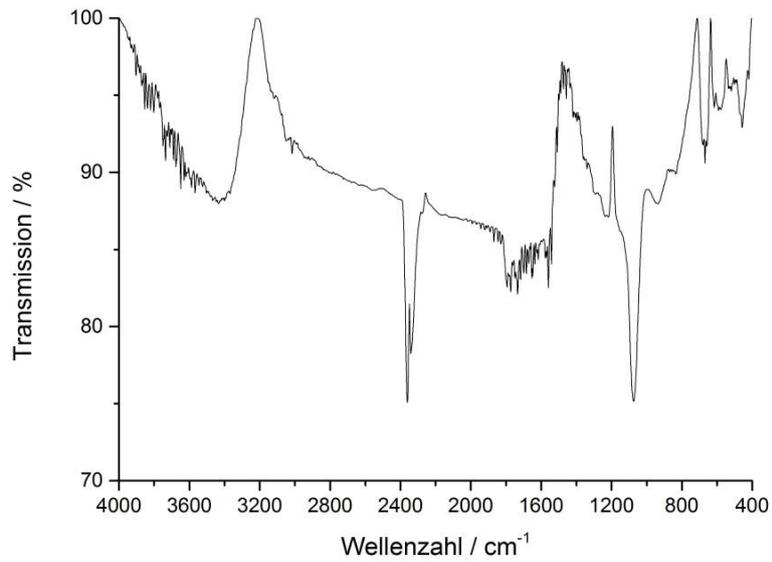


Anhang Abb. 2: Infrarotspektrum der gasförmigen Produkte der thermischen Zersetzung von Bismutacetat.

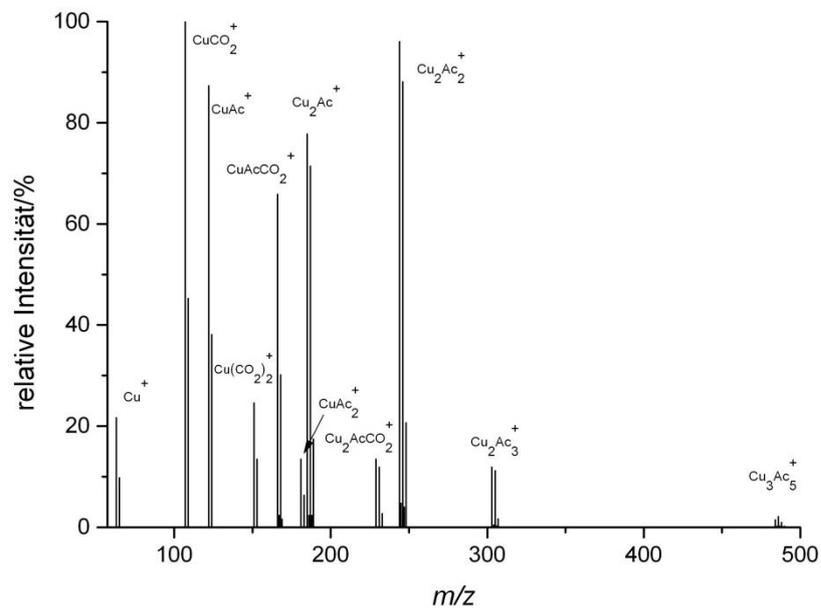


Anhang Abb. 3: Infrarotspektrum der gasförmigen Produkte der thermischen Zersetzung von Silberacetat.

7 Anhang

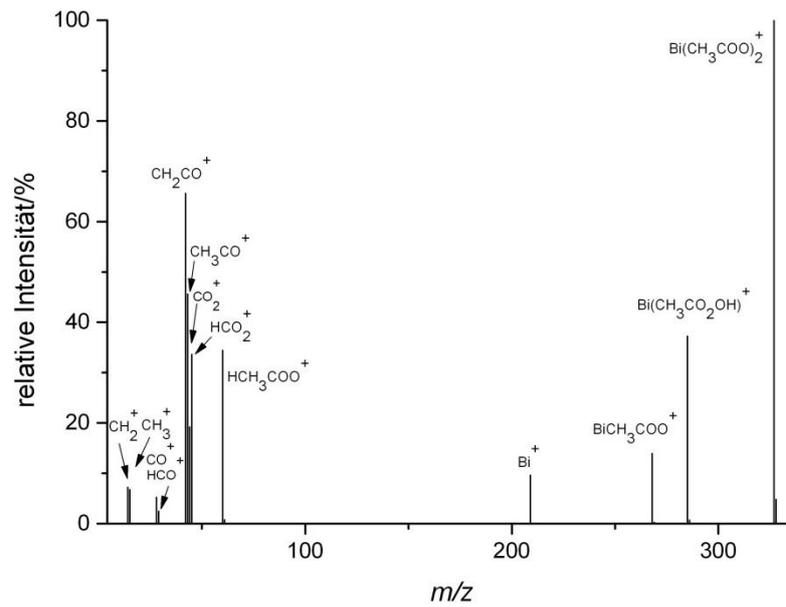


Anhang Abb. 4: Infrarotspektrum der gasförmigen Produkte der thermischen Zersetzung von Nickelacetat.



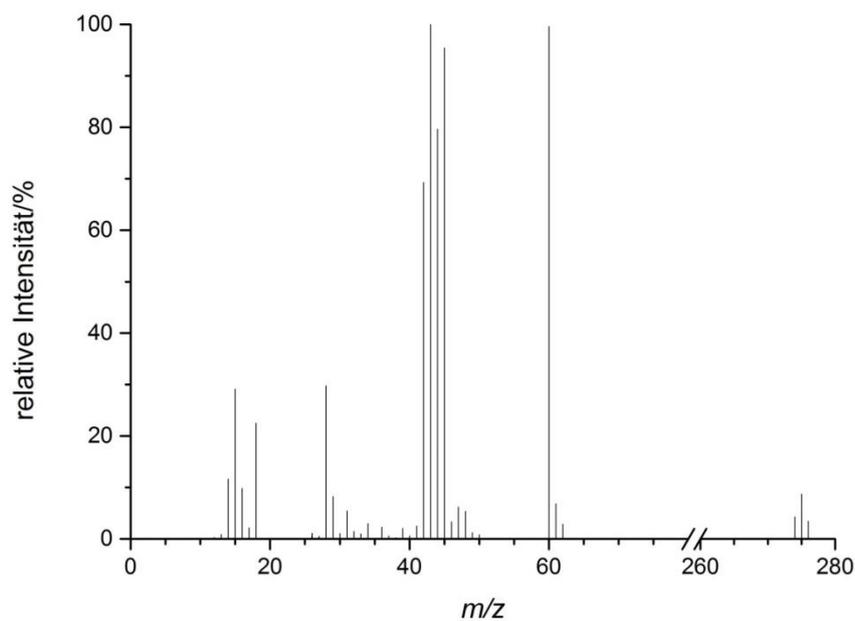
Anhang Abb. 5: Massenspektrum von Kupfer(II)-Acetat bei 175°C unter vermindertem Druck. Die relative Intensität / % ist in Klammern angegeben: Cu^+ (14,7), CuCO_2^+ (68,0), CuAc^+ (58,7), $\text{Cu}(\text{CO}_2)_2^+$ (17,8), CuAcCO_2^+ (46,8), CuAc_2^+ (9,3). Cu_2Ac^+ (80,3), $\text{Cu}_2\text{AcCO}_2^+$ (13,2), Cu_2Ac_2^+ (100), Cu_2Ac_3^+ (11,9), Cu_3Ac_5^+ (2,4).

7 Anhang

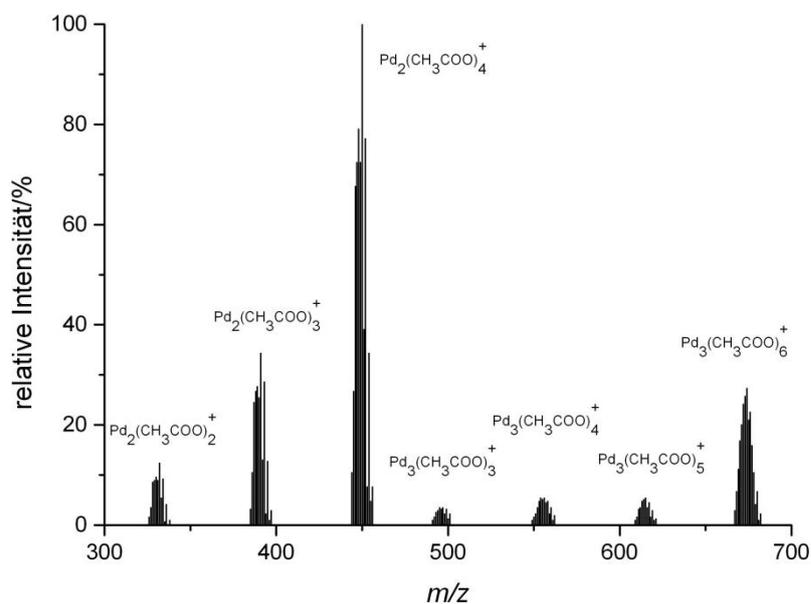


Anhang Abb. 6: Massenspektrum von Bismutacetat bei 180°C unter vermindertem Druck. Die relative Intensität / % ist in Klammern angegeben: CH_2^+ (6,9), CH_3^+ (6,4), CO^+ (5,0), HCO^+ (2,4), CH_2CO^+ (62,6), CH_3CO^+ (43,5), CO_2^+ (18,3), HCO_2^+ (32,1), HCH_3COO^+ (33,6), Bi^+ (9,2), $\text{BiCH}_3\text{COO}^+$ (13,5), $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{OH})^+$ (36,2), $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_2^+$ (100).

7 Anhang

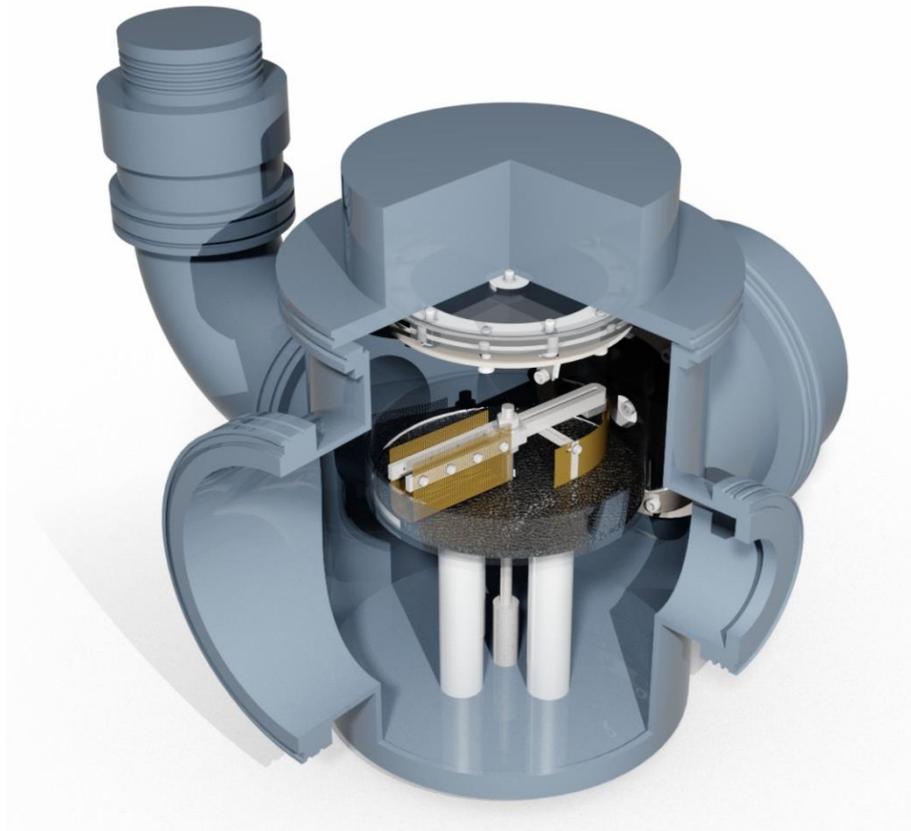


Anhang Abb. 7: Massenspektrum von Silberacetat bei 108 °C unter vermindertem Druck. Die relative Intensität / % ist in Klammern angegeben: $\text{CH}_2^+(11,6)$, $\text{CH}_3^+(29,1)$, $\text{CO}^+(29,8)$, $\text{HCO}^+(8,3)$, $\text{CH}_2\text{CO}^+(69,3)$, $\text{CH}_3\text{CO}^+(100)$, $\text{CO}_2^+(79,7)$, $\text{HCO}_2^+(95,4)$, $\text{HCH}_3\text{COO}^+(99,6)$, $\text{Ag}_2\text{CH}_3\text{COO}^+(8,7)$.



Anhang Abb. 8: Massenspektrum von Palladiumacetat bei 120 °C unter vermindertem Druck. Die relative Intensität / % ist in Klammern angegeben: $\text{Pd}_2\text{Ac}_2^+(12,3)$, $\text{Pd}_2\text{Ac}_3^+(35,3)$, $\text{Pd}_2\text{Ac}_4^+(100)$, $\text{Pd}_3\text{Ac}_3^+(4,5)$, $\text{Pd}_3\text{Ac}_4^+(14,7)$, $\text{Pd}_3\text{Ac}_5^+(6,5)$, $\text{Pd}_3\text{Ac}_6^+(36,5)$.

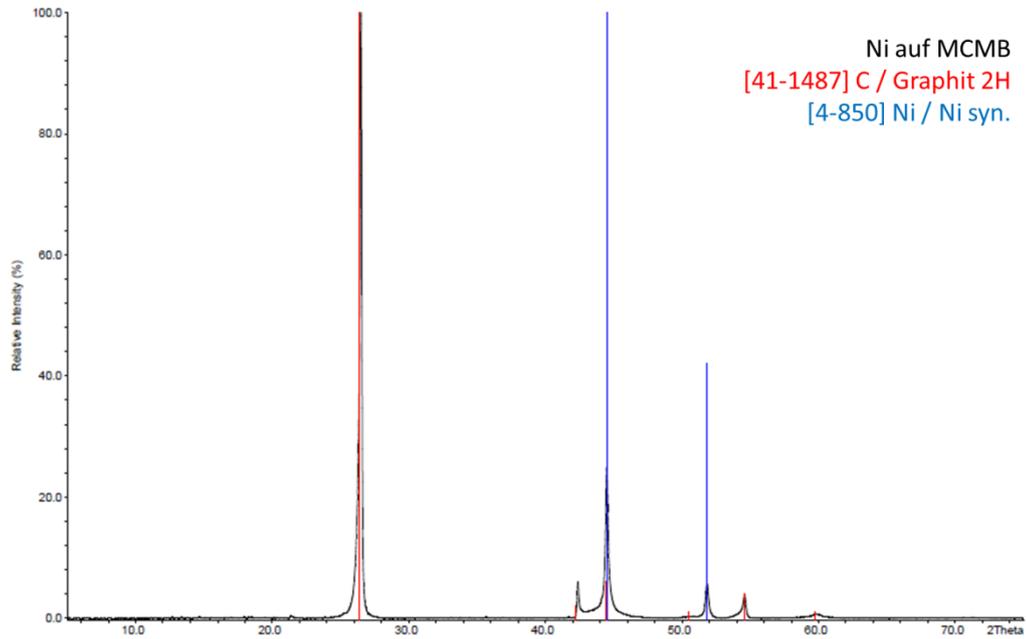
Anhang zu Abschnitt 4.2.1 „Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen“



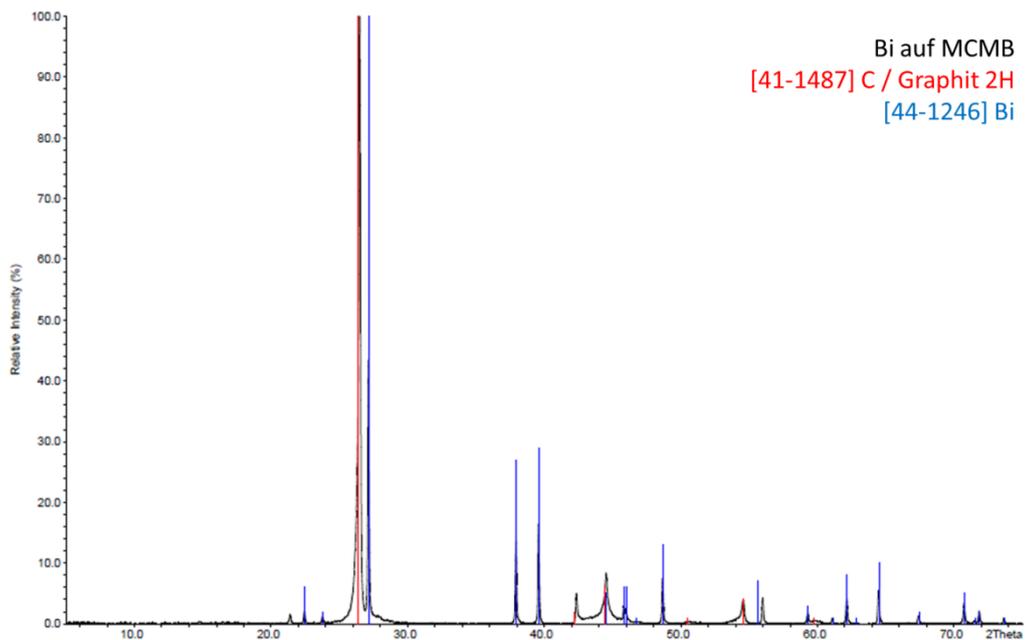
Anhang Abb. 9: Modellskizze der Sputteranlage aus der Arbeitsgruppe für Laser- und Plasmatechnologie von der Hochschule für Angewandte Wissenschaften und Kunst, Hildesheim/Holzminden/Göttingen in Göttingen.

7 Anhang

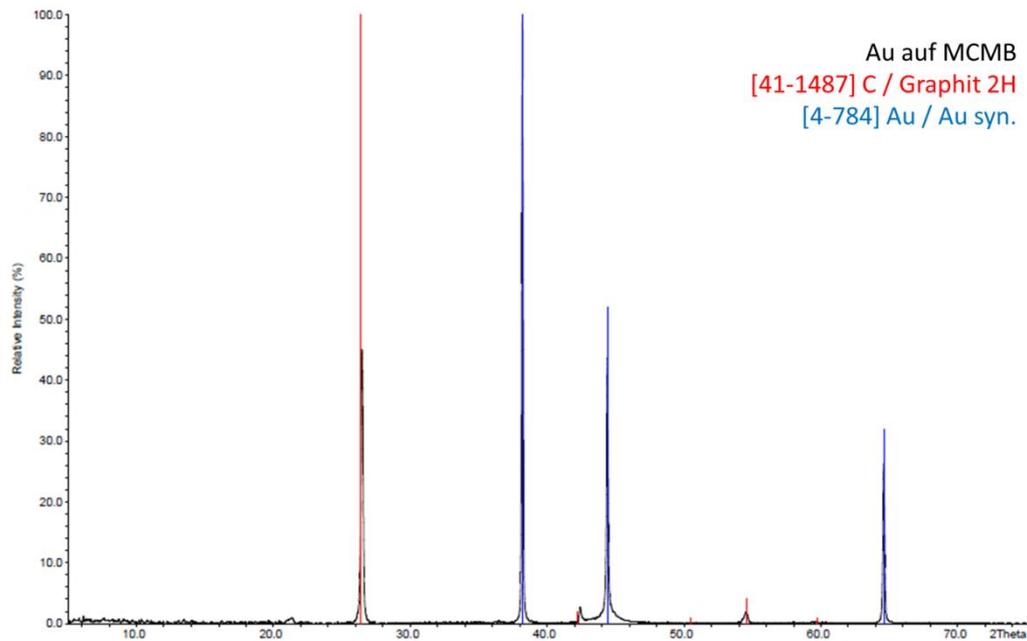
Anhang zu Abschnitt 4.2.2 „Röntgenstrukturanalyse“



Anhang Abb. 10: Röntgendiffraktogramm von nickeldekoriertem MCMB.



Anhang Abb. 11: Röntgendiffraktogramm von bismutdekoriertem MCMB.



Anhang Abb. 12: Röntgendiffraktogramm von golddekoriertem MCMB.

7.1 Literaturverzeichnis

- [1] <http://www.bundesregierung.de/Content/DE/StatischeSeiten/Breg/Energiekonzept/05-kernenergie.html>, **02.10.2014**.
- [2] <http://www.bundesregierung.de/Content/DE/StatischeSeiten/Breg/Energiekonzept/auftakt.html>, **02.10.2014**.
- [3] M. Armand, J.-M. Tarascon, *Nature*, **2008**, *451*, 652–657.
- [4] <http://www.bmwi.de/DE/Presse/pressemitteilungen,did=390610.html>, **02.10.2014**.
- [5] L. Dunsch, *Geschichte der Elektrochemie*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1985**.
- [6] P. Kurzweil, *J. Power Sources*, **2010**, *195*, 4424–4434.
- [7] E. Grimsehl, R. Gradewald, *Elektrizitätslehre*, Teubner, Leipzig, **1988**.
- [8] J. O. Besenhard, H. P. Fritz, *J. Electroanal. Chem.*, **1974**, *53*, 329–333.
- [9] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, **1980**, *15*, 783–789.

- [10] J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, **2001**, *414*, 359–367.
- [11] F. V. Conte, *ATZelextronik*, **2009**, *4*, 12–19.
- [12] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novák, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 725–763.
- [13] M. S. Islam, C. A. Fisher, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 185–204.
- [14] M. S. Whittingham, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 4271–4302.
- [15] <http://www.lme.com/en-gb/metals/minor-metals/cobalt/>, **07.06.2014**.
- [16] <http://www.faz.net/aktuell/wirtschaft/unternehmen/rohstoffe-kobalt-aus-afrika-fuer-deutsche-elektroautos-1572460.html>, **07.06.2014**.
- [17] <http://www.metallankauf-recycling.de/ankauf-von/mangan/>, **09.06.2014**.
- [18] J. R. Dahn, E. Fuller, M. Obrovac, U. von Sacken, *Solid State Ionics*, **1994**, *69*, 265–270.
- [19] J. C. Hunter, *J. Solid State Chem.*, **1981**, *39*, 142–147.
- [20] K. Edström, T. Gustafsson, J. O. Thomas, *Electrochim. Acta*, **2004**, *50*, 397–403.
- [21] J. B. Goodenough, *J. Power Sources*, **2007**, *174*, 996–1000.
- [22] J. Choa, M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, *146*, 3577–3581.
- [23] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*, 1188–1194.
- [24] D. Schünemann, *Synthese und Modifizierung von Kathodenmaterialien für Lithiumionenbatterien*, Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Hannover, **2013**.
- [25] <http://www.stahlpreise.eu/>, **13.06.2014**.
- [26] D. Schünemann, T. Langer, M. Binnewies, R. Pöttgen, *Z. Phys. Chem.*, **2012**, *226*, 167–175.
- [27] C.-M. Park, J.-H. Kim, H. Kim, H.-J. Sohn, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 3115–3141.
- [28] G. Nazri, G. Pistoia, *Lithium batteries*, Springer, New York, N.Y, **2009**.
- [29] M. Binnewies, M. Jäckel, H. Willner, G. Rayner-Canham, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2001**.
- [30] <http://www.muchbuy.com/blog/3874/why-do-laptop-smartphone-batteries-explode.html>, **15.05.2014**.

- [31] C. P. Sandhya, B. John, C. Gouri, *Ionics*, **2014**, *20*, 601–620.
- [32] K. Amine, I. Belharouak, Z. Chen, T. Tran, H. Yumoto, N. Ota, S.-T. Myung, Y.-K. Sun, *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 3052–3057.
- [33] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, *142*, 1431–1435.
- [34] K. Mukai, Y. Kato, H. Nakano, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 2992–2999.
- [35] I. Belharouak, G. M. Koenig, K. Amine, *J. Power Sources*, **2011**, *196*, 10344–10350.
- [36] Y. P. Wu, E. Rahm, R. Holze, *J. Power Sources*, **2003**, *114*, 228–236.
- [37] R. Marom, S. F. Amalraj, N. Leifer, D. Jacob, D. Aurbach, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 9938.
- [38] M. Winter, *Z. Phys. Chem.*, **2009**, *223*, 1395–1406.
- [39] M. Jüstel, *Synthese und Modifikation von Lithiumeisenphosphat (LiFePO₄)*, Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Hannover, **2012**.
- [40] J. B. Goodenough, Y. Kim, *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, 587–603.
- [41] M. Yoshio, R. J. Brodd, A. Kozawa, *Lithium-ion batteries*, Springer, New York, **2009**.
- [42] H. Azuma, H. Imoto, S. Yamada, K. Sekai, *J. Power Sources*, **1999**, *81-82*, 1–7.
- [43] M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 4203–4206.
- [44] K. Guo, Q. Pan, L. Wang, S. Fang, *J. Appl. Electrochem.*, **2002**, *32*, 679–685.
- [45] C. Engelhard, S. F. Lux, T. Placke, H. W. Meyer, K. E. Wirth, M. Winter, *220th ECS Meeting Abstracts*, **2011**, 592.
- [46] H. Nozaki, K. Nagaoka, K. Hoshi, N. Ohta, M. Inagaki, *J. Power Sources*, **2009**, *194*, 486–493.
- [47] H. Wang, M. Yoshio, *J. Power Sources*, **2001**, *93*, 123–129.
- [48] H. Huang, E. Kelder, J. Schoonman, *J. Power Sources*, **2001**, *97-98*, 114–117.
- [49] W. Lu, V. S. Donepudi, J. Prakash, J. Liu, K. Amine, *Electrochim. Acta*, **2002**, *47*, 1601–1606.

- [50] Y. Wu, C. Jiang, C. Wan, E. Tsuchida, *Electrochem. Commun.*, **2000**, 2, 626–629.
- [51] J. K. Lee, D. H. Ryu, J. B. Ju, Y. G. Shul, B. W. Cho, D. Park, *J. Power Sources*, **2002**, 107, 90–97.
- [52] B. Scrosati, J. Garche, *J. Power Sources*, **2010**, 195, 2419–2430.
- [53] M. Chen, C. Du, B. Song, K. Xiong, G. Yin, P. Zuo, X. Cheng, *J. Power Sources*, **2013**, 223, 100–106.
- [54] J. Drogenik, M. Gaberscek, R. Dominko, F. W. Poulsen, M. Mogensen, S. Pejovnik, J. Jamnik, *Electrochim. Acta*, **2003**, 48, 883–889.
- [55] S. F. Lux, *Towards Greener Batteries: Aqueous Cathode Processing, Analysis of Binder Interactions and Alternative Electrolytes*, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Münster, **2011**.
- [56] S. F. Lux, F. Schappacher, A. Balducci, S. Passerini, M. Winter, *J. Electrochem. Soc.*, **2010**, 157, A320-A325.
- [57] N. S. Hochgatterer, M. R. Schweiger, S. Koller, P. R. Raimann, T. Wöhrle, C. Wurm, M. Winter, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2008**, 11, A76.
- [58] <http://www.finanzen.net/rohstoffe/silberpreis/euro>, **26.03.2014**.
- [59] <http://www.finanzen.net/rohstoffe/kupferpreis/euro>, **26.03.2014**.
- [60] R. C. Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, **1971**.
- [61] S.-T. Myung, Y. Sasaki, S. Sakurada, Y.-K. Sun, H. Yashiro, *Electrochim. Acta*, **2009**, 55, 288–297.
- [62] S. C. Nagpure, R. Gregory Downing, B. Bhushan, S. S. Babu, *Scripta Mater.*, **2012**, 67, 669–672.
- [63] K. Zhagib, *Solid State Ionics*, **2008**, 179, 16–23.
- [64] <http://www.gwp-ag.de/de/info-service/links-fuer-einkaeufer/rohstoffpreise/index.html>, **26.03.2014**.
- [65] <http://www.finanzen.net/rohstoffe/aluminiumpreis/euro>, **01.04.2014**.
- [66] K. Kanamura, T. Umegaki, S. Shiraishi, M. Ohashi, Z. Takehara, *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, 149, A185-A194.
- [67] D. Aurbach, A. Zaban, *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, 393, 43–53.
- [68] S. S. Zhang, T. R. Jow, *J. Power Sources*, **2002**, 109, 458–464.

- [69] F. Endres, *MRS Bull.*, **2013**, 38, 567–571.
- [70] A. Matic, B. Scrosati, *MRS Bull.*, **2013**, 38, 533–537.
- [71] F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi, B. Scrosati, *Nature*, **1998**, 394, 456–458.
- [72] V. Aravindan, J. Gnanaraj, S. Madhavi, H.-K. Liu, *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 14326–14346.
- [73] K. Xu, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 4303–4418.
- [74] C. J. Orendorff, *Electrochem. Soc. Interface*, **2012**, 61–65.
- [75] P. Arora, Z. Zhang, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 4419–4462.
- [76] S. S. Zhang, *J. Power Sources*, **2007**, 164, 351–364.
- [77] D. L. Chung, *J. Mater. Sci.*, **2002**, 37, 1475–1489.
- [78] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, **1985**, 318, 162–163.
- [79] R. Sengupta, M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, A. K. Bhowmick, *Prog. Polym. Sci.*, **2011**, 36, 638–670.
- [80] D. Vairavapandian, P. Vichchulada, M. D. Lay, *Anal. Chim. Acta*, **2008**, 626, 119–129.
- [81] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1985**.
- [82] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, B. G. Teubner, Stuttgart, **1996**.
- [83] V. A. Sethuraman, L. J. Hardwick, V. Srinivasan, R. Kostecki, *J. Power Sources*, **2010**, 195, 3655–3660.
- [84] K. C. Möller, M. Winter, *Primäre und wiederaufladbare Lithium-Batterien*, Technische Universität Graz, Graz, **2005**.
- [85] D. Guerard, P. Lagrange, A. Herold, F. Rousseaux, *Synth. Met.*, **1988**, 23, 421–426.
- [86] M. Winter, P. Novák, A. Monnier, *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, 145, 428–436.
- [87] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Adv. Phys.*, **2002**, 51, 1–186.
- [88] H. Tachikawa, A. Shimizu, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 20445–20450.
- [89] W. H. Zachariasen, *J. Am. Soc.*, **1940**, 62, 1011–1013.
- [90] J. van Niekerk, F. Schoening, *Acta Crystallogr.*, **1953**, 6, 227–232.

- [91] J. Matthes, *Kristalline Cobalt(II)-carboxylate aus der Gasphase*, Dissertation, Rheinische Friedrich- Wilhelms- Universität Bonn, Bonn, **2009**.
- [92] S. C. Chang, G. A. Jeffrey, *Acta Crystallogr.*, **1970**, B26, 673–683.
- [93] H. Koyoma, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1954**, 27, 112–114.
- [94] J. Mu, D. D. Perlmutter, *Thermochim. Acta*, **1981**, 49, 207–218.
- [95] H. Schäfer, C. Brendel, H. Rabeneck, E. Schibilla, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1984**, 518, 168–174.
- [96] D. Lin, J. Westmore, *Can. J. Chem.*, **1973**, 51, 2999–3005.
- [97] P. K. Gallagher, M. E. Gross, *J. Therm. Anal.*, **1986**, 31, 1231–1241.
- [98] G. L. Marshall, *Org. Mass Spectrom.*, **1983**, 18, 168–172.
- [99] J. de Jesus, I. González, A. Quevedo, T. Puerta, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, 228, 283–291.
- [100] A. A. Vecher, S. V. Dalidovich, E. A. Gusev, *Thermochim. Acta*, **1985**, 89, 383–386.
- [101] W. Krönig, *Angew. Chem.*, **1924**, 37, 667–672.
- [102] X. Sun, Y.-W. Zhang, R. Si, C.-H. Yan, *Small*, **2005**, 1, 1081–1086.
- [103] P. Mäki-Arvela, D. Y. Murzin, *Appl. Catal. A*, **2013**, 451, 251–281.
- [104] K. R. Reddy, B. C. Sin, K. S. Ryu, J.-C. Kim, H. Chung, Y. Lee, *Synth. Met.*, **2009**, 159, 595–603.
- [105] S. D. Bakrania, G. K. Rathore, Wooldridge, M., S., *J. Therm Anal. Calorim.*, **2009**, 95, 117–122.
- [106] W. Pfirter, *Mikrochim. Acta*, **1973**, 61, 139–142.
- [107] A. Stein, Z. Wang, M. A. Fierke, *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 265–293.
- [108] H. K. Cammenga, M. Epple, *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 1284–1301.
- [109] P. Gabbott, *Principles and applications of thermal analysis*, Blackwell Pub., Oxford, Ames, Iowa, **2008**.
- [110] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, **1995**.
- [111] B. Schrader, D. Bougeard, *Infrared and Raman spectroscopy*, VCH, Weinheim, New York, **1995**.
- [112] R. Allmann, A. Kern, *Röntgen-Pulverdiffraktometrie*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2002**.

- [113] C. Brunnée, H. Voshage, *Massenspektrometrie*, Karl Thiemig KG, München, **1964**.
- [114] F. Eggert, *Standardfreie Elektronenstrahl-Mikroanalyse*, Books on Demand, Norderstedt, **2005**.
- [115] S. L. Flegler, J. W. Heckman, K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie*, Spektrum, Akad. Verl., Heidelberg, **1995**.
- [116] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, *60*, 309–319.
- [117] http://www.uni-stuttgart.de/ochem/lehre/praktika/2011/2011wise/2011wise-umwa/Handout_IR_6.pdf, **15.09.2014**.
- [118] Y. Mathey, D. R. Greig, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 3409–3413.
- [119] A. M. Heyns, *J. Mol. Struct.*, **1972**, *11*, 93–103.
- [120] D. C. Pereira, D. de Faria, V. L. Constantino, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2006**, *17*, 1651–1657.
- [121] <http://www.chem.purdue.edu/gchelp/vibs/facid.html>, **16.09.2014**.
- [122] H. Schmidkunz, *NiU - Chemie*, **1996**, *7*, 4–8.
- [123] F. Homeyer, *Oberflächenmodifikation eines Graphits zur Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften für den Einsatz in Lithiumionenakkumulatoren*, Dissertationsschrift, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Hannover, **2014**.
- [124] T. Marks, S. Trussler, A. J. Smith, D. Xiong, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **2011**, *158*, A51-A57.
- [125] C. G. Zoski, *Handbook of electrochemistry*, Elsevier, Amsterdam, **2007**.
- [126] C. H. Hamann, A. Hamnett, W. Vielstich, *Electrochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [127] R. Hölzle, *Elektrokeramische Materialien*, Forschungszentrum Jülich, Zentralbibliothek, Jülich, **1995**.
- [128] T. G. Zavalis, M. Klett, M. H. Kjell, M. Behm, R. W. Lindström, G. Lindbergh, *Electrochim. Acta*, **2013**, *110*, 335–348.
- [129] G. X. Wang, L. Yang, Y. Chen, J. Z. Wang, S. Bewlay, H. K. Liu, *Electrochim. Acta*, **2005**, *50*, 4649–4654.
- [130] N. N. Bramnik, K. Nikolowski, C. Baetz, K. G. Bramnik, H. Ehrenberg, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 908–915.

- [131] M. Gaberscek, J. Moskon, B. Erjavec, R. Dominko, J. Jamnik, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2008**, *11*, A170-A174.
- [132] H. Bülter, F. Peters, J. Schwenzel, G. Wittstock, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, accepted.
- [133] J. Chen, C. Buhrmester, J. R. Dahn, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2005**, *8*, A59.
- [134] R. C. Engstrom, M. Weber, D. J. Wunder, R. Burgess, S. Winqvist, *Anal. Chem.*, **1986**, *58*, 844–848.
- [135] A. J. Bard, F. F. Fan, J. Kwak, O. Lev, *Anal. Chem.*, **1989**, *61*, 132–138.
- [136] G. Wittstock, M. Burchardt, S. E. Pust, Y. Shen, C. Zhao, *Angew. Chem.*, **2007**, *119*, 1604–1640.
- [137] J. Jörissen, T. Turek, R. Weber, *Chem. unserer Zeit*, **2011**, *45*, 172–183.

7.2 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Elektrische Versuche GALVANIS an Froschschenkeln [5].	3
Abb. 2: Schematische Darstellung verschiedener Formen der Voltaschen Säule. Figur 1 zeigt einen sogenannten Tassenapparat, die Figuren 2-4 zeigen Voltasche Säulen verschiedener Stärke [5].	4
Abb. 3: Kombinierte Daniell-Elemente [5].	5
Abb. 4: Schematischer Aufbau eines Lithiumionenakkumulators [11].	7
Abb. 5: Schematische Darstellung der Strukturtypen von Kathodenmaterialien [12].	9
Abb. 6: a) Olivin-Struktur des LiFePO_4 , b) Schichtstruktur des LiCoO_2 und c) die Spinell-Struktur des LiMn_2O_4 . Die Li-Ionen sind jeweils in grün dargestellt. Nach [13,14].	9
Abb. 7: Schematische Darstellung der Auswirkung von mechanischem Stress auf eine LIB-Zelle.	14
Abb. 8: Folgen eines <i>thermal runaway</i> [30].	15
Abb. 9: a) Schema eines möglichen Bildungsmechanismus und b) Schema einer möglichen SEI-Zusammensetzung. Nach [28,39].	17

Abb. 10: Verschiedene Formen des Graphits: a) <i>flake</i> , b) <i>potato shape</i> und c) <i>bead</i> Graphit	18
Abb. 11: Strukturmodell von <i>soft</i> und <i>hard carbon</i> . Nach [41].....	19
Abb. 12: Schematische Darstellung von natürlichem Graphit und <i>meso carbon micro beads</i> (MCMB) mit Vergleich der Basalflächen und möglicher Herstellungsmethode des MCMB.....	20
Abb. 13: Strukturen des Bindemittels Polyvinylidenfluorid und des Lösemittels <i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon.	22
Abb. 14: Struktur des Bindemittels Natrium-Carbocylmethylcellulose [57].	23
Abb. 15: Schema der Passivierung verschiedener Metalle gegenüber Lithiumhexafluorophosphat gelöst in wasserfreiem Alkylcarbonat [61].	24
Abb. 16: Strukturformeln der in Elektrolytlösungen häufig verwendeten organischen Carbonate.....	27
Abb. 17: Strukturformeln von Polyethylen und Polypropylen.	28
Abb. 18: REM-Aufnahme eines PP/PE/PP-Separators [75].....	29
Abb. 19: Schematische Darstellung einer Kohlenstoffnanoröhre aus aufgerolltem Graphen [79].....	30
Abb. 20: Struktur des kubischen (links) und des hexagonalen (rechts) Diamanten [82].....	31
Abb. 21: Anordnung der Orbitale im sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff (links) und Struktur des hexagonalen Graphits (rechts). Nach [79].....	32
Abb. 22: Stufen der Interkalation in Graphit [83].	33
Abb. 23: Schema des Einflusses der Dicke von Graphitpartikeln auf die Kointerkalation in das Wirtsmaterial. Dickere Graphite a) wie MCMB weisen weniger Kointerkalation als dünnere Graphite b) wie <i>flake</i> Graphite auf.	34
Abb. 24: Schematische Darstellung der Aufbauprinzipien der Metallcarboxylate: a) Ionische Bindung zwischen Carboxylatanion und Metallkation, b) η^1 -terminale Bindung, c) Chelatkomplexbildung, d) μ_2 -syn-Bindung und e) μ_2 -anti-Bindung. Nach [89–91].....	36
Abb. 25: Im Vakuum gebildete gasförmige Metallacetate von a) Silberacetat, b) Kupfer(I)-acetat und c) Palladiumacetat, sowie die Struktur des d) Kupfer(II)-acetat Dihydrats. Nach [95]	37

Abb. 26: Thermische Zersetzung von Kupferformiat bei etwa 400 °C durch einen Heißluftföhn. Bild a) zeigt Kupferformiat Tetrahydrat, b) das wasserfreie Kupferformiat und c) den gebildeten Kupferspiegel.	38
Abb. 27: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Synthese der modifizierten Anodenmaterialien.	43
Abb. 28: Apparatur zur Überführung der Reaktionsgase in eine IR-Gasküvette für die Aufnahme von IR-Spektren der Zersetzungsprodukte der Metallcarboxylate.	46
Abb. 29: TG/DSC-Messung des Kupferformiat-Tetrahydrats.	47
Abb. 30: TG/DSC-Messung des Kupferacetat-Monohydrats.	48
Abb. 31: TG/DSC-Messung des Silberacetats.	49
Abb. 32: TG/DSC-Messung des Nickelacetat-Tetrahydrats.	50
Abb. 33: TG/DSC-Messung des Bismutacetats.	52
Abb. 34: TG/DSC-Messung des Palladiumacetats.	53
Abb. 35: TG-Messung des Chlorocarbonylgold(I).	54
Abb. 36: Infrarotspektrum der gasförmigen Produkte der thermischen Zersetzung von Kupferformiat.	56
Abb. 37: Infrarotspektrum der gasförmigen Produkte der thermischen Zersetzung von Goldacetat.	57
Abb. 38: REM-Aufnahmen in verschiedenen Auflösungen von unmodifizierten MCMB-Partikeln.	64
Abb. 39: REM-Aufnahmen eines unmodifizierten <i>flake</i> Graphits.	65
Abb. 40: REM-Aufnahmen eines <i>potato shape</i> Graphits.	65
Abb. 41: REM-Aufnahmen in unterschiedlichen Auflösungen von kupferdekorierten MCMB-Partikeln. Der REM-Aufnahme mit 15000facher Auflösung kann die sphärische Form der Kupferpartikel entnommen werden.	66
Abb. 42: Ortsaufgelöste EDX-Spektren zur Detektion von Kupfer und Sauerstoff auf kupferdekoriertem Graphit mit zugehöriger REM-Aufnahme bei 10000facher Auflösung und Summenspektrum bei 20 kV.	67
Abb. 43: REM-Aufnahmen in verschiedenen Auflösungen von <i>flake</i> Graphitpartikeln mit Kupferabscheidungen dekoriert. Auf der Aufnahme bei 20000facher Auflösung ist die rosettenförmige Form der Kupferpartikel zu erkennen.	68

Abb. 44: REM-Aufnahmen von Graphitpartikeln mit unterschiedlichen Massenanteilen an Kupfer. Links mit einem Massenanteil von 2,7 wt% und rechts mit einem Massenanteil von 11,1 wt%.	69
Abb. 45: REM-Aufnahmen von MCMB-Partikeln, die über eine Kathodenzerstäubung mit Kupfer modifiziert wurden.	70
Abb. 46: REM-Aufnahmen von silberdekorierten Graphitpartikeln. Die oberen Aufnahmen zeigen beschichtete MCMB, die unteren beschichtete <i>flake</i> Graphitpartikel.	71
Abb. 47: REM-Aufnahmen von silberdekorierten CNTs.	72
Abb. 48: REM-Aufnahmen von silberdekorierten N-CNTs.	72
Abb. 49: REM-Aufnahmen von Bismut- (links) und Nickel- (rechts) dekorierten <i>flake</i> Graphitpartikeln.	73
Abb. 50: REM-Aufnahmen von golddekoriertem <i>flake</i> Graphit, links aus der thermischen Zersetzung von Chlorocarbonylgold(I) und rechts aus der thermischen Zersetzung von Goldacetat.	74
Abb. 51: Röntgendiffraktogramm von kupferdekoriertem MCMB.	75
Abb. 52: Röntgendiffraktogramm von Kupfer(II)-oxid auf MCMB.	76
Abb. 53: Röntgendiffraktogramm von silberdekoriertem MCMB.	77
Abb. 54: Für die Zyklisierungstests in Hannover verwendete Swagelok-T-Zelle.	79
Abb. 55: Schritte beim Aufbringen der Aktivmaterialsuspension mit einer Rakel.	81
Abb. 56: Schema der Fertigung von Elektroden im Labormaßstab.	82
Abb. 57: Vergleich der CCCV-Tests von nicht modifiziertem und kupferdekoriertem MCMB.	84
Abb. 58: Vergleich der CCCV-Tests von nicht modifiziertem und kupferdekoriertem <i>flake</i> Graphit.	85
Abb. 59: Vergleich der theoretischen Kapazität von MCMB mit den maximal erreichten, realen Kapazitäten von nicht modifiziertem MCMB und MCMB mit 4,7 wt% Cu auf der Oberfläche. Betrachtet wurden jeweils die Entladekapazitäten aus dem 2ten Zyklus der Formierung mit einer C-Rate von C/20.	86
Abb. 60: Schematische Darstellung des Ablaufs der Aufnahme eines Cyclovoltammogramms. Mit E_1 dem Startpotential und E_2 dem Endpotential.	88

Abb. 61: Schematische Darstellung einer Strom-Spannung-Kurve eines reversiblen Redoxsystems in ungerührter Lösung. Nach [126]	88
Abb. 62: Cyclovoltammogramm der ersten drei Zyklen von nicht modifizierten MCMB in einem Potentialbereich von 0,0 V bis 2,0 V gegen Li/Li ⁺ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,2 V/s.	89
Abb. 63: Vergrößerung des Spannungsbereichs zwischen 0,85 V und 1,35 V gegen Li/Li ⁺ aus dem in Abb. 62 gezeigten Cyclovoltammogramm im Vergleich zu demselben Bereich eines mit 4,7 wt% kupferdekoriertem MCMB. Die flachere Stromantwort des modifizierten MCMB weist auf eine veränderte Bildung der SEI hin.	90
Abb. 64: Vergleich der Cyclovoltammogramme im jeweils ersten Zyklus von nicht modifiziertem MCMB sowie MCMB mit unterschiedlichen Massengehalten an Cu auf der Oberfläche in einem Potentialbereich von 0,0 V bis 2,0 V gegen Li/Li ⁺ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,2 V/s.	91
Abb. 65: Impedanzspektren von kupferdekoriertem MCMB über den Alterungsprozess der Zelle hinweg.....	93
Abb. 66: Impedanzspektren von nicht modifiziertem MCMB über den Alterungsprozess der Zelle hinweg.....	94
Abb. 67: Struktur des 2,5-Di- <i>tert</i> -butyl-1,4-dimethoxybenzol in reduzierter und oxidierte Form.	96
Abb. 68: Schematischer Aufbau des elektrochemischen Rastermikroskops und das Funktionsprinzip der Regeneration des Redoxmediators an der Ultramikroelektrode. R steht für die reduzierte Form, O für die oxidierte Form des eingesetzten Mediators.	97
Abb. 69: REM-Aufnahmen von Elektroden mit kupferdekoriertem <i>flake</i> Graphit. In Rot sind Bereiche mit hohem Binderanteil dargestellt. Der grün markierte Bereich zeigt die aufgetragenen Kupferpartikel an.	98
Abb. 70: Ergebnisse der SECM-Messungen an kupferdekoriertem <i>flake</i> Graphit. Zu beachten sind die Unterschiede in den Skalen des Reaktionsstroms $i_{T,\infty}$	99
Abb. 71: Messstand zur Haftfestigkeitsbestimmung am Institut für Partikeltechnik der Technischen Universität Braunschweig.	100

Abb. 72: Halterung für die Haftfestigkeitsmessungen. Der Abriss zwischen nicht modifiziertem MCMB und dem Kupferstromsammler fand immer an der Grenzfläche zwischen Aktivmaterial (rot) und Stromsammler (gelb) statt.	101
Abb. 73: Ergebnis der Haftfestigkeitsmessung von kupferdekoriertem MCMB (7,6 wt%) auf einem Kupferstromsammler. Der Abriss fand in allen Versuchen am Klebeband (grün) statt.	102

7.3 Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Spannungen gegen Li/Li^+ und spezifische Kapazitäten von häufig verwendeten Kathodenmaterialien.	10
Tab. 2: Kapazitäten und Volumenänderungen bei Interkalation von Lithium in legierungsbildende Metalle und Halbmetalle. Nach [28]	13
Tab. 3: Kapazitäten und Volumenänderungen bei Interkalation von Lithium in Graphit. Nach [28]	16
Tab. 4: Elektrische Leitfähigkeit verschiedener Metalle [60].	24
Tab. 5: Zur Metallabscheidung genutzte Metallcarboxylate und deren Zersetzungstemperaturen (vollständige Zersetzung). Bei der thermischen Zersetzung von Bismutacetat wird bei 290 °C eine Zwischenstufe gebildet.	40
Tab. 6: Reaktionstemperaturen und Reaktionsdauer der thermischen Zersetzungen der Metallcarboxylate.	42
Tab. 7: Vergleich der ermittelten IR-Banden bei thermischer Zersetzung der Metallcarboxylate in der Gasphase mit Werten der Literatur [110, 117–121]. Der Übersicht halber wurde CH_3COO^- mit Ac abgekürzt, sowie jede zweite Zeile grau unterlegt.	55
Tab. 8: Vergleich der Kohlenstoffanteile im Rückstand der thermischen Zersetzung von Metallcarboxylaten.	59
Tab. 9: Erhaltene Abscheidungen sowie minimale und maximale Massenanteile der jeweiligen Metalldekorationen auf Graphit bei der thermischen Zersetzung ausgewählter Metallcarboxylate.	78

Tab. 10: Unterschiede der Entladekapazitäten im jeweils 1ten Zyklus von nicht modifizierten und kupferdekorierten Graphiten.	84
Tab. 11: Maximale Entladekapazitäten von unbehandeltem und kupferdekoriertem MCMB entnommen aus dem 2ten Zyklus der Formierung mit einer C-Rate von C/20.	87
Tab. 12: Übersicht zur Haftfestigkeit von kupferdekoriertem und nicht modifiziertem MCMB auf einem Kupferstromsammler.	103

7.4 Chemikalienverzeichnis

Verwendete Chemikalien

$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar; 98%
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich; 99%
$\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$	Sigma Aldrich; 99%
$\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	Aldrich Chemistry; 99.99%
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Aldrich Chemistry; 98%
$\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Aldrich Chemistry; 99.9%
$\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}$	Sigma Aldrich; 99%
$\text{Au}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	Alfa Aesar; 99,9%
MCMB	MTI Corporation
<i>flake</i> Graphit	SGL Carbon
CNT	Bayer MaterialScience

Na-CMC	Aldrich Chemistry; Mw~90000
Elektrolyt	UBE
DBDMB	Angene International

7.5 Lebenslauf

Persönliche Daten

Vorname	Björn Karl
Nachname	Licht
Geburtsdatum	31.07.1984
Geburtsort	Hameln

Ausbildung

04/2011-heute	Promotion, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
10/2005-12/2010	Studium, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
06/2010-12/2010	Diplomarbeit, Bayer Technology Services, Leverkusen
11/2008-03/2009	Forschungsaufenthalt, Bayer Technology Services, Leverkusen
06/2004	Abitur, Schiller-Gymnasium Hameln

7.6 Veröffentlichungen und Tagungsbeiträge

Vorträge

B. K. Licht, Wissenschaftliches Kolloquium von Arbeitsgruppen für Anorganische Chemie, Hirschegg, Österreich, 2013.

B. K. Licht, M. Jüstel, M. Binnewies, ZFM-Festkörperrnachmittag, Hannover, Deutschland, 2013.

B. K. Licht, 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, M. Binnewies, 2nd International Conference on Materials for Energy, Karlsruhe, Deutschland, 2013.

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

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

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

Auszeichnung

Best Poster Award für den Posterbeitrag: “Synthesis and electrochemical behavior of copper coated graphite” B. K. Licht, F. Homeyer, M. Binnewies, 2nd International Conference on Materials for Energy, Karlsruhe, Deutschland, 2013.