

# **Elektrochemische Charakterisierung von lithiierten Titandioxid-Nanoröhren**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

**Doktorin der Naturwissenschaften**  
**- Dr. rer. nat. -**

genehmigte Dissertation  
von

**Dipl. Chem. Olga Wittich**

geboren am 05.10.1981  
in Satobolsk, Kasachstan

2015

Referent: Prof. Dr. Michael Wark  
Korreferent: Prof. Dr. Detlef W. Bahnemann  
Tag der Promotion: 03.03.2015

# Kurzzusammenfassung

Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) ist ein vielseitiges Material, welches auf Grund seiner halbleitenden Eigenschaften als Photokatalysator und in farbstoffsensibilisierten Solarzellen häufig Verwendung findet. Intensive Forschungen für weitere Anwendungen liegen außerdem im Bereich der Batterietechnik.  $\text{TiO}_2$  dient als Wirtsmaterial für  $\text{Li}^+$ -Ionen und ist somit als ein potentiell Anodenmaterial in wiederaufladbaren Li-Ionen-Akkumulatoren hoch interessant. Im Gegensatz zu anderen Batteriematerialien wie Cobaltoxid bietet  $\text{TiO}_2$  die Vorteile, dass es gut verfügbar, nicht giftig und kostengünstig ist.

$\text{TiO}_2$ -Nanoröhren stehen dabei besonders im Fokus der Forschung, da sie zusätzlich zu ihrer Nanodimensionierung anisotrope Eigenschaften aufweisen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Na-Titanat-, H-Titanat und  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren hydrothermal hergestellt und mit physikalischen und elektrochemischen Methoden charakterisiert. Besonders hervorzuheben ist dabei die elektrochemische Charakterisierung, die eine sinnvolle Ergänzung zu der Röntgendiffraktometrie und spektroskopischen Methoden ist und bei der Swagelok- und Pouch-Zellen zum Einsatz kommen.

Mithilfe der Cyclovoltammetrie ist es gelungen, die verschiedenen  $\text{TiO}_2$ -Phasen in den Nanoröhren, Anatas und  $\text{TiO}_2$ -B, nebeneinander zu detektieren. Aus dieser Mischphase resultierten zwei unterschiedliche Mechanismen der Li-Extraktion, wobei derjenige in Anatas diffusionskontrolliert und derjenige in  $\text{TiO}_2$ -B pseudokapazitiv ist. Zusätzlich konnte nachgewiesen werden, dass durch die elektrochemische Li-Interkalation eine Gitterexpansion in der Anatas-Phase der  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren stattfand.

Mit dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die gemischtphasigen  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren mit einer dreistufigen Synthese hergestellt werden können. Die auf diese Weise synthetisierten  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren weisen eine hohe Cyclenstabilität auf und ihre Kapazität übersteigt die Werte der Literatur [1, 2]. Mit ihrer hohen Kapazität und Cyclenstabilität sind sie eine preiswerte Alternative zu anderen Anodenmaterialien, wobei sie auf Grund der langsamen Li-Diffusion in Akkumulatoren mit langen Entladezeiten eingesetzt werden können.

Schlagworte:  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren, Hydrothermalsynthese, Li-Interkalation.



# Abstract

Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) is a versatile material that is frequently used in dye-sensitized solar cells and as a photocatalyst due to its semiconductive properties. Furthermore,  $\text{TiO}_2$  is subject to intensive research in the field of battery technology. In contrast to other battery materials like cobalt oxide,  $\text{TiO}_2$  has multiple advantageous traits; it is more common, nontoxic and economical.

$\text{TiO}_2$  nanotubes are of particular interest in  $\text{TiO}_2$  research due to their nano-dimensions and anisotropic properties. The work presented here focuses on Na-titanate, H-titanate and  $\text{TiO}_2$  nanotubes, which were hydrothermally synthesised and subsequently physically and electrochemically characterised. Herein, electrochemical characterisation was carried out using Swagelok- and Pouch-cells. Such an approach complements x-ray diffraction and spectroscopic measurements, making electrochemical characterisation a very valuable yet under-utilised tool in the material science field.

It was successfully proven, via cyclic voltammetry, that  $\text{TiO}_2$  nanotubes consist of two different phases: anatase and  $\text{TiO}_2$ -B. Li-extraction from anatase is diffusion controlled while  $\text{TiO}_2$ -B shows pseudocapacitive behaviour.  $\text{TiO}_2$  nanotubes possess both properties due to their bi-phasic composition. Additionally, it was found that electrochemical Li-intercalation induced a traceable lattice expansion in the anatase phase of the  $\text{TiO}_2$  nanotubes.

This study shows that  $\text{TiO}_2$  nanotubes with a mixed phase can be prepared via a three-stage synthesis. Such  $\text{TiO}_2$  nanotubes exhibit high cycle stability and a capacity that exceeds known values in the literature [1, 2]. Due to this high cycle stability and capacity,  $\text{TiO}_2$  nanotubes are a promising economical alternative for anode material. Furthermore, slow Li-ion diffusion in the walls of the nanotubes points towards utility in rechargeable batteries with long discharge times.

Keywords:  $\text{TiO}_2$  nanotubes, hydrothermal synthesis, Li-intercalation.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzzusammenfassung</b>	<b>i</b>
<b>Abstract</b>	<b>iii</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>vii</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 Titandioxid . . . . .	5
2.1.1 Nanotechnologie und Nanopartikel . . . . .	8
2.1.2 Synthesarten . . . . .	11
2.1.3 Nanoröhren . . . . .	13
2.1.4 Lithium-Interkalation . . . . .	21
2.2 Elektrochemie . . . . .	24
2.2.1 Die elektrochemische Zelle . . . . .	24
2.2.2 Primär- und Sekundär-Zellen . . . . .	27
2.2.3 Elektrodenmaterialien . . . . .	28
2.2.4 Elektrodenpaste . . . . .	30
2.2.5 Elektrolyt . . . . .	33
2.2.6 SEI . . . . .	38
2.2.7 Stromableiter . . . . .	39
<b>3 Experimenteller Teil</b>	<b>41</b>
3.1 Hydrothermalsynthese . . . . .	41
3.2 Charakterisierung . . . . .	43
3.2.1 Röntgendiffraktometrie . . . . .	43
3.2.2 Elektronenmikroskopie . . . . .	44
3.2.3 UV-vis-Spektroskopie . . . . .	50

3.2.4	Raman-Spektroskopie . . . . .	51
3.2.5	Helium-Pyknometrie . . . . .	52
3.3	Elektrochemische Lithiierung der Nanoröhren . . . . .	54
3.3.1	Die elektrochemische Zelle . . . . .	54
3.3.2	Swagelok-Zelle . . . . .	56
3.3.3	Pouch-Zelle . . . . .	65
3.3.4	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) . . . . .	68
3.3.5	Laserablation und Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP-MS) . . . . .	69
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>71</b>
4.1	Na-Titanat-Nanoröhren . . . . .	72
4.1.1	Kristallstruktur und Morphologie . . . . .	72
4.1.2	Cyclovoltammetrie . . . . .	77
4.2	H-Titanat-Nanoröhren . . . . .	79
4.2.1	Kristallstruktur und Morphologie . . . . .	79
4.2.2	Cyclovoltammetrie . . . . .	85
4.2.3	Raman-Spektroskopie . . . . .	87
4.3	Synthese mit LiOH und KOH . . . . .	93
4.4	TiO <sub>2</sub> -Nanoröhren . . . . .	96
4.4.1	Kristallstruktur und Morphologie . . . . .	96
4.4.2	Cyclovoltammetrie und Randles-Ševčík-Methode . . . . .	98
4.4.3	Glühbedingungen . . . . .	107
4.4.4	Raman-Spektroskopie . . . . .	109
4.4.5	Elektrochemische Cyclenstabilität . . . . .	110
4.5	TiO <sub>2</sub> -B-Nanoröhren . . . . .	117
4.5.1	Kristallstruktur und Morphologie . . . . .	117
4.5.2	Cyclovoltammetrie . . . . .	119
4.6	Li <sub>x</sub> TiO <sub>2</sub> -Nanoröhren . . . . .	121
4.6.1	UV-vis-Spektroskopie und Druckstabilität . . . . .	121
4.6.2	Quantitative Li <sup>+</sup> -Bestimmung . . . . .	124
4.6.3	Elektronenenergieverlust-Spektroskopie . . . . .	127
4.6.4	Kristallstruktur . . . . .	129
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>133</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>139</b>



<b>A Anhang</b>	<b>155</b>
A.1 Fotos der Pouch-Zelle . . . . .	155
A.2 Zusätzliche Abbildungen . . . . .	157
Symbolverzeichnis	159
Abbildungsverzeichnis	166
Tabellenverzeichnis	167
Lebenslauf	169
Danksagung	173



---

## Einleitung

In Zeiten des durch Erderwärmung hervorgerufenen Klimawandels stehen Themen wie der Ersatz von konventionellen Brennstoffen und die ökonomische und ökologische Energiespeicherung im Fokus von Forschung und Anwendung.

Die im Überschuss anfallende Energie, die z.B. durch Windkraftanlagen erzeugt wird, muss in elektrische Energie umgewandelt und in Form von chemischer Energie in Batterien oder durch die Erzeugung von Wasserstoffgas oder Methanol gespeichert werden.

Es gibt zahlreiche Beispiele von Batterie- und Akkumulatortypen, wobei hier nur einige wenige genannt werden. So sind häufig verwendete Materialkombinationen in Akkumulatoren Blei und Blei(IV)oxid im Blei-Säure-Akkumulator [3], welcher als Autobatterie eingesetzt wird.  $\text{LiFePO}_4$  und Graphit werden im Lithium-Eisenphosphat- und  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  und Graphit im Lithium-Ionen-Akkumulator verwendet [4]. Außerdem gibt es den Nickel-Metallhydrid-Akkumulator (NiMH), indem  $\text{Ni(OH)}_2$  und Metallhydrid als Elektrodenmaterialien verwendet werden [5]. Weitere experimentelle Akkutypentypen, an denen intensiv geforscht wird, sind der Zink-Schwefel [6, 7] und der Magnesium-Luft-Akku [8]. Eine weitere bereits im Handel erhältliche Batterie ist die Zink-Luft-Batterie, die aus einem Zink-Braunstein-Element besteht [9].

Als Alternative zu  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ , welches sowohl cancerogen als auch teuer ist, wird die Verwendung von Titandioxid in Lithium-Ionen-Akkumulatoren untersucht [10, 11]. Titandioxid ist nicht toxisch und steht in großen Mengen kostengünstig zur Verfügung. Seine derzeitige Produktion von mehreren Millionen Tonnen im Jahr [12] ist auf seine Anwendung als Weißpigment (Titanweiß) und als Additiv in diversen Verbrauchsartikeln zurückzuführen. In Lebensmitteln, wie Kaugummis oder Süßigkeiten, wird es als Zusatzstoff E171 deklariert. Außerdem dient es als Zusatzstoff

in Kosmetika (Zahnpasta, Sonnenschutzcreme) und Pharmazeutika [13]. Dabei werden Mikrometer große Titandioxid-Partikel verwendet, wobei diese auf Grund ihrer Größe die Hautbarriere z. B. in Sonnenschutzcremes nicht durchdringen. Auch bei der oralen Aufnahme werden die Partikel unverändert durch den Magen-Darm-Trakt wieder ausgeschieden [14, 15]. Interessant ist die Tatsache, dass Nanopartikel grundlegend andere Eigenschaften als Mikrometer große Partikel aufweisen. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften, die in der makroskopischen Welt größenunabhängig sind, werden in der Nanowelt größenabhängig. Der Grund dafür ist, dass die Größe von Nanopartikeln einen Platz im Übergangsbereich zwischen makroskopischen und atomaren Strukturen einnimmt [16].

Weiterhin ist wichtig zu erwähnen, dass nicht nur die Größe sondern auch die Morphologie der Partikel die anisotropen Eigenschaften bei gleicher chemischer Zusammensetzung beeinflusst. Dieser Zusammenhang ist bereits bei zahlreichen anorganischen Nanoröhren nachgewiesen worden [17–19]. Titandioxid-Nanoröhren [18] wurden erstmals 1998 von *Kasuga et al.* hydrothermal hergestellt [20]. Da Titandioxid als Wirtsmaterial für  $\text{Li}^+$ -Ionen dient, ist es ein potentielles Elektrodenmaterial in Li-Ionen-Akkumulatoren. Aus diesem Grund sind auch die Nanoröhren hinsichtlich ihrer Li-Insertionskapazität von großem Interesse. Nennenswerte Kapazitäten besitzen im allgemeinen die Kristallphasen Anatas [21] und  $\text{TiO}_2\text{-B}$  [22], wobei diejenige von Rutil relativ gering ist [23]. Die Kapazitäten von Nanopartikeln nehmen dabei im Vergleich zum Bulk-Material deutlich zu.

Die zentrale Fragestellung dieser Arbeit ist daher, wie sich zusätzlich zur Reduktion der Partikel in den Nanometerbereich, die röhrenförmige Morphologie der  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren auf die Li-Insertionskapazität auswirkt. Mit Hilfe der galvanostatischen Cyclisierung mit Potentiallimitierung wird dabei nicht nur die Kapazität, sondern auch die Cyclenfestigkeit ermittelt. Beide Größen sind wichtig, um beurteilen zu können, ob  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren als potentielles Anodenmaterial in wiederaufladbaren Akkumulatoren eingesetzt werden können. Wünschenswert sind eine hohe Kapazität und Reversibilität der Li-Insertion.

Entscheidend für die Li-Interkalation ist ebenso die Kenntnis der qualitativen und quantitativen Phasenzusammensetzung der Nanoröhren. Es wird untersucht, ob einzelne Methoden oder ihre Kombination dazu geeignet sind, die Frage nach der Phasenzusammensetzung zu beantworten. Dabei stehen die Röntgendiffraktometrie, die Raman-Spektroskopie und die Cyclovoltammetrie im Fokus dieser Arbeit. Weiterhin wird geprüft, ob sich die Phasenzusammensetzung mit Hilfe der Hydrothermalsynthese und den nachfolgenden Schritten wie dem Ionenaustausch gezielt beeinflussen lässt.

Ein weiterer wichtiger Aspekt neben der Li-Insertionskapazität ist die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten der  $\text{Li}^+$ -Ionen in den Wänden der  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren.

---

Auf Grund der beschränkten Dimensionen wird eine schnelle Diffusion angenommen. Dies wurde beispielsweise bei amorphen Kohlenstoffen, die im Gegensatz zum Graphit keine ausgedehnten kristallinen Domänen aufweisen, nachgewiesen. Akkumulatoren mit amorphem Kohlenstoff als Anode können auf Grund der schnellen Diffusion der  $\text{Li}^+$ -Ionen sehr schnell ge- und entladen werden [4]. Mit Hilfe der RANDLES-ŠEVČIK-Methode, bei der nacheinander Cyclovoltogramme mit variierender Scanrate aufgenommen werden, wird der  $\text{Li}^+$ -Diffusionskoeffizient in den  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren bestimmt. Außerdem dient diese Methode dazu, den Mechanismus der Li-Interkalation zu ermitteln. Denkbar ist eine diffusionskontrollierter oder ein kapazitiver Prozess.

Weiterhin wird die Auswirkung der Li-Interkalation auf die Kristallstruktur der  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren mit der Röntgendiffraktometrie untersucht. So wurde bei mesoporösem Anatas die Umwandlung zur orthorhombischen Phase nachgewiesen [24]. Im Gegensatz dazu findet bei der Li-Insertion in  $\text{TiO}_2$ -B lediglich eine Gitteraufweitung und keine Phasenumwandlung statt [11]. Aus diesem Grund werden die  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren vor und nach der Li-Interkaltion röntgenographisch charakterisiert. Da für Röntgendiffraktogramme guter Qualität Probenmengen von mehreren Hundert Milligramm notwendig sind, werden zur Lithiierung Pouch-Zellen mit Elektrodenflächen von bis zu  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  eingesetzt. Auf Grund der Instabilität des lithiierten Materials an Luft wird außerdem ein geeigneter Messaufbau gefunden, um Röntgendiffraktogramme unter Inertgas aufzunehmen.

Eine nachweisbare Phasenumwandlung des mesoporösen Anatas zur orthorhombischen Phase tritt erst bei einer stöchiometrischen Zusammensetzung von  $\text{Li}_{0.49}\text{TiO}_2$  auf [24]. Um die Abhängigkeit der Veränderung der Kristallstruktur von der interkalierten  $\text{Li}^+$ -Menge angeben zu können, werden die  $\text{Li}^+$ -Gehalte sowohl aus den galvanostatischen Experimenten anhand des FARADAYSCHEN-Gesetzes berechnet, als auch analytisch mit Hilfe der ICP-OES und der ICP-MS bestimmt.



---

# Grundlagen

Das Kapitel 2.1 beschäftigt sich mit den verschiedenen Kristallstrukturen des Titandioxids. Dabei werden die natürlich vorkommenden Phasen Anatas, Rutil, Brookit und  $\text{TiO}_2\text{-B}$  im Detail behandelt. Im Anschluss geht es in Kapitel 2.1.1 um die Entwicklung der Nanotechnologie sowie um Nanopartikel, wobei die Auswirkungen der reduzierten Partikelgröße auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften betrachtet werden. Kapitel 2.1.2 geht auf die Synthesewege der verschiedenen Kristallphasen ein, wobei Kapitel 2.1.3 im Detail auf die Darstellung und den Bildungsmechanismus der  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren eingeht. Kapitel 2.1.4 bildet die Überleitung zu Kapitel 2.2, welches sich auf die Elektrochemie konzentriert. Darin werden die elektrochemische Zelle (Kapitel 2.2.1) und ihre Bestandteile wie Elektrodenmaterialien (Kapitel 2.2.3), Elektrodenpaste (Kapitel 2.2.4), Elektrolyt (Kapitel 2.2.5), passivierende Schutzschicht (Kapitel 2.2.6) und Stromableiter (Kapitel 2.2.7) beschrieben. In Kapitel 2.2.2 wird kurz auf Primär- und Sekundärzellen eingegangen.

## 2.1 Titandioxid

Titandioxid ist ein thermisch stabiler, reaktionsträger weißer Feststoff. Es sind insgesamt elf Kristallphasen von  $\text{TiO}_2$  bekannt, von denen vier (Rutil, Anatas, Brookit und  $\text{TiO}_2\text{-B}$ ) in der Natur vorkommen und weitere sieben nur synthetisch hergestellt werden können [25–31]. Die vier natürlichen Kristallphasen bestehen aus  $\text{TiO}_6$ -Oktaedern und unterscheiden sich nur in der Art, wie sie miteinander verknüpft sind. Bei den synthetischen Phasen sind viele Hochdruck-Formen vertreten wie die orthorhombische Columbit-Phase  $\text{TiO}_2(\text{II})$  [30], die monocline Banddeleyit-ähnliche Struktur  $\text{TiO}_2\text{-MI}$  [31], die orthorhombische Zwischenstufe  $\text{TiO}_2\text{-OI}$  [25] und die orthorhombische Cotunnit-ähnliche Struktur  $\text{TiO}_2\text{-OII}$  [27]. Weiterhin sind die ortho-

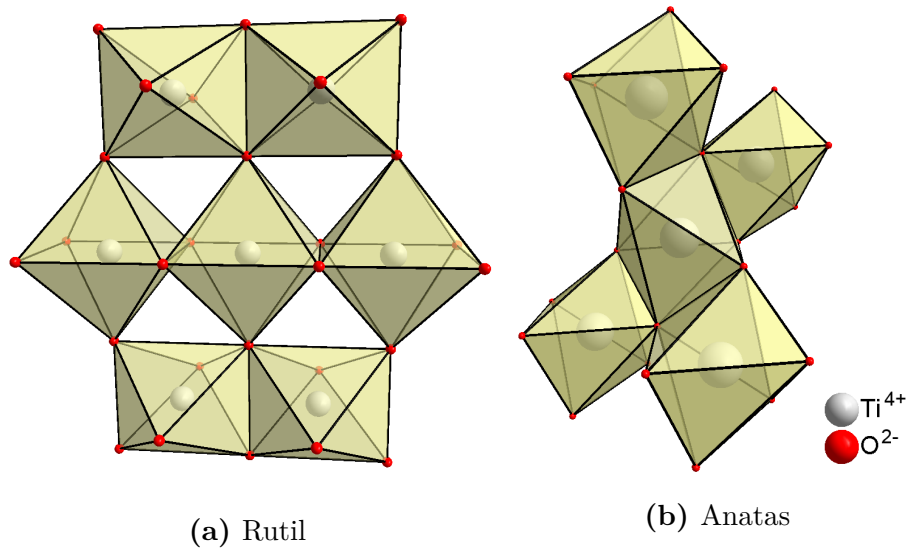
rhombische Ramsdellite-ähnliche Struktur  $\text{TiO}_2(\text{R})$  [29], die tetragonale Hollandit-ähnliche Struktur  $\text{TiO}_2(\text{H})$  [28] und eine kubische Hochdruck- und Hochtemperatur-Form bekannt [26].

Die Anwendungen von Titandioxid sind sehr vielfältig, wobei die Verwendung als Weißpigment in Anstrichfarben und Lacken am bekanntesten ist. Dies basiert auf dem außergewöhnlich hohen Brechungsindex, wobei derjenige von Rutil etwas höher ist als von Anatas [32]. Auf Grund seiner Halbleitereigenschaften wird es aber auch zunehmend als Photokatalysator und als Elektrodenmaterial in farbstoffsensibilisierten Solarzellen (Grätzel-Zelle) verwendet [33]. Weiterhin wird der photokatalytische Effekt von Titandioxid ausgenutzt, um verschiedenste Materialien zu beschichten, wodurch selbstreinigende Oberflächen erhalten werden [33]. Titandioxid kann außerdem als Wirtsgitter für die Einlagerung von Li-Ionen genutzt werden, und gilt somit als ein potentiell Material zur Energiespeicherung und Verwendung als Anodenmaterial in Li-Ionen-Akkumulatoren. Dabei stehen zur Zeit sowohl Anatas als auch  $\text{TiO}_2$ -Bronze im Fokus der Wissenschaft, da sie beide hohe Li-Insertionskapazitäten aufweisen [11, 34, 35].

**Rutil** Rutil ist die am häufigsten vorkommende und thermodynamisch stabilste Form (bei hohen Drücken und Temperaturen) mit einer Bandlücke von 3.02 eV und einem Schmelzpunkt von 1843 °C. Im Rutil-Typ (s. Abb. 2.1a) kristallisieren viele ionische  $\text{MO}_2$ - und  $\text{MF}_2$ -Verbindungen der Übergangsmetalle wie z.B.  $\text{SnO}_2$  und  $\text{ZnF}_2$ . Die Sauerstoff-Ionen bilden eine tetragonal-dichte Kugelpackung, wobei die Titan-Ionen die Hälfte der Oktaederlücken besetzen. Die Sauerstoff-Ionen werden durch drei Titan-Ionen in Form eines nahezu gleichseitigen Dreiecks koordiniert und die Titan-Ionen bilden eine raumzentrierte tetragonale Elementarzelle, die verzerrt oktaedrisch von Sauerstoff-Ionen umgeben sind. Die  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder sind untereinander durch gegenüberliegende Kanten mit zwei anderen Oktaedern zu parallelen Ketten verbunden. Diese wiederum bilden durch Eckenverknüpfung ein dreidimensionales Netzwerk [36–39].

**Anatas** Anatas ist eine thermodynamisch instabile Form des Titandioxids, die jedoch in weiten Temperaturbereichen kinetisch stabil ist. Sie hat eine Bandlücke von 3.23 eV [38] und wandelt sich bei etwa 915 °C in Rutil um [40], wobei die Umwandlungstemperatur je nach Größe der Partikel variieren kann [41]. Die Anatas-Struktur (s. Abb. 2.1b) wird durch eine kubisch-dichteste Kugelpackung der Sauerstoff-Ionen gebildet, deren Oktaederlücken zur Hälfte von Titan-Ionen besetzt sind. Die Titan-Ionen bilden wie beim Rutil eine raumzentrierte, tetragonale Elementarzelle. Die  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder sind untereinander über jeweils vier gemeinsame Kanten verknüpft [39, 40, 42].

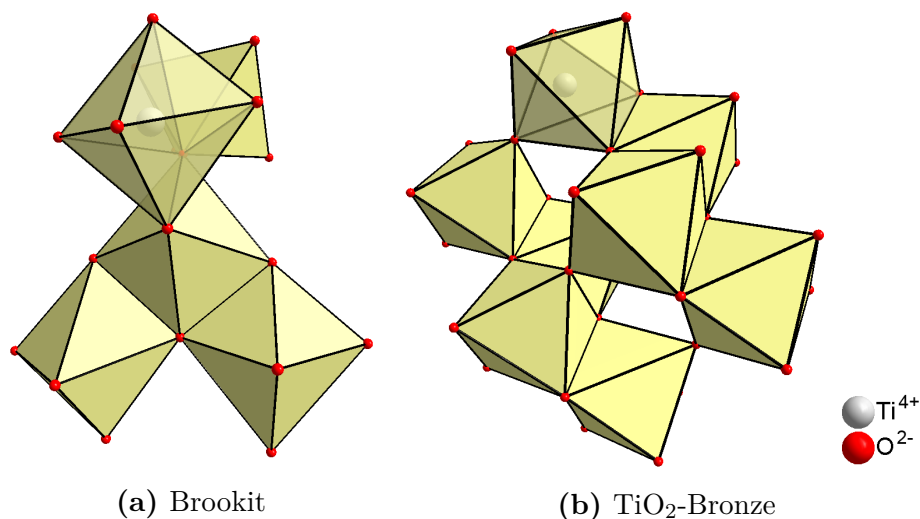




**Abbildung 2.1:** Kristallstrukturen von  $\text{TiO}_2$ .

**Brookit** Auch Brookit gehört zu den metastabilen Phasen des Titandioxids, welche sich bei  $720\text{ °C}$  in Rutil umwandelt und eine Bandlücke von etwa  $3.14\text{ eV}$  besitzt [38, 43]. Bei dieser Kristallphase bilden die Titan-Ionen ein orthorhombisches Gitter und die  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder sind über drei Kanten miteinander verknüpft [38, 43, 44] (s. Abb. 2.2a).

**$\text{TiO}_2$ -Bronze** Titandioxid-Bronze (kurz:  $\text{TiO}_2\text{-B}$ ) ist ebenfalls eine metastabile Phase. Sie wurde erstmals von *Marchand et al.* [45] im Jahr 1980 synthetisch her-



**Abbildung 2.2:** Metastabile Kristallstrukturen von  $\text{TiO}_2$ .

gestellt und erst 1996 in der Natur von *Banfield et al.* entdeckt [46]. Die dreidimensionale Kristallstruktur entspricht der von Natriumtitanat-Bronze ( $\text{Na}_x\text{TiO}_2$ ) [47], von der ihr Name abgeleitet wurde. Sie besteht aus kanten- und eckenverknüpften  $\text{TiO}_6$ -Oktaedern, die sich zu gewellten Schichten zusammensetzen, wie in Abbildung 2.2b zu sehen ist. Die Schichten wiederum bilden durch verbrückende Sauerstoffatome ein dreidimensionales Netzwerk mit Lücken und Kanälen [48, 49]. Die Bandlücke entspricht mit  $E_g = 3.2 \text{ eV}$  derjenigen von Anatas. Jedoch liegen sowohl das Valenz- als auch das Leitungsband von Anatas bei einem positiverem elektrochemischen Potential als diejenigen der  $\text{TiO}_2$ -B-Phase [50].

### 2.1.1 Nanotechnologie und Nanopartikel

Die 1915 veröffentlichte Abhandlung „Die Welt der vernachlässigten Dimensionen“ von *Wolfgang Ostwald* über Kolloide (dispergierte Nanoteilchen in Lösung) [51] war der Startpunkt der Nanotechnologie. Das Thema wurde 1960 weiter angeheizt durch *Richard P. Feynmans* Vortrag mit dem Titel „There’s plenty of room at the bottom“ [52], der auch als Vater der Nanotechnologie bezeichnet wird. Erst 59 Jahre nach der Veröffentlichung von *Ostwald*, im Jahr 1974, gebrauchte *Norio Taniguchi* den Begriff Nanotechnologie zum ersten Mal.

Neben Kolloiden, die schon vor hunderten von Jahren genutzt wurden, nahm die Bedeutung von Nanopartikeln mit der Zeit immer mehr zu. So wurde schon in der Antike das Glas von Kirchenfenstern oder Kelchen durch Goldkolloide rot gefärbt [53]. Ein sehr berühmtes Beispiel ist der Lycurgus Kelch, wobei in dem Glas Gold-, Silber- und weitere Metallnanopartikel wie Mangan dispergiert sind. Das Besondere daran ist, dass der Kelch in Reflektion grün und in Transmission rot erscheint [54]. Es gibt zahlreiche weitere Beispiele für Nanopartikel mit vielfältigen Anwendungen in der Katalyse, der Photovoltaik, Brennstoffzellen, Akkumulatoren und als Superkondensatoren. So gibt es auf Kohlenstoff basierte Nanomaterialien wie Fullerene, und Graphen. Die Existenz von Fullerenen wurde von *Osawa* auf Grundlage von Berechnungen bereits 1970 vorhergesagt [55]. *Kroto et al.* ist es 15 Jahre später gelungen, diese auch synthetisch herzustellen [56, 57]. Beim Graphen handelt es sich um isolierte einlagige Kohlenstoffschichten, die 2004 von *Novoselov et al.* hergestellt werden konnten, obwohl theoretische Berechnungen voraussagten, dass diese instabil werden würden [58]. Es gibt zahlreiche Anwendungsbeispiele für diese kohlenstoffbasierten Nanomaterialien, wobei im Folgenden nur einige wenige genannt werden. Fullerene werden als Elektronenakzeptoren in organischen Solarzellen (OPV, engl. organic photovoltaics) eingesetzt [59, 60] und Graphen kann auf Grund seiner hohen Leitfähigkeit als Superkondensator verwendet werden [59, 61]. Im Jahr 2010 hat IBM erfolgreich einen Transistor auf Graphenbasis mit einer hohen Taktrate

entwickelt [62]. Nanopartikel finden auch medizinische Anwendungen. So werden funktionalisierte Magnetit-Nanopartikel in der Krebstherapie eingesetzt, wobei die in den Körper injizierten Partikel sich bevorzugt in den Krebszellen anreichern. In einem elektrischen Wechselfeld erwärmen sich die magnetischen Nanopartikel und zerstören bzw. schwächen auf diese Weise die Krebszellen [63].

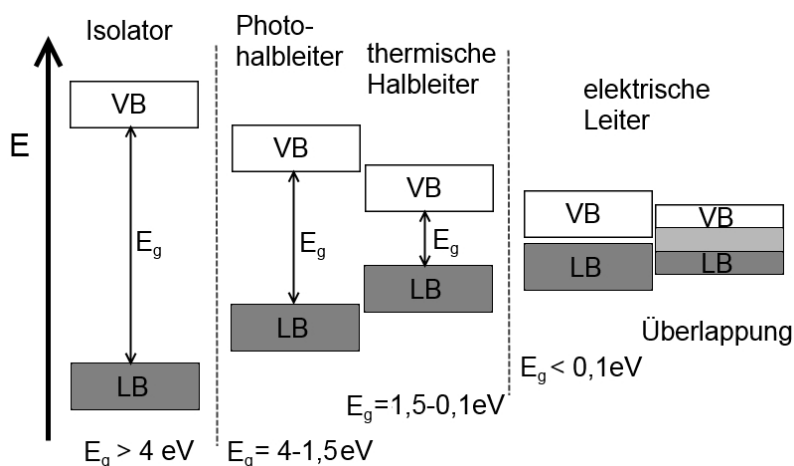
Auch Titandioxid wird zunehmend in Form von Nanopartikeln synthetisiert und genutzt. Wie im vorherigen Abschnitt bereits erwähnt wurde, kommen Anatas, Rutil und Brookit natürlich vor, weswegen zuerst diese Kristallstrukturen charakterisiert wurden. Mit zunehmender Forschungsarbeit, vor allem im Zusammenhang mit der sich entwickelnden Nanotechnologie, konnten weitere  $\text{TiO}_2$ -Phasen synthetisiert und erforscht werden [26, 30, 31]. Dabei wurde z.B. die  $\text{TiO}_2$ -B-Phase zuerst synthetisch hergestellt und erst danach in der Natur entdeckt. Bemerkenswert ist, dass sich bei Nanopartikeln oft ungewöhnliche Kristallstrukturen als stabil erweisen, was vor allem auf  $\text{TiO}_2$ -Bronze zutrifft [45].

Nanomaterialien haben charakteristische Strukturen (Korngröße, Primärpartikelgröße, Porendurchmesser), die zwischen 1 – 100 nm bzw.  $10^3 - 10^9$  Atomen pro Teilchen liegen [16]. Im Gegensatz zu Bulk-Materialien ergeben sich bei Nanopartikeln veränderte Festkörpereigenschaften, die auf zwei Ursachen zurückzuführen sind:

1. Hohe spezifische Oberfläche
2. Partikeldurchmesser und Ausdehnung eines Elektronen-Loch Paares haben dieselbe Größenordnung [16].

**Hohe spezifische Oberfläche** Bei einer hohen spezifischen Oberfläche der Nanopartikel ist der prozentuale Anteil an Oberflächenatomen stark erhöht. Dies führt dazu, dass der Anteil der Oberflächenenergie an der Gesamtenergie von Nanopartikeln zunimmt, wodurch eine Veränderung der thermodynamischen Stabilität stattfindet. Diese Änderung spiegelt sich z.B. in der Erniedrigung des Schmelzpunktes oder der Phasenumwandlungstemperatur wider. Damit geht auch einher, dass Nanopartikel andere thermodynamisch stabile Kristallstrukturen besitzen als Mikropartikel [16]. Im Fall des Phasenüberganges von Anatas zu Rutil ist belegt, dass dieser bei 10 nm großen Partikeln nicht bei über 900 °C, sondern bereits bei 525 °C eintritt. Mit dem Phasenübergang geht auch eine Verschmelzung der Partikel einher, was zur Erhöhung der Korngröße führt [41, 64, 65].

Es kommt hinzu, dass bei Nanopartikeln die Korngrenzen einen hohen Volumenanteil ausmachen, wodurch die Elektronen stark gestreut werden und der elektrische Widerstand erhöht wird. Dieser Effekt wird vor allem dann bedeutend, wenn die mittlere freie Weglänge der Elektronen größer ist als die Größe der Partikel. Jedoch nehmen durch den hohen Volumenanteil der Korngrenzen auch die Dichte von



**Abbildung 2.3:** Bandlücken  $E_g$  zwischen Valenz- (VB) und Leitungsband (LB) bei Isolatoren, Halbleitern und elektrischen Leitern. Erstellt nach [36].

Kristalldefekten und, im Fall des  $\text{TiO}_2$ , auch die Sauerstofffehlstellen zu. Da die elektrische Leitfähigkeit beim  $\text{TiO}_2$  auf diesen basiert, ist anzunehmen, dass durch diesen Effekt die Leitfähigkeit begünstigt wird [10, 16].

**Partikeldurchmesser und Ausdehnung eines Elektronen-Loch Paares haben dieselbe Größenordnung** Um diesen Effekt zu erklären, ist es zuerst notwendig den Begriff des Halbleiters zu definieren. Die Bandlücke  $E_g$  (engl. band gap) eines Materials ist diejenige Energie  $E$ , die ein Elektron aufbringen muss, um vom Valenzband (VB) zum Leitungsband (LB) zu gelangen. Beträgt die Energie mehr als 4 eV wird das Material als Isolator bezeichnet. Liegt eine Überlappung von Valenz- und Leitungsband vor oder ist die Bandlücke kleiner als 0.1 eV, so spricht man von einem elektrischen Leiter. Ist die Bandlücke kleiner als 4 eV ist das Material ein Halbleiter, wobei noch zwischen Photohalbleiter (1.5 – 4 eV) und thermischem Halbleiter (0.1 – 1.5 eV) unterschieden werden kann [36]. Alle vier in Kapitel 2.1 erwähnten  $\text{TiO}_2$ -Phasen können demnach als Halbleiter betrachtet werden, wie in Abbildung 2.3 zu sehen ist. Beim Übergang eines Elektrons aus einem voll besetzten Valenzband ins leere Leitungsband wird ein Elektronen-Loch-Paar oder Exiton erzeugt. Sowohl das Elektron im Leitungs- als auch das Loch im Valenzband sind im Halbleiterkristall frei beweglich und ermöglichen somit die elektrische Leitfähigkeit. Da Nanopartikel eine relativ geringe effektive Masse besitzen, führen die Coulomb-Wechselwirkungen zu einem großen Bindungsradius und geringer Bindungsenergie des Exitons [16]. Bei den schon intensiv erforschten CdS-Nanopartikeln beträgt die Bindungsenergie des Exitons 0.05 eV und die Bindungslänge 2.5 nm [66]. Bei  $\text{TiO}_2$ -Partikeln mit

Durchmessern, die kleiner als 3 nm sind, liegen die Exiton-Bindungslängen zwischen 0.75 – 1.9 nm, weil die effektiven Massen der Elektronen und Löcher höher sind als beim CdS [67–69]. Bei Nanopartikeln kann dieser Effekt dazu führen, dass die Bindungslänge in etwa der Partikelgröße entspricht oder diese sogar übersteigt. Um in dem Nanopartikel Platz zu finden, muss die Bindungslänge reduziert werden, was folglich die Erhöhung der Bindungsenergie bedeutet. Dieses Phänomen wird quantenmechanisch als *particle in a box*-Zustand oder *Größenquantisierungseffekt* bezeichnet. Sinngemäß bedeutet dies, dass das Exiton bzw. die Ladungsträger die begrenzenden Wände des Nanopartikels fühlen können [16]. Die Erhöhung der kinetischen Energie des Exitons führt zur Vergrößerung der Bandlücke [70, 71] und somit zur Verringerung der Leitfähigkeit.

Insgesamt betrachtet begünstigt bei Nanopartikeln ein Faktor die Leitfähigkeit (Erhöhung der Kristalldefekte an Korngrenzen) und zwei Faktoren (Streuung der Elektronen an Korngrenzen, Erhöhung der Bandlücke durch *particle in a box*-Zustand) hemmen diese. Es kann nicht zweifelsfrei gesagt werden, welche Gewichtung die einzelnen Faktoren haben. Es ist jedoch gesichert, dass die Leitfähigkeit von nanodimensioniertem TiO<sub>2</sub> hoch genug ist, um die Lithiierung zu ermöglichen [1, 2, 11, 49].

### 2.1.2 Synthesarten

**Anatas und Rutil** Rein weißes TiO<sub>2</sub> kommt in der Natur nicht vor, da es oft durch Fremdoxide verunreinigt ist. Ein sehr häufig vorkommendes Mineral, mit der Summenformel FeTiO<sub>3</sub>, ist Ilmenit, welches eine schwarze Farbe aufweist [36, 72]. Auch natürliches Rutil ist, wegen Einschlüsse fremder Mineralien wie Quarz, meist rötlich bis schwarz. Sowohl natürliches Rutil als auch Ilmenit sind die Ausgangsstoffe zur großtechnischen Herstellung von Weißpigmenten. Ilmenit kommt häufiger als Rutil vor und wird als Ausgangsstoff für den Sulfat- und den Chloridprozess verwendet. Der Sulfatprozess basiert darauf, dass FeTiO<sub>3</sub> in heißer Schwefelsäure als Titanoxysulfat und Eisensulfat in Lösung geht. Das Eisen wird zu Fe<sup>2+</sup> reduziert und durch Fällung abgetrennt. Das Zwischenprodukt TiOSO<sub>4</sub> (Titanoxysulfat) wird zu TiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O hydrolysiert und mit Impfkristallen versehen um durch die anschließenden Calcination (800 – 900 °C) reines Anatas oder Rutil zu erhalten [32]. Da sich das Rutil-Erz nicht in heißer Schwefelsäure löst, dient es als Ausgangsstoff für den Chloridprozess. Dabei wird Rutil mit Chlorgas und Koks zu TiCl<sub>4</sub> umgesetzt. Dieses wird destilliert und anschließend zusammen mit O<sub>2</sub> auf über 1000 °C erhitzt. Auf diese Weise wird die Rutilmodifikation erhalten [32, 36].

**Brookit** Brookit kommt in der Natur nur unter ganz bestimmten und nur selten auftretenden Bedingungen vor. Es ist auch synthetisch außerordentlich schwierig rei-

nes Brookit zu erhalten. Aus diesem Grund hat es in der industriellen Verwendung bisher keine Bedeutung. Jedoch zeigen neueste Forschungen, dass Brookit im Gegensatz zu Rutil und Anatas eine deutlich höhere photokatalytische Aktivität bei der H<sub>2</sub>-Entwicklung aus einer wässrigen Alkohol-Lösung aufweist [73, 74].

Zuerst wurde Brookit aus amorphem TiO<sub>2</sub> auf hydrothermale Weg bei bis zu 600 °C und bis zu Drücken von 1000 atm in Anwesenheit von NaOH hergestellt [75]. Es kann auch bei geringeren Temperaturen (120 °C) synthetisiert werden, wobei im Anschluss das Zwischenprodukt mit HCl gewaschen und dieses nochmals im Autoklaven auf 200 °C erhitzt wird [76]. Ausgehend vom TiCl<sub>4</sub> oder Titanalkoxiden wird Brookit durch Hydrolyse dargestellt, wobei diese Materialien H<sub>2</sub>O-empfindlich sind und unter Schlenk-Bedingungen gehandhabt werden müssen [77, 78]. Die Verwendung von Titan(IV)-bis(ammoniumlactat)-dihydroxid in Anwesenheit von Harnstoff hat den Vorteil, dass es in wässriger Lösung stabil und somit wesentlich leichter in der Handhabung ist. Mit dieser von *Kandiel et al.* entwickelten Methode können sowohl reine Brookit-Nanodrähte hergestellt werden, als auch Mischphasen aus Brookit-Nanodrähten und Anatas-Nanopartikeln mit einem genau einstellbaren Verhältnis [73].

**TiO<sub>2</sub>-Bronze** *Marchand et al.* stellten die B-Phase erstmals im Jahr 1980 her. Dies wurde ausgehend von Schichttitanaten mittels Ionenaustausch und anschließender Calcination realisiert [45]. Diese Methode wurde durch zahlreiche Forschungsgruppen weitergeführt und verbessert. *Feist et al.* entwickelten die Festkörpersynthese von *Marchand et al.* weiter, indem sie Gemische aus TiO<sub>2</sub> und geschmolzenen Alkalimetallcarbonaten oder -nitratn verwendeten [48]. *Armstrong et al.* stellten auf hydrothermale Weg aus Anatas TiO<sub>2</sub>-B-Nanoröhren und -drähte her. Dieser gängige Syntheseweg bestehend aus Hydrothermalsynthese, gefolgt von Ionenaustausch und Calcination, dauert jedoch relativ lange und die Gefahr ein TiO<sub>2</sub>-Phasengemisch zu erhalten, ist recht hoch [11, 22]. Von *Wessel et al.* wurde ein neuartiger, kurzer Syntheseweg zu reinem TiO<sub>2</sub>-B, basierend auf der Hydrolyse eines TiCl<sub>3</sub>-Precursors in einer Mischung aus ionischen Flüssigkeiten und Tensiden, entwickelt [79]. Die resultierenden Nanopartikel können als Bausteine für verschiedene Makrostrukturen (z.B. Mikrofasern durch Elektrospinning) verwendet werden.

Da TiO<sub>2</sub>-B eine metastabile Phase ist, führt eine längere Reaktionszeit zur zunehmenden Bildung von Anatas und Rutil [79]. Das sensible Gleichgewicht der unterschiedlichen TiO<sub>2</sub>-Phasen, besonders zwischen den stabileren Phasen Anatas und Rutil und der metastabilen B-Phase, wurde durch verschiedene Gruppen beobachtet. So bestätigen auch *Kobayashi et al.*, die TiO<sub>2</sub>-B hydrothermal aus wasserlöslichen gelben Ti-Komplexen in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> herstellen, dass je nach Reaktionsbedingungen entweder Rutil oder Anatas/TiO<sub>2</sub>-B-Gemische gebildet werden [70, 80]. Auch in der vor-

liegenden Arbeit werden meist Gemische aus Anatas/ $\text{TiO}_2$ -B oder aus Anatas/ $\text{TiO}_2$ -B/Rutil erhalten. Hydrothermal ist reinphasiges  $\text{TiO}_2$  sehr schwer herzustellen.

### 2.1.3 Nanoröhren

Bei den Nanoröhren (NTs, engl. nanotubes) handelt es sich um Hohlkörper, die meist Längen von über 100 nm aufweisen. Jedoch weisen sie abhängig von der chemischen Zusammensetzung und der Syntheseart Durchmesser, Wanddicken und Porendurchmesser von unter 100 nm auf und können in einer Dimension als Nanopartikel klassifiziert werden.

Seit der zufälligen Entdeckung der Kohlenstoffnanoröhren (CNTs, engl. carbon nanotubes) durch *Iijima* [81] im Jahr 1991 wird zunehmend an Nanopartikeln geforscht, deren Eigenschaften richtungsabhängig sind. Die Anisotropie der Nanoröhren bewirkt, dass sich deren Eigenschaften nicht nur stark von den mesoskopischen, sondern auch von den isotropen (Eigenschaften sind nicht richtungsabhängig) Nanopartikeln unterscheiden [17–19]. So können die einzelnen Röhren ausgerichtet werden, infolgedessen eine Anwendung als Nanokondensatoren denkbar wäre [18, 19]. Außerdem haben sie verschiedene Kontaktstellen wie Ränder, innere und äußere Oberflächen und strukturierte Röhrenwände. Jede dieser Kontaktstellen könnte für sich unterschiedlich funktionalisiert werden. So eignen sich z.B. nicht nur die Wände, sondern auch der Hohlraum zur Einlagerung bzw. als Wirtsmaterial [18, 19].

Neben den CNTs ist es gelungen, Nanoröhren aus Bornitrid [82] und Borcarbid [83] zu synthetisieren. Auch metallische Nanoröhren aus Bismut [84], Gold [85] oder Nickel [86] sind mittlerweile bekannt. Es gibt außerdem eine Reihe oxidischer Nanoröhren wie z.B. aus Vanadiumoxid, Aluminiumoxid,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$ . Zur Herstellung von  $\text{VO}_x$ -Nanoröhren werden CNTs als Templat verwendet, wobei diese Methode später auch verwendet wurde, um andere oxidische Nanoröhren herzustellen. Die  $\text{VO}_x$ -Nanoröhren können mit 15 – 150 nm recht große Durchmesser erreichen [18, 87].

$\text{SiO}_2$ -Nanoröhren und Mischungen aus  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -Nanoröhren können durch eine templatunterstützte Sol-Gel-Synthese hergestellt werden, wobei das verwendete Pt-Templatsalz durch Calcination entfernt wird und somit metallische Pt-Partikel in den Röhrenwänden oder direkt auf den inneren Oberflächen verbleiben. Dies ist ein eindrucksvolles Beispiel für die vielseitige Funktionalisierung von Nanoröhren, wobei eine vorstellbare Anwendung die heterogene Katalyse an den Pt-Partikeln wäre [88, 89].

Ein Beispiel für eine verheerende Wirkung von nanodimensionierten Strukturen ist das Mineral Chrysotil (weißer Asbest), welches schon in der Antike bekannt war und dessen Struktur 1956 von *Whittaker* aufgeklärt wurde [90]. Auf Grund seiner

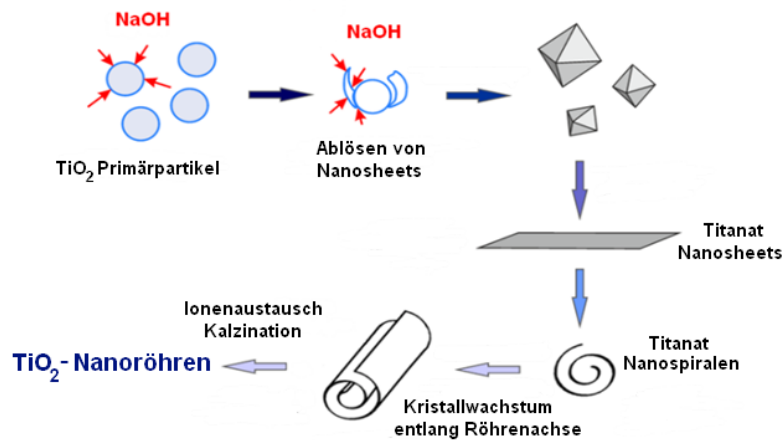
Hitzebeständigkeit wurde das Schichtsilikat bis in die 1990er Jahre in Zement eingemischt, obwohl es in den 1950er Jahren bereits Veröffentlichungen gab, die auf eine cancerogene Wirkung hindeuteten [91]. Diese basiert vermutlich darauf, dass sich die in die Lunge eingedrungenen Fasern anreichern und auf Grund ihrer elongierten Form nicht wieder ausgeschieden werden können.

**TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren** Reine TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren können mit metallfreien Templaten hergestellt werden, wie z.B. mit Tensiden oder einem Gemisch aus D- und L-Weinsäure [92]. Eine weitere Synthesemöglichkeit ist die anodische Abscheidung, mit der sowohl TiO<sub>2</sub>- [93] als auch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanoröhren hergestellt werden [94, 95].

Wie von mir gezeigt wurde, weisen die hydrothermal synthetisierten TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren (TiO<sub>2</sub>-NTs, engl. nanotubes) Durchmesser von üblicherweise 8 – 15 nm. Die Mehrschicht-Wände weisen Dicken von etwa 2 nm und Porendurchmesser von etwa 3 – 5 nm auf [96]. Damit gehören sie zu Materialien, die eine innere poröse Struktur aufweisen und nicht äquivalent mit kompakten Nanopartikeln sind. Aus den geringen Primärpartikelgrößen (Durchmesser) und Porendurchmessern ergeben sich große innere und äußere Oberflächen. Insgesamt haben die Nanoröhren demnach eine hohe spezifische Oberfläche, woraus eine große Kontaktfläche mit den Gasmolekülen der Umgebung bzw. dem Elektrolyten resultiert. Letzteres ist für die elektrochemische Li-Interkalation in Kapitel 2.2 besonders relevant, woraus hohe Li-Ionenflüsse an der Oberfläche vorausgesagt werden [97].

Diese Arbeit konzentriert sich auf die gängige Hydrothermalsynthese von TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren. Sie wird im Stahl-Autoklaven, bei 110 – 150 °C über 24 – 72 h durchgeführt und ist recht einfach, wobei die Aufarbeitung in Form des Ionenaustausches der zeitaufwendigste Schritt ist. Der Vorteil hier ist, dass Probenmengen von mehreren Gramm erhalten werden können und auch eine weitere Aufskalierung durchaus vorstellbar ist. In Abbildung 2.4 wurde der mögliche Bildungsmechanismus auf Basis der Literatur [98–100] und eigenen Beobachtungen entwickelt. Der erste Schritt ist die Dispersion des Precursors in 10 M NaOH, wobei sowohl amorphes als auch kristallines TiO<sub>2</sub> (Anatas und/oder Rutil), ebenso wie metallisches Titan eingesetzt werden können [20, 101, 102]. In Anbetracht dessen, dass TiO<sub>2</sub> kommerziell in großen Mengen recht günstig erhältlich ist und die Herstellung des Ti-Metalls sehr teuer ist, ist es ökonomisch sinnvoller, TiO<sub>2</sub> einzusetzen. Die Dispersion erfolgt entweder im Ultraschallbad oder durch längeres Rühren, um eine homogene Verteilung der Precursorpartikel zu erreichen. Dadurch wird gewährleistet, dass alle Oberflächen der Partikel gleichmäßig mit der Natronlauge benetzt sind. Die Dispersion wird nun im Ofen bei 110 – 150 °C erhitzt. Bei über 150 °C und/oder höheren NaOH-Konzentrationen werden vermehrt nicht poröse Nanodrähte erhalten [22, 103]. Bei unter 110 °C lassen sich nur Vorstufen der Nanoröhren und große Mengen nicht



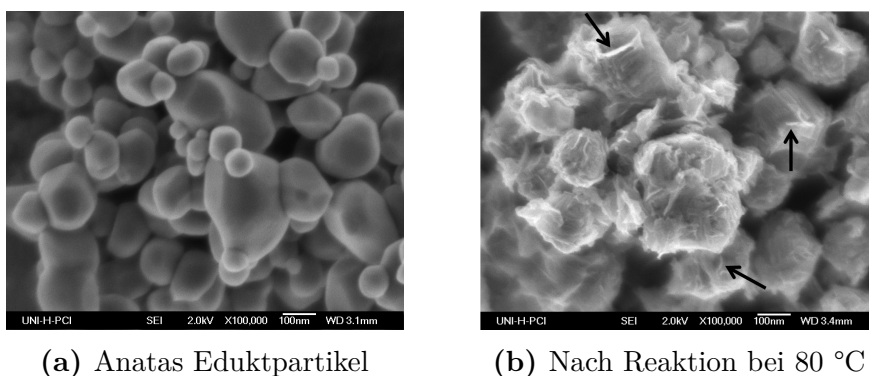


**Abbildung 2.4:** Bildungsmechanismus der Nanoröhren nach [98–100].

umgesetzter Precursorpartikel finden. Es ist erwiesen, dass beim Erhitzen die glatte TiO<sub>2</sub>-Oberfläche (s. Abbildung 2.5a) angeätzt wird, so dass sich dünne Nanosheets ablösen können. Dieser Abschälmechanismus konnte in der von mir vorgelegten Diplomarbeit bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C beobachtet werden, wobei in Abbildung 2.5b die entsprechenden Bereiche mit Pfeilen markiert sind [96].

Es gibt zahlreiche Veröffentlichungen (s.u.), die sich mit dem Bildungsmechanismus befassen. Doch trotz der sich daraus ergebenden Diskussion der Fachwelt über den genauen Ablauf, gibt es bis zum jetzigen Zeitpunkt noch keinen bekannten Konsens darüber, was zwischen der Ablösung der Nanosheets bis zu den fertigen Na-Titanat-Nanoröhren geschieht.

Laut *Kukovecz et al.* löst sich der Precursor komplett in die molekularen Bestandteile



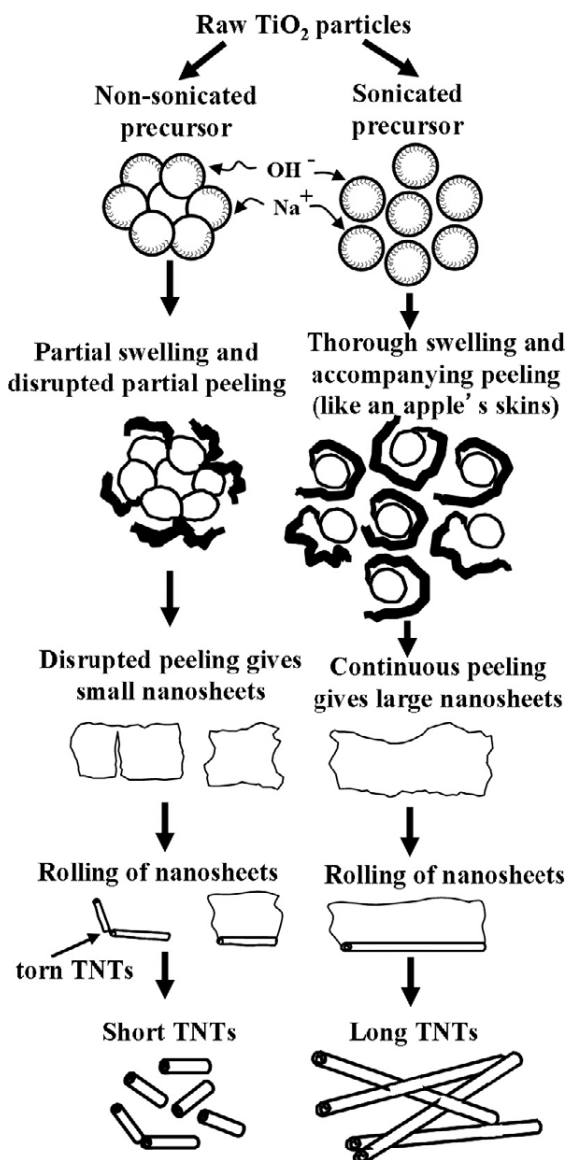
**Abbildung 2.5:** Partikel vor und nach der Reaktion bei 80 °C [96]. Die sich von der Precursoroberfläche ablösenden Nanosheets sind mit Pfeilen markiert.

( $\text{TiO}_6$ -Oktaeder) auf und rekristallisiert anschließend zu schmalen Nanospiralen aus  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . Diese dienen als Kristallkeime, wobei ein anisotropes Kristallwachstum entlang der Röhrenachse eintritt und sich Titanat-Nanoröhren ausbilden. Laut dieser Studie ist es nicht möglich, direkt aus lamellarem  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$  Nanoröhren herzustellen, da die Schichtstruktur des  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$  unter den gegebenen Bedingungen thermodynamisch stabil ist (geringere Oberflächenenergie als diejenige von  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -

Nanoröhren). Dies wird als Beweis dafür aufgeführt, dass der Mechanismus nicht über die Zwischenstufe der Nanosheets abläuft. [98]

Konträr dazu gibt es von *Bavykin et al.* die Hypothese, dass sich nach der Auflösung des Precursors zu  $\text{TiO}_3^{2-}$ -Ionen mehrlagige Nanosheets rekristallisieren und im Anschluss zu Nanoröhren aufrollen. Die Triebkraft für das Aufrollen ist die Ausbildung unterschiedlicher Abstände zwischen den Schichten, die bei Kristallisation der Nanosheets auftreten. Dadurch werden mechanische Spannungen erzeugt, die letztendlich dazu führen, dass die Nanosheets sich aufrollen. [99]

*Viriya-Empikul et al.* gehen von der Annahme aus, dass eine Auflösung zu keinem Zeitpunkt der Reaktion eintritt. Der publizierte Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 2.6 zu sehen. So lösen sich Nanosheets direkt von der Oberfläche des Precursors ab und rollen sich zu Nanoröhren auf. Die Länge der Nanoröhren hängt demnach von der Länge der Nanosheets ab, die sich von der Oberfläche des Precursors ablösen können. Als essentiell für die Ausbildung von langen Nanoröhren wird dabei die Ultraschallbehandlung der angesetzten Dispersion angesehen, die die Agglomeration der Primärpartikel auflöst und



**Abbildung 2.6:** Bildungsmechanismus nach *Viriya-Empikul et al.* [100]. Nachdruck mit freundlicher Genehmigung von IOP Publishing.

sich somit lange Nanosheets von der Oberfläche ablösen können. Wird auf eine Ultraschallbehandlung verzichtet, oder bei zu geringer Leistung durchgeführt, so wird der Abschälprozess durch die agglomerierten Partikel unterbrochen, sodass kleine Nanosheets und somit kurze Nanoröhren entstehen. Die Autoren gehen nicht darauf ein, wann die Phasenumwandlung vom  $\text{TiO}_2$ -Precursor zum Na-Titanat stattfindet. [100]

Eine mögliche Antwort für die Frage liefern *Yang et al.*, die davon ausgehen, dass der Abschälmechanismus in den zwei unterschiedlichen Ti-O-Bindungslängen von Anatas begründet liegt. Die Bindungen mit der größeren Länge werden demnach von  $\text{OH}^-$ -Ionen attackiert, so dass sich lineare Ti-O-Fragmente abschälen. Durch diesen Prozess wird die Anatas-Struktur aufgelöst, wobei die Ketten zu planaren  $(\text{TiO}_5)_n$ -Fragmenten agglomerieren und daraus Nanoröhren mit der Kristallstruktur von  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$  entstehen. [104]

Als nächster Schritt erfolgt der Ionenaustausch der  $\text{Na}^+$ -Ionen. Dabei werden diese durch  $\text{H}^+$ -Ionen beim Waschen mit verdünnter HCl ausgetauscht, wobei dies die Voraussetzung für eine Phasenumwandlung der Titanat-Struktur in eine  $\text{TiO}_2$ -Phase beim Glühen ist. Die bisher erwähnten Arbeiten gehen alle davon aus, dass die Entstehung der Nanoröhren während der Hydrothermalsynthese stattfindet. Es gibt jedoch auch zahlreiche Arbeiten, die annehmen, dass die Nachbehandlung des Rohproduktes nach der Reaktion in NaOH zur Bildung der Röhren führt [20, 105–108].

*Tsai et al.* haben festgestellt, dass nach der Ablösung von linearen Ti-O-Fragmenten  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Nanosheets gebildet werden. Diese Schichtstrukturen werden nach der Behandlung des Anatas-Precursors bei 130 °C und einer kurzen Reaktionszeit von 24 h gefunden. Durch einen nachfolgenden Ionenaustausch bei einem  $\text{pH} < 7$  findet die eigentliche Bildung von  $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Nanoröhren statt. Die Entstehung der Nanoröhren wurde als reversibler Prozess eingestuft, da eine Rückführung zu den Titanat-Nanosheets durch Rückwaschen mit NaOH möglich ist. Insgesamt wird angenommen, dass die Bildung der Nanoröhren bei Einsatz hoher NaOH-Konzentrationen, hohen Temperaturen und langen Reaktionszeiten bereits während der Hydrothermalsynthese stattfinden kann. Bei geringer NaOH-Konzentration in Kombination mit geringen Temperaturen und Reaktionszeiten, gewinnt der anschließende Ionenaustausch zunehmend an Bedeutung, so dass die Nanoröhren erst in diesem Schritt gebildet werden können. [107]

*Ren et al.* haben den Einfluss der Konzentration der Natronlauge auf die Bildung von Na-Titanat und  $\text{TiO}_2$ -Nanostrukturen bei der Hydrothermalsynthese untersucht. Sie sind zu dem Ergebnis gekommen, dass bei 2.5 molarer NaOH sowohl die Kristallstruktur als auch die Morphologie des Precursors erhalten bleibt. Erst bei Erhöhung der Konzentration können die  $\text{Na}^+$ -Ionen in die Kristallstruktur des Precursors in-

terkalieren, was zur Ausbildung einer  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -Schichtstruktur führt. Durch den Ionenaustausch von  $\text{Na}^+$ -Ionen gegen die größeren  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen findet eine Aufweitung des Schichtabstandes statt, der ein Abschälen von Nanosheets ermöglicht. [109] Im Rückkehrschluss bedeutet dies, dass auch die Ausbildung der Nanoröhren erst durch den Ionenaustausch generiert wird.

*Li et al.* untersuchten die Abhängigkeit der Partikelgröße des Precursors auf die Erscheinungsform des Produktes. Sie fanden heraus, dass 5 nm große Anatas-Partikel bei einer kurzen Reaktionszeit von 20 h und geringer Temperatur von 110 °C eine vollständige Umsetzung zu Na-Titanat-Nanofasern zur Folge hat. Bei gleichbleibenden Reaktionsbedingungen und 30 – 50 nm großen Precursorpartikeln ergab sich ein Gemisch aus nicht abreagiertem Ausgangsmaterial und Na-Titanat-Nanosheets. Nanoröhren aus diesem Precursor konnten erst durch eine deutliche Verlängerung der Reaktionszeit auf 168 h synthetisiert werden. Die daraus gezogenen Schlüsse sind, dass durch Interaktion von  $\text{OH}^-$ -Ionen mit der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche Einschiebung von Nanosheets, die aus  $\text{TiO}_6$ -Oktaedern aufgebaut sind, abgelöst werden. Durch die Bindungsbrüche im Kristallgitter des  $\text{TiO}_2$  sind die Nanosheets koordinativ ungesättigt und dementsprechend negativ geladen. Zur Ladungskompensation werden  $\text{Na}^+$ -Ionen interkaliert, so dass sich eine Schichtstruktur ausbildet und Mehrschicht-Nanosheets entstehen. Die Länge vergrößert sich durch ein epitaxiales Wachstum. Bei einer langen Reaktionszeit können diese so groß werden, dass sie auf Grund der hohen Oberflächenenergie destabilisiert werden und die Stabilisierung durch das Aufrollen zu Nanoröhren erreicht werden kann. Ausgehend von kleinen Precursorpartikeln und kurzen Reaktionszeiten, findet ebenfalls eine Ablösung der Nanosheets von den Precursorpartikeln statt. Jedoch verhindert die kurze Reaktionszeit ein epitaxiales Wachstum entlang der c-Achse, so dass die gebildeten Fasern die gleiche Größenordnung wie die Precursorpartikel aufweisen. In Korrelation mit den theoretischen Berechnungen von *Zhang et al.*, die einen optimalen Röhrenradius von 4.16 nm bestimmt haben [110], wurde von *Li et al.* 13 nm als die kritische Größe für Precursorpartikel bestimmt. Sind die Precursorpartikel kleiner, so werden nur Nanofasern gebildet. Liegen größere Partikel vor, so können genügend große Nanosheets entstehen, die sich zu Röhren aufrollen können. [111]

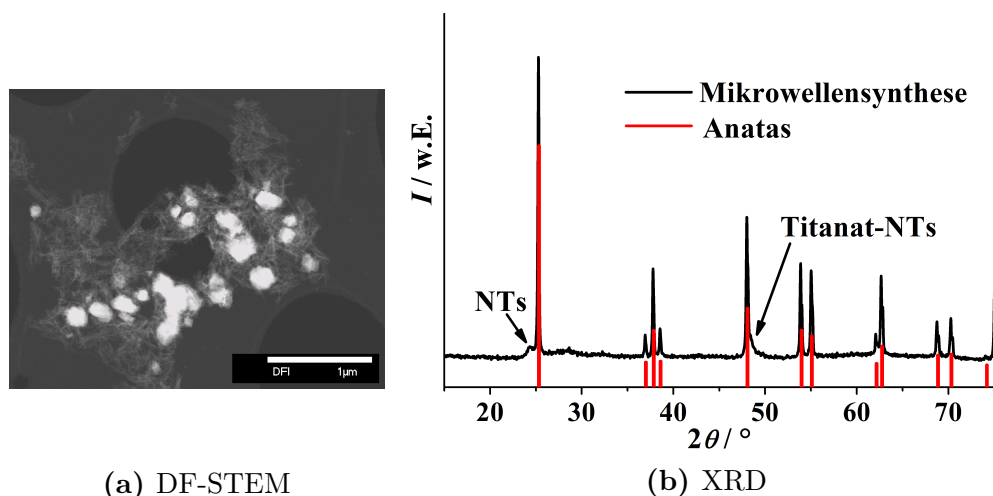
*Wu et al.* machen ähnliche Annahmen wie *Li et al.*, jedoch gibt es zwei entscheidende Unterschiede. Von *Wu et al.* wird eine Auflösung und nachfolgende Kristallisation zu Nanosheets mit anschließendem Dickenwachstum postuliert. Dabei findet zuerst eine teilweise Auflösung des Precursors zu  $\text{TiO}_3^{2-}$ -,  $\text{TiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ -Ionen und  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n+m}^{2m-}$ -Polytitanaten statt. Noch bevor der Precursor vollständig aufgelöst ist, kristallisieren Keime von  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -Schichten bevorzugt an den Kanten der ursprünglichen  $\text{TiO}_2$ -Partikel. Mit fortschreitender Reaktionszeit findet ein Dickenwachstum in b- bzw. (010)-Richtung statt. Diese Schichten werden bei Abkühlung

entlang der (010)-Ebene in Nanosheets aufgespalten, die sich anschließend in c- bzw. (001)-Richtung zu Nanoröhren aufrollen. Die Durchmesser der Röhren hängen demnach von der Dicke der kristallisierten  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -Schichten ab [112].

Der letzte Schritt, um von der H-Titanat-Form der Nanoröhren zur  $\text{TiO}_2$ -Form zu kommen, ist das Glühen der Probe über 4 h in Inertgasatmosphäre (Ar oder  $\text{N}_2$ ) bei 380 °C. Je nach Art des Ionenaustausches mit HCl entstehen unter Wasserverlust Anatas- und/oder  $\text{TiO}_2$ -B-Nanoröhren. In der Literatur gibt es auch Vorschriften, in denen die Calcination ohne Verlust der röhrenförmigen Morphologie an Luft durchgeführt wird [11]. Ebenso gibt es Veröffentlichungen, in denen die Nanoröhren bei einstündiger Calcination an Luft bereits bei 300 °C zerstört werden [111]. Mögliche Erklärungen für solch eklatante Unterschiede der Calcinationsbedingungen wurden bisher weder diskutiert, noch einer Untersuchung unterzogen. Es ist jedoch vorstellbar, dass unterschiedliche Bedingungen bei der Aufarbeitung der Nanoröhren (pH-Wert und Art der Säure, Dauer des Ionenaustausches) die Stabilität der Titanat- und letztendlich der  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren beeinflussen.

Neben der weit verbreiteten Hydrothermalsynthese gibt es Ansätze diese durch Einsatz der Mikrowelle zu beschleunigen [113, 114]. Jedoch konnte in der von mir vorgelegten Diplomarbeit experimentell bewiesen werden [96], dass die sehr kurzen Reaktionszeiten von einigen Stunden nicht zur vollständigen Umsetzung des Precursors führen und somit keine hohen Ausbeuten erzielt werden können. Dies wird durch Raster-Transmissionselektronenmikroskopische- (engl. scanning transmission electron microscopy, STEM-) Aufnahmen untermauert (s. Abbildung 2.7a), in denen die hellen Partikel dem Precursor zugeordnet werden können. Die Nanoröhren befinden sich auf und neben den Precursorpartikeln. Dieser Befund wird mit Hilfe des Röntgendiffraktogramms (engl. X-ray diffraction, XRD) in Abbildung 2.7b bestätigt, da die intensiven Reflexe des Anatas Precursors, die recht schwachen der Nanoröhren, überlagern. Der breite Reflex bei etwa 25 °, der eine geringe Intensität hat, kann den Titanat Nanoröhren zugeordnet werden. Außerdem besitzt der Reflex bei etwa 48 ° eine breite Schulter, die ebenso von der Titanat-Phase stammt. Zur geringen Ausbeute kommt noch hinzu, dass bis jetzt eine Aufreinigung bzw. Trennung des Precursor/Nanoröhren-Gemisches nicht möglich ist, da die synthetisierten Nanoröhren stark an der Oberfläche der Precursorpartikel adsorbieren [96]. Anhand dieser Befunde stellt die Mikrowellensynthese keine Alternative zur Hydrothermalsynthese dar.

Die Gesamtheit dieser zitierten Arbeiten wirft die Frage auf, ob ein Konsens über den Bildungsmechanismus überhaupt möglich ist. Beim aktuellen Stand der Forschung muss dies definitiv verneint werden. Das ist besonders deswegen schwierig, da jede Gruppe unterschiedliche Reaktionsbedingungen wählt. So gibt es Annahmen, dass schon die Stärke der NaOH-Lauge, die Bildung der Titanatphase beeinflusst [107].



**Abbildung 2.7:** STEM-Bild und XRD einer mikrowellensynthetisierten Probe. Im Dunkelfeld-Modus (DF-STEM) können die hellen, mehrere Hundert nm-großen Anatase Precursorpartikel sichtbar gemacht werden. XRD: Die schmalen Reflexe hoher Intensität  $I$  stammen von den hochkristallinen Anatase-Precursorpartikeln. Die Titanat-Phase der Nanoröhren kann den breiten Reflexen geringer Intensität zugeordnet werden [96].

Vergleicht man die Synthese aller oben erwähnten Quellen, so ist zwar die Lauge meist 10 M, jedoch sind die Verhältnisse von Ti und NaOH stets unterschiedlich, was effektiv einen Einfluss auf den Ätzprozess der NaOH-Lauge auf die  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche hat. Außerdem benutzen einige Gruppen selbst hergestelltes  $\text{TiO}_2$  [111, 112, 115] andere dagegen kommerziell erhältliches. Auch die Kristallphasen variieren. So wird Anatase [98, 99, 109, 111], Rutil [20, 111], P25 (Anatas:Rutil-Gemisch 7:3) [107] und amorphes  $\text{TiO}_2$  [112] eingesetzt. Auch die Reaktionszeiten und Temperaturen fallen unterschiedlich aus. Es wäre daher zwingend notwendig, dass alle forschenden Gruppen exakt die gleichen Reaktionsbedingungen wählen, um wirklich vergleichbare Daten zu erhalten. Dies ist jedoch ein grundsätzliches Problem, welches schwer umsetzbar ist, da viele Reaktionsbedingungen oft systematisch bestimmt sind, ohne dass es dem Experimentator bewusst ist. Beispiele wären da die Raumtemperatur, Luftdruck und -feuchtigkeit, Temperatursteuerung des verwendeten Ofens, Reinheit der verwendeten Reagenzien etc. Außerdem müssen fundierte und detaillierte Studien über die Stabilitäten der verschiedenen Na- und H-Titanatphasen vorhanden sein, um die Phasenzusammensetzung der Titanat-Nanoröhren bestimmen und vor allem steuern zu können. Bisher wurden jedoch nur Phasendiagramme des  $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2$ -Systems ab 400 °C erforscht [116, 117]. Daten für die bei der Hydrothermalsynthese auftretenden Temperaturen sind nicht vorhanden.

Zur Aufklärung des Bildungsmechanismus wären TEM-in-situ Messungen nötig,

mit denen man beobachten könnte, ob ein Auflösungsprozess des Precursors und anschließende Rekristallisation von Nanosheets stattfindet oder nicht. Hier könnte auch zweifelsfrei geklärt werden, ob ein orientiertes Kristallwachstum entlang der Röhrenachse stattfindet. Ergänzend dazu wäre es gut, wenn in dieser Zeit in-situ die Konzentration von gelösten Ti-Spezies bestimmt werden könnte. Solche Messungen sind jedoch schwer oder gar nicht umsetzbar, da z.B. TEM-Messungen nicht in einer Lösung, sondern im Vakuum durchgeführt werden. Die in-situ-Bestimmung von gelösten  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen wäre theoretisch denkbar, jedoch mit einem großen Aufwand an Planung und Bau einer entsprechenden Messzelle verbunden.

Mit den begrenzten Möglichkeiten, die außerhalb von in-situ Untersuchungen liegen, ist ein Ziel dieser Arbeit Teile des Bildungsmechanismus zu klären. Der Schwerpunkt liegt jedoch auf der Charakterisierung der hergestellten Nanoröhren, was die Na- und H-Titanat-, die  $\text{TiO}_2$ - und letztendlich die  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ -Nanoröhren einschließt.

#### 2.1.4 Lithium-Interkalation

Die Lithium-Interkalation kann zum einen elektrochemisch oder durch die Reaktion mit n-Butyllithium erfolgen. Die chemische Lithiierung wird häufig zu Vergleichszwecken zur elektrochemischen Methode verwendet [118] oder für die sehr langsame Interkalation in Einkristallen genutzt [119]. Die Grundlagen der elektrochemischen Methode werden in Kapitel 2.2 näher behandelt. Die Vorteile dieser Methode sind, dass die zu interkalierende  $\text{Li}^+$ -Menge durch Anwendung des FARADAYSCHEN Gesetztes (Gleichung 3.22) über die angelegte Stromstärke und deren Dauer sehr präzise gesteuert werden kann. Des Weiteren kann sowohl durch galvanostatische als auch durch potentiostatische Reaktionsführung das Titandioxid charakterisiert werden. So ist die Cyclovoltammetrie, die als Spektroskopie des Elektrochemikers bezeichnet wird [120], eine sehr empfindliche Methode zur Bestimmung von unterschiedlichen Phasen des Titandioxids [35, 121]. Sie dient außerdem zur Untersuchung der Mechanismen der Lithium-Interkalation (siehe Cyclovoltammetrie auf S. 59 ff.) als auch zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten des  $\text{Li}^+$ -Ions im Titandioxid-Festkörper (siehe RANDLES-ŠEVČIK-Methode auf S. 61 ff.). Neben der Möglichkeit, eine genau definierte  $\text{Li}^+$ -Menge ins Titandioxid zu interkalieren, dient die galvanostatische Reaktionsführung der Bestimmung der Kapazität und der Cyclenstabilität (siehe S. 62), was die relevante Fragestellung beim Einsatz des Titandioxids als Anodenmaterial darstellt.

Die elektrochemische Lithium-Interkalation in das Titandioxid wurde bereits intensiv erforscht. Dabei wurden sowohl die verschiedenen Kristallphasen wie Anatas [21], Rutil [23] und die  $\text{TiO}_2$ -B-Phase [22] als auch unterschiedliche Partikelgrößen und

Morphologien wie geordnet-mesoporöses TiO<sub>2</sub> [24, 35], Nanopartikel [122], Nanodrähte [22] und Nanoröhren [1, 11] untersucht.

Rutil ist die Phase, die die geringste Lithium-Insertionskapazität mit  $x = 0.35$  aufweist [23]. Anatas kann einen maximalen Li<sup>+</sup>-Gehalt von  $x = 0.5$  aufnehmen [123, 124]. Bei der Untersuchung von mesoporösem Anatas lassen sich sogar Li<sup>+</sup>-Gehalte bis  $x = 0.96$  erreichen [24]. Dabei weist reines Anatas eine tetragonale Struktur mit der Punktgruppe  $I41/amd$  auf [124]. Bei der Lithium-Interkalation findet zuerst eine Expansion der Kristallgitters statt. Ab einem Li<sup>+</sup>-Gehalt von  $x = 0.49$  lässt sich anhand der Röntgendiffraktometrie das Auftauchen einer zweiten Kristallphase nachweisen, die ab  $x = 0.59$  die dominierende Phase ist. Die Phase besitzt eine orthorhombische Kristallstruktur und wird als lithiumreiche Phase bezeichnet [24]. Sie besitzt die Punktgruppe  $Imma(74)$ , wobei gleichmäßig geformte TiO<sub>6</sub>-Oktaeder in der Struktur vorliegen. Im Vergleich zum Anatas nimmt die Länge der Elementarzelle in  $c$ -Richtung zu und in  $b$ -Richtung ab. Die Längen der Elementarzelle betragen  $a = 3.8141$ ,  $b = 4.0771$  und  $c = 9.042$  [125].

Die Kapazität der TiO<sub>2</sub>-B-Phase ist im Vergleich zu Rutil und Anatas am höchsten und liegt bei TiO<sub>2</sub>-B-Nanodrähten bei  $x = 0.86$  [22] und bei TiO<sub>2</sub>-B-Nanoröhren sogar bei  $x = 1.01$  [11]. Diese Werte entsprechen  $275 \frac{\text{mA}}{\text{g}}$  bzw.  $338 \frac{\text{mA}}{\text{g}}$ . Bemerkenswert ist, dass während der Lithium-Interkalation lediglich eine Gitterexpansion und keine Phasenumwandlung der TiO<sub>2</sub>-B-Phase auftritt [11, 22]. Dies trägt maßgeblich zu der hohen Reversibilität der Lithium-Interkalation bei.

Es gibt zahlreiche Veröffentlichungen zum Entstehungsmechanismus der Nanoröhren die Hydrothermalsynthese betreffend. Auch wurden die Nanoröhren umfassend mittels Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgendiffraktometrie untersucht. Im Gegensatz dazu sind jedoch nur wenige Studien vorhanden, die ergänzend zu den physikalischen Analysen elektrochemische Untersuchungsmethoden nutzen. *Armstrong et al.* untersuchten hauptsächlich die Kapazität und die Cyclenstabilität von TiO<sub>2</sub>-B-Nanoröhren, wobei bis zu 50mal cyclisiert wurde [11]. *Gao et al.* untersuchten Anatas-Nanoröhren [1], jedoch waren sowohl die cyclovoltammetrischen als auch die galvanostatischen Cyclisierungen auf lediglich zwei bis drei Cyclen begrenzt. Eine Untersuchung der Cyclenstabilität erfolgte nicht. Wie bereits *Zukalova et al.* feststellten, ist eine weitere Problematik dieser und anderer Studien [126, 127], dass reines Anatas bzw. Anatas-Nanoröhren schwer zu synthetisieren sind und Verunreinigungen durch die TiO<sub>2</sub>-B-Phase mehrfach übersehen wurden [128]. Abhilfe schafft hier die Cyclovoltammetrie, mit der eine genaue Analyse der einzelnen TiO<sub>2</sub>-Phasen in den Nanoröhren möglich ist.

*Kim et al.* untersuchten ebenfalls Anatas-Nanoröhren, wobei zur Strukturaufklärung nur die Röntgendiffraktometrie diente. Elektrochemisch wurde lediglich die Kapazität bestimmt, wobei maximal 30-Mal cyclisiert wurde. Cyclovoltammetrische



Untersuchungen, die die Reinheit der Anatas-Phase belegen, erfolgten nicht [2]. Insgesamt betrachtet, wurde bei keiner der vorliegenden Studien die gesamte Palette der oben beschriebenen elektrochemischen Methoden ausgenutzt. In dieser Arbeit soll daher neben der physikalischen Charakterisierung, die sowohl die Röntgendiffraktometrie, die Elektronenmikroskopie und die Raman- und UV-vis-Spektroskopie einschließt, auch eine umfassende elektrochemische Charakterisierung der TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren durchgeführt werden.

## 2.2 Elektrochemie

### 2.2.1 Die elektrochemische Zelle

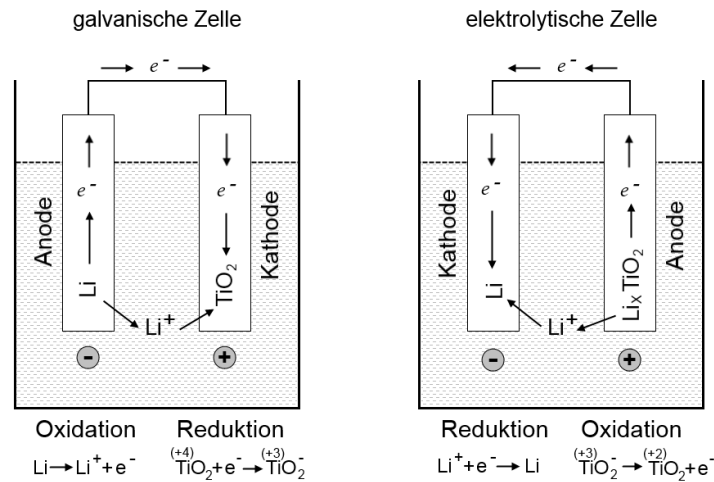
Bei der elektrochemischen Reaktion läuft eine chemische Reaktion in Kombination mit der Wanderung von elektrischen Ladungen oder dem Auftreten von elektrischen Potentialen ab [129]. Dabei geht es hauptsächlich darum, wie aus spontan ablaufenden chemischen Reaktionen Elektrizität gewonnen werden kann bzw. wie nicht spontan ablaufende Reaktionen mit Hilfe der Elektrizität erzwungen werden können [130].

Die dafür verwendete elektrochemische Zelle besteht aus zwei elektrisch leitenden Elektroden, die in eine Elektrolytlösung getaucht sind. Die Elektrolytlösung besteht aus einem Lösemittel oder einem Gemisch aus mehreren Lösemitteln, in welchem das Leitsalz in gelöster Form vorliegt [131]. Der in dieser Arbeit verwendete Elektrolyt besteht aus dem Leitsalz  $\text{LiPF}_6$ , welches in einem Gemisch aus Ethylencarbonat und Diethylcarbonat gelöst ist.

Der Teil einer elektrochemischen Zelle in der jeweils eine Elektrode vorhanden ist, wird als Elektrodenraum bezeichnet. Damit Elektronen durch den äußeren Stromleiter fließen können, muss der Stromkreis geschlossen sein. Dies ist nur dann möglich wenn ein Ionenfluß zwischen den beiden Elektrodenräumen möglich ist. Dies führt dazu, dass die Elektroden in einer elektrochemischen Zelle entweder in eine gemeinsame Elektrolytlösung eintauchen müssen oder dass die getrennten Elektrodenräume, die jeweils mit einem unterschiedlichen Elektrolyten gefüllt sind, durch einen Stromschlüssel bzw. Salzbrücke verbunden sind [131]. Die Elektrodenräume, der in dieser Arbeit verwendeten Zellen, sind durch einem porösen Separator getrennt, wobei beide Elektroden in dieselbe Elektrolytlösung eintauchen.

Prinzipiell gibt es zwei Arten von elektrochemischen Zellen. Die galvanische und die elektrolytische Zelle. In der galvanischen Zelle erzeugt eine freiwillig ablaufende Reaktion einen elektrischen Strom, d.h. chemische gespeicherte Energie wird in elektrische umgewandelt. In einer elektrolytischen Zelle wird durch das externe Anlegen eines elektrischen Stromes oder durch die Erzeugung einer Potentialdifferenz eine chemische Reaktion, die nicht freiwillig abläuft, erzwungen [9, 131].

Um eine funktionierende elektrochemische Zelle zu konstruieren, müssen die Aktivmaterialien der Elektroden aus einer geeigneten Kombination bestehen, d.h. eine Elektrode muss als Reduktionsmittel fungieren und die andere Elektrode als Oxidationsmittel. Mithilfe der elektrochemischen Spannungsreihe kann solch eine Kombination ermittelt werden. Dabei wird das Standardpotential  $E^0$  eines Redox-Paares, welches ein Maß für die elektronenziehende Kraft der Elektrode ist, in Referenz zur Normal-Wasserstoffelektrode (NHE = engl. normal hydrogen electrode) mit einem



**Abbildung 2.8:** Die elektrochemische Zelle kann als galvanische oder elektrolytische Zelle betrieben werden.

Potential von 0 V angegeben. Dabei bezieht sich das Potential immer auf die Reduktionsreaktion. Je negativer das Standardpotential, desto größer ist seine Neigung Elektronen abzugeben und andere Stoffe zu reduzieren. [130]

Das Standard-Elektrodenpotential für das Redoxpaar  $\text{Li}^+/\text{Li}$  beträgt  $E^0 = -3.045 \text{ V}$  und ist folglich ein starkes Reduktionsmittel [9]. Das zweite für diese Arbeit relevante Redoxpaar ist  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$  mit einem Standardpotential von  $E^0 = 0 \text{ V}$  [131]. Dieses fungiert dementsprechend als Oxidationsmittel.

Die jeweiligen Halbreaktionen finden räumlich getrennt in den jeweiligen Elektrodenräumen statt. Dabei läuft die Reduktion definitionsgemäß an der Kathode und die Oxidation an der Anode statt. In einer galvanischen Zelle ist die Anode der Minus-Pol, da durch die Oxidation Elektronen auf die Elektrode übergehen und diese negativ aufgeladen wird. Die Kathode ist der Plus-Pol, da der Elektrode die Elektronen entzogen werden müssen, damit die Reduktion stattfinden kann. Es bleibt also eine positive Ladung auf der Kathode zurück. Bei der elektrolytischen Zelle sind die Anode und die Kathode an die Oxidation bzw. die Reduktion als Begriff gebunden, jedoch ist die Anode nun der Plus-Pol und die Kathode der Minus-Pol. Dies liegt daran, dass die chemische Reaktion nicht freiwillig abläuft, so dass an der Kathode Elektronen zur Verfügung gestellt werden müssen, um eine Reduktion zu erzwingen bzw. der Anode diese Elektronen entzogen werden müssen. Bei einer Redoxreaktion, die reversibel ist, kann die dazugehörige Zelle sowohl als galvanische als auch als elektrolytische Zelle betrieben werden. Für die Zelle  $\text{Li}^+(\text{aq})|\text{Li}(\text{s}) || \text{TiO}_2(\text{s})|\text{Li}_x\text{TiO}_2(\text{s})$  ist dies in Abbildung 2.8 dargestellt. In der galvanischen Zelle besteht die Anode aus elementarem Lithium und ist der Minus-Pol, da sie ein negativeres Potential besitzt (ca. -3 V). Die Kathode besteht aus reinem  $\text{TiO}_2$  und

ist der Plus-Pol, da sie ein positiveres Potential besitzt (0 V). An der Li-Elektrode findet folgende Oxidation statt:

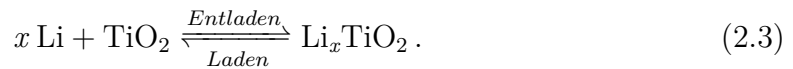


dabei diffundieren die freigesetzten  $\text{Li}^+$ -Ionen in die Elektrolytlösung. Demgegenüber findet an der  $\text{TiO}_2$ -Elektrode die Reduktion statt:



Die Elektronen fließen über den äußeren Stromkreis von der Li- zur  $\text{TiO}_2$ -Elektrode. In der Zelle findet ein Fluss der  $\text{Li}^+$ -Ionen von der Li- zur  $\text{TiO}_2$ -Elektrode statt, so dass die  $\text{Li}^+$ -Ionen in das  $\text{TiO}_2^-$  zwecks Ladungsausgleich interkaliert werden und  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  gebildet wird.

In der elektrolytischen Zelle findet der entgegengesetzte Prozess statt. Die Polarität der Zelle bleibt dabei unverändert, jedoch fungiert nun die  $\text{TiO}_2$ -Elektrode als Anode und die Li-Elektrode als Kathode. Die Oxidation von  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  zum  $\text{TiO}_2$  findet an der Anode und die Reduktion von  $\text{Li}^+$  zu elementarem Li an der Kathode statt. Insgesamt findet folgende Gesamtreaktion statt:



Im Allgemeinen wird eine elektrochemische Zelle als geladen bezeichnet wenn zwischen den beiden Elektroden eine hohe Spannungsdifferenz herrscht. Ist diese klein, so ist die Zelle entladen. Zu Beginn des galvanostatischen Betriebs beträgt die Spannung der Zelle ca. 3 V. Dies ergibt sich aus der Differenz der Standardpotentiale von  $\text{Li}^+/\text{Li}$  und von  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ :

$$E_{\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}}^0 - E_{\text{Li}^+/\text{Li}}^0 = |0 - 3.045| \text{ V} = 3.045 \text{ V}. \quad (2.4)$$

Vor Beginn der Reaktion ist die Zelle somit geladen, wobei der Ladezustand sich hier nicht auf die Beladung des Titandioxids mit  $\text{Li}^+$  bezieht, sondern auf die Potentialdifferenz der elektrochemischen Zelle. Folglich wird die Zelle im galvanostatischen Betrieb entladen und im elektrolytischen Betrieb geladen.

Um eine Verwechslung der Begriffe Anode und Kathode zu vermeiden, gibt es die allgemeingültige Konvention, dass die Elektroden entsprechend ihrer Funktion beim Entladevorgang benannt werden [132]. Dies bedeutet für die vorliegende Halbzelle, dass die  $\text{TiO}_2$ -Elektrode als Kathode und die Li-Elektrode als Anode bezeichnet werden. Mit dem Begriff Halbzellen werden diejenigen Zellen bezeichnet, die elementares Lithium als negative Elektrode aufweisen. In Vollzellen hingegen wird das Lithium-Metall durch ein anderes reduktives Material wie z.B. Graphit ersetzt.

### 2.2.2 Primär- und Sekundär-Zellen

Primärzellen sind galvanische Zellen, in denen die elektrochemische Reaktion in eine Richtung freiwillig abläuft. Dabei ist mindestens eine Elektrodenreaktion unumkehrbar bzw. irreversibel. Die im Primärelement gespeicherte Energie wird direkt in elektrische Energie umgewandelt. Ein bekanntes Beispiel dafür ist das Leclanché-Element, in dem die Kathode aus Zink und die Anode aus  $\text{MnO}_2$  besteht. Der Elektrolyt ist eine wässrige  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung. Dabei reagieren die anodisch oxidierten  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen irreversibel mit dem Elektrolyten zum inaktiven  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ .

Lithiumbatterien mit metallischem Lithium als Anodenmaterial gehören ebenfalls zu den Primärelementen. Ein Beispiel für Lithiumbatterien ist das Lithium-Schwefeldioxid-System ( $\text{Li-SO}_2$ ) mit einer Ruheklemmspannung von 2.9 V, bei der aus den Ausgangsstoffen  $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$  entsteht.

Die Vorteile der Lithiumbatterien beruhen darauf, dass Lithium ein stark negatives Standardpotential mit  $E^0 = -3.045 \text{ V vs. NHE}$  besitzt. Bei geeigneter Wahl der positiven Elektrode führt dies zu hohen Ruheklemmspannungen von etwa 4 V. Daneben weist Li-Metall eine geringe molare Masse von  $M = 6.939 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$  auf, was zu hohen theoretischen Kapazitäten führt. Es können somit kleine Batterien mit möglichst großem Energieinhalt produziert werden. Zudem werden dafür keine teuren Rohstoffe benötigt, wobei als Elektrolyt wasserfreie organische oder anorganische Flüssigkeiten gewählt werden. Dies führt dazu, dass die Selbstentladung der Batterie sehr gering ist, da sich bei Kontakt mit dem Elektrolyt eine Passiv- bzw. Schutzschicht auf der Oberfläche der Li-Elektrode ausbildet, so dass Korrosionsreaktionen nicht stattfinden können. Diese Schutzschicht löst sich bei der Stromentnahme zeitverzögert wieder auf. Insgesamt resultiert daraus eine lange Lebensdauer der Lithiumbatterien. Bei Uhrenbatterien beträgt die Betriebsdauer oft mehr als zehn Jahre.

Der Nachteil bei diesen Batterien ist jedoch der Sicherheitsaspekt, der auf der hohen Reaktivität des elementaren Lithiums basiert. So kann es bei einem Kurzschluss zur Erwärmung und schließlich zum Brand kommen. Weiterhin ist der Einsatz hochgiftiger Chemikalien wie des  $\text{F}^-$ -haltigen Elektrolyten problematisch bei der Entsorgung und im Fall eines Auslaufens der Batterie.

Im Gegensatz zu den Primärzellen sind bei Sekundärzellen die Elektrodenreaktionen umkehrbar, so dass sowohl gespeicherte chemische Energie in elektrische umgewandelt werden kann als auch umgekehrt. Durch externes Anlegen einer Spannung kann die Zelle somit aufgeladen werden und steht als Stromlieferant zur Verfügung. Ein sehr bekanntes Beispiel einer Sekundärzellen ist der Blei-Säure-Akkumulator, der als Autoakkumulator seine Anwendung findet. Die Kathode besteht aus  $\text{PbO}_2$ , die Anode aus  $\text{Pb}$  und der Elektrolyt ist eine wässrige  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung. Beim Entladen findet eine Komproportionierung des vierwertigen  $\text{PbO}_2$  und des elementaren Bleis

zum zwei-wertigen  $\text{PbSO}_4$  statt. [9]

Auf Grund der Gefährlichkeit der Li-Metallbatterien wurde zunehmend an Li-Ionen-Akkumulatoren geforscht. Ein Beispiel für eine kommerzielle sekundäre Li-Ionen-Batterie ist das Graphit- $\text{LiCoO}_2$ -System von Sony [4].

### 2.2.3 Elektrodenmaterialien

Als Elektrodenmaterialien in Batterien und Akkumulatoren kommen zahlreiche Stoffe in Frage. Es werden üblicherweise stark oxidierende und stark reduzierende Materialien kombiniert. Das in dieser Arbeit untersuchte  $\text{TiO}_2$  wird als negative Elektrode, also als Anodenmaterial, verwendet. In Kombination mit elementarem Lithium als negative Elektrode wird es jedoch wie bereits erwähnt als Kathode betrieben. Lithium als Anodenmaterial hat den Vorteil, dass es eine sehr hohe spezifische Kapazität ( $3860 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ ) sowie ein stark negatives Potential besitzt, was in einer hohen Zellspannung resultiert. Es hat jedoch zahlreiche Nachteile, die letztendlich ein großes Sicherheitsrisiko bedeuten. Dies liegt darin begründet, dass während des Ladevorgangs elementares Lithium auf der Elektrodenoberfläche als Schaum und in Form von Dendriten abgeschieden wird. Diese sogenannten Lithium-Plattierungen können den Separator durchdringen und somit zum Kurzschluss und der Entladung der Zelle führen. Auf Grund der Wärmeentwicklung kann es zum Brand oder sogar zur Explosion der Zelle kommen. Ein weiterer Nachteil ist die geringe Cyclisierungseffizienz, die während der ersten Lade- und Entladecyclen stark abnimmt. Heutzutage wird Lithium als Anodenmaterial hauptsächlich in Knopfzellen verwendet. Die Knopfzelle ist eine Primärzelle (siehe Kapitel 2.2.2), also eine nicht wieder aufladbare Batterie, bei der eine hohe Cyclisierungseffizienz nicht erforderlich ist. Knopfzellen werden häufig in Uhren und in Herzschrittmachern verwendet, die durch den sehr geringen Strombedarf sehr langsam entladen werden und somit sehr langlebig sind.

Aus den oben genannten Gründen wird elementares Lithium durch Li-Interkalationsmaterialien ersetzt. Hierbei gelten kohlenstoffbasierte Materialien, wie Natur- oder synthetische Graphite sowie amorphe Kohlenstoffe als Klassiker. Außerdem kommen Metalle und Legierungen (intermetallische Verbindungen) sowie C/Si- sowie C/Sn-Komposite in Frage, da sie höhere spezifische Kapazitäten aufweisen als kohlenstoffhaltige Materialien.

Das kommerziell am häufigsten verwendete Anodenmaterial ist jedoch nach wie vor Graphit. Die elektrochemische Li-Interkalation findet im Potentialfenster zwischen 0 V und 0.25 V statt. Sie läuft stufenförmig ab (Stufe III:  $\text{LiC}_{25-30}$ , II:  $\text{LiC}_{12}$ , I:  $\text{LiC}_6$ ) ab, wobei das  $\text{Li}^+$ -Ion in der Mitte der  $\text{C}_6$ -Ringe zwischen den Graphenschichten positioniert wird. Dadurch kommt es zu einer Phasenumwandlung des hexagonalen (Stapelfolge ABABAB) bzw. des rhombohedrischen Graphits (Stapelfolge

ABCABC) unter Ausbildung der Stapelfolge AAAAAA. Die theoretische spezifische Kapazität des Graphits hängt von der Anzahl der vorhandenen Graphenschichten ab und kann  $372 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$  erreichen. Auf der Graphit-Elektrode wird im ersten Cyclus eine passivierende Schutzschicht, die sogenannte SEI (engl. solid electrolyte interphase) gebildet. Auf diese passivierende Schicht wird in Kapitel 2.2.6 näher eingegangen. Bei den amorphen Kohlenstoffen ist im Gegensatz zum Graphit keine Fernordnung vorhanden, da die geordneten Bereiche sehr klein sind und die Schichtabstände stark variieren. Außerdem weisen sie ausgedehnte Leerstellencluster und unterschiedliche funktionelle Gruppen wie -COOH oder -OH in den Poren auf, was zu einem deutlich veränderten elektrochemischen Verhalten führt. Die Kapazitäten von amorphen Kohlenstoffen ergeben sich aus der Li-Interkalation und aus einer Adsorption von  $\text{Li}^+$ -Ionen in den Nanometer großen Poren. Der letztere Anteil kann jedoch nur bei sehr langsamen C-Raten ausgeschöpft werden, da die  $\text{Li}^+$ -Ionen Zeit brauchen, um in diese Poren hinein zu diffundieren. Bei schnellem Laden und Entladen kann nur der Interkalationsteil der Kapazität genutzt werden, der geringer ist als die Gesamtkapazität des Graphits. Jedoch können die  $\text{Li}^+$ -Ionen schneller in die amorphen Strukturen interkalieren. Dies liegt daran, dass im Graphit stark ausgedehnte kristalline Domänen vorhanden sind, wobei die wenigen Stapelkanten als Angriffspunkte für die  $\text{Li}^+$ -Ionen dienen. Innerhalb der Domänen müssen die  $\text{Li}^+$ -Ionen zur homogenen Verteilung bis in die Mitte diffundieren. Da die kristallinen Einheiten amorpher Kohlenstoffe nur sehr klein sind, stehen deutlich mehr Kanten als Angriffspunkte zur Verfügung. Auch die Diffusion der  $\text{Li}^+$ -Ionen ins Innere der Kristallite erfolgt bei den amorphen Kohlenstoffen sehr viel schneller, da die Diffusionswege verhältnismäßig kurz sind. Insgesamt führt dies dazu, dass amorphe Kohlenstoffe zwar eine geringere Kapazität, jedoch höhere Cyclenstabilitäten und Ladegeschwindigkeiten aufweisen. [4]

Eine weitere vielversprechende Materialgruppe sind Komposite aus Kohlenstoff und Silizium bzw. Zinn. Der Vorteil dieser Materialien sind hohe theoretische spezifische Kapazitäten. Bei maximaler  $\text{Li}^+$ -Beladung des Silizium ( $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ ) beträgt diese  $4212 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$  und diejenige des Zinns ( $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ )  $993 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ . Der Nachteil ist jedoch eine große Volumenänderung während der Interkalation, was zu Rissen und letztendlich zur Pulverisierung der Materialien führt. Um die Cyclenstabilität zu erhöhen werden Nanopartikel verwendet. Das Einbetten in eine Kohlenstoff- oder Graphitmatrix verbessert die Stabilität zusätzlich, jedoch um den Preis einer Absenkung der Kapazität [133]. Um diese Materialgruppe weiter zu verbessern wird aktuell der Einsatz von reaktiven Bindern erforscht. [4, 134]

Als Kathode kommen neben Metalloxiden mit schichtartigem Aufbau ( $\text{LiMO}_2$ ,  $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Al}$ ) auch Spinelle ( $\text{LiM}_2\text{O}_4$ ,  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}$ ) und Phosphate ( $\text{LiMPO}_4$ ,  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) in Frage. Ein sehr bekannter Vertreter der schichtartigen Oxide

ist das Lithium-Cobal(III)-oxid ( $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ), welches von Sony 1991 in der ersten wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterie als Kathodenmaterial eine weit verbreitete Anwendung fand. Der Nachteil dieses Materials ist jedoch, das Cobalt ein teurer und immer knapper werdender Rohstoff ist, der außerdem giftig und cancerogen ist. Zusätzlich kann die Batterie Sauerstoff ausgasen, welches mit dem organischen Elektrolyten sehr heftig bis zur Entzündung und Explosion reagieren kann.

Ein weiteres bekanntes und sichereres Kathodenmaterial ist das Lithiumeisenphosphat  $\text{LiFePO}_4$ , welches sehr schnell ge- und entladen werden kann. Außerdem zeichnet es sich durch eine sehr geringe Volumenausdehnung während der  $\text{Li}^+$ -Interkalation aus. Die Nachteile des Materials sind jedoch die geringeren Energie- und Leistungsdichten im Vergleich zu den schichtartigen Metalloxiden und die schlechte elektrische und  $\text{Li}^+$ -Ionen-Leitfähigkeit. [4]

## 2.2.4 Elektrodenpaste

Eine funktionsfähige Elektrode besteht aus einem Stromableiter und einer Beschichtung aus dem Aktivmaterial. Dabei besteht die Paste, die für die Beschichtung angerührt wird, nicht nur aus dem eigentlichen Aktivmaterial, in diesem Fall den  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren, sondern auch aus Zusätzen von Kohlenstoffnanopartikeln (Leitfähigkeitsadditiv) und Binder.

Der Binder ist für die Adhäsion der einzelnen Bestandteile wie  $\text{TiO}_2$ - und Kohlenstoffpartikel untereinander zuständig und sorgt somit für die Aufrechterhaltung des Netzwerks der Beschichtung. Er stellt ebenfalls die Adhäsion der gesamten Beschichtung am Stromableiter sicher, so dass diese bei mehrfacher Li-Insertion und Deinterkalation und den auftretenden Volumenveränderungen nicht abblättert. [4]

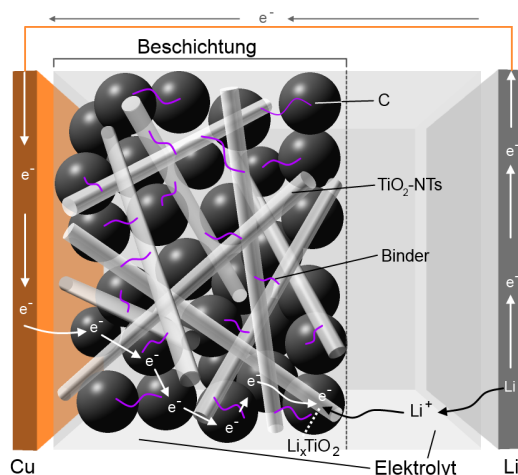
Der in dieser Arbeit verwendete Binder ist das Polyvinylidenfluorid (PVDF) mit der Summenformel  $(\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2)_n$ . Die relevanten Eigenschaften dieser Verbindung sind die hohe Chemikalienbeständigkeit gegenüber Säuren und organischen Lösemitteln und seine elektrochemische und thermische Stabilität [135]. Weiterhin muss der Binder eine hohe Zugfestigkeit aufweisen, um den auftretenden Volumenexpansionen standzuhalten [136]. Laut *Chen et al.* ist das PVDF der Grund für die Limitierung der Cyclenstabilität von  $\alpha\text{-Si}_{0.64}\text{Sn}_{0.36}$ , welches eine hohe Volumenexpansion während der Li-Insertion erfährt, so dass es zu Rissen in der Elektrodenbeschichtung kommt [137]. Durch den Einsatz des deutlich elastischeren PVDF-TFE-P-Binders (Poly(vinylidenfluoride-tetra-fluoroethylenpropylen)) konnte die Cyclenstabilität deutlich gesteigert werden [136, 137]. Insgesamt gibt es neben dieser Veröffentlichung nur sehr wenige Studien, die sich mit den Eigenschaften von Bindern und ihren Einfluss auf die Cyclenstabilität verschiedener Materialien beschäftigen



[134, 138], so dass dort noch sehr viel Forschungsbedarf besteht. Da die Volumenexpansion des Titandioxids während der Li-Interkalation deutlich geringer ausfällt [125] als bei  $\alpha$ - $\text{Si}_{0.64}\text{Sn}_{0.36}$ , wurde als Binder PVDF eingesetzt.

Die Kohlenstoffnanopartikel haben die Aufgabe, die Leitfähigkeit der  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren zu erhöhen, da diese zu den Halbleitern gehören (siehe Kapitel 4.6) und ihre Leitfähigkeit limitiert ist. Zur Reduktion von  $\text{TiO}_2$  ist es erforderlich, dass die vom äußeren Stromkreis gelieferten Elektronen über den Cu-Stromableiter ins Aktivmaterial gelangen. Im Aktivmaterial selbst müssen sie über die gesamte Dicke der Beschichtung diffundieren, um bis zur Phasengrenzfläche Elektrode/Elektrolyt zu gelangen, wo anfänglich die Einlagerung der  $\text{Li}^+$ -Ionen ins  $\text{TiO}_2^-$  stattfindet. Dazu muss das Material eine gute Elektronen-Leitfähigkeit besitzen, damit die Li-Interkalation über die gesamte Beschichtungsstärke der Elektrode homogen ablaufen kann. Elektronenmikroskopische Aufnahmen meiner Diplomarbeit zeigen [96], dass die Nanoröhren in Clustern vorliegen, die eine Heuhaufen ähnliche Form aufweisen. Dies bedeutet zwangsläufig, dass zwischen den einzelnen Röhren viele Hohlräume vorhanden sind und dass nur wenige Berührungspunkte zwischen den einzelnen Nanoröhren bestehen. Es kommt gelegentlich vor, dass einige Nanoröhren parallel zueinander ausgerichtet sind und somit entlang der ganzen Länge mit anderen verbunden sind. Insgesamt jedoch muss die Anzahl der Berührungspunkte erhöht werden, um eine hohe Elektronen-Leitfähigkeit zu gewährleisten. Dazu werden Kohlenstoffnanopartikel (engl. Carbon black) mit etwa einem Durchmesser von 40 nm beigemischt. Diese können, wie in Abbildung 2.9 dargestellt, sowohl die einzelnen Nanoröhren verbinden, als auch den Kontakt zum Stromableiter erhöhen. Die Voraussetzung ist jedoch, dass der Anteil hoch genug ist, damit durch die einzelnen Partikel gebildeten Kohlenstoffketten einen ununterbrochenen Kontakt zueinander und dem Aktivmaterial aufweisen. Nur dadurch wird eine fortwährende elektrische Leitfähigkeit gewährleistet. In manchen Fällen wird die getrocknete und beschichtete Folie durch Druck komprimiert um die Energiedichte und den Kontakt zwischen den Partikeln der Beschichtung zu erhöhen [139]. Dazu ist es zwingend erforderlich, dass die Materialien und speziell das Aktivmaterial druckstabil sind. Die  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren verlieren bei Druckaufbau ihre Morphologie (siehe Abbildung 4.31), so dass in dieser Arbeit die Kompression nicht anwendbar war.

In dieser Arbeit besteht die Elektrodenpaste aus 80 % w/w  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren und jeweils 10 % w/w Kohlenstoffadditiv und PVDF. In industriell eingesetzten Elektroden ist es aus Gründen der Maximierung der Energiedichte erforderlich, minimale Anteile der Additive einzusetzen. Meist bedeutet dies einen Gehalt von jeweils 2 % w/w Kohlenstoffadditiv und Binder. Die Gründe sind einleuchtend, denn je mehr Kohlenstoffadditiv vorhanden ist, desto mehr Oberfläche ist für parasitäre Nebenreaktionen vorhanden [140]. Dies spiegelt sich in der Coulomb-Effizienz wider, denn



**Abbildung 2.9:** Schematische Darstellung der Elektrodenbeschichtung aus TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren, Binder und Kohlenstoffadditiv sowie der Ablauf der elektrochemischen Li-Interkalation.

Elektroden mit einem um nur 3 % höherem Kohlenstoffanteil weisen deutlich kleinere Effizienzen auf, da auf Grund der höheren Oberfläche eine größere Schutzschicht (siehe Kapitel 2.2.6) gebildet werden muss. Dies zieht eine höhere Wahrscheinlichkeit nach sich, dass die Schutzschicht beim mehrmaligen Cyclisierungen verletzt wird, so dass mehr Stellen vorhanden sind, die durch erneute Ausbildung der Schutzschicht repariert werden müssen. Schlussendlich ist die Konsequenz, dass mehr Li<sup>+</sup>/Li irreversibel verbraucht wird und die Coulomb-Effizienz sinkt. [139]

Es muss weiterhin darauf geachtet werden, dass der Anteil des Binders an die Menge des Kohlenstoffadditivs angepasst wird. Ein geringer Gehalt an Binder im Gegensatz zu einem höheren Gehalt an Kohlenstoffadditiv führt dazu, dass nicht genügend Binder vorhanden ist um die gesamte Oberfläche des Kohlenstoffs zu binden und die gesamte Beschichtung dadurch brüchig wird. [139]

Ein weiterer Aspekt, der beim Anmischen der Elektrodenpaste zu beachten ist, ist das verwendete Lösemittel. In dieser Arbeit wird 1-Methyl-2-pyrrolidon (auch N-Methylpyrrolidon = NMP) verwendet. Seine Aufgabe ist es, den Binder zu lösen und die weiteren Bestandteile (TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren und Kohlenstoffadditiv) homogen in der Paste zu dispergieren. Da nur der Binder PVDF im NMP löslich ist, TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren und Kohlenstoff jedoch nicht, ist es möglich nach erfolgter Li-Insertion den Binder nachträglich herauszulösen. Wird auf den Kohlenstoffadditiv verzichtet, so können sogar reine Li<sub>x</sub>TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren gewonnen werden.

Die Konsistenz der angerührten Paste muss so optimiert werden, dass ein gutes Beschichtungsergebnis erzielt werden kann. Ist in der Paste zu viel Lösemittel, so ist

sie zu dünnflüssig. Mit der „Doktor blade“-Technik kann sie zwar leicht verstrichen werden, jedoch kann sie nicht ihre Form behalten und zerfließt auf der Metallfolie. Außerdem besteht die Möglichkeit, dass obwohl die Konsistenz der Paste verwendbar und das Beschichtungsergebnis brauchbar erscheinen, der Film während der Trocknung Risse bekommt. Bei einer Paste mit zu wenig Lösemittel ist die Konsistenz so dick, dass beim Ziehen des Films der Großteil der Paste am Filmapplicator haften bleibt und nur sehr kurze, inhomogene Filme entstehen. [139]

Des Weiteren ist es wichtig, die äußeren Bedingungen, wie Temperatur und Luftfeuchtigkeit zu berücksichtigen. Da NMP stark hygroskopisch ist, wird die Luftfeuchtigkeit zügig adsorbiert. Außerdem sinkt die Viskosität bei steigender Temperatur. An heißen Tagen mit hoher Luftfeuchtigkeit ist das Verhalten von NMP so stark verändert, dass anfänglich gute Beschichtungen während des Trocknungsprozesses Risse bekommen und von der Cu-Folie abblättern. Beim Trocknungsvorgang ist es wichtig, die fertige Beschichtung nicht an Luft, sondern bei erhöhter Temperatur im Trockenschrank zu trocknen, da das hygroskopische NMP viel Wasser innerhalb des Beschichtungsfilms einlagert, welches anschließend nur durch Trocknung im Vakuumofen entfernt werden kann [139].

Auch die Beschichtungsdicke und die Dicke der Metallfolie spielt eine wichtige Rolle. Eine zu dicke Beschichtung kann z.B. den mechanischen Belastungen beim Biegen der beschichteten Metallfolie nicht standhalten und blättert ab. Eine sehr dünne Beschichtung mag zwar stabil an der Folie haften, jedoch wird die Menge des Aktivmaterials und somit die Energiedichte stark reduziert. Des Weiteren kann es sein, dass bei gleichbleibender Beschichtungsdicke der Film an verschiedenen starken Metallfolien unterschiedliche Hafteigenschaften aufweist. Eigene experimentelle Erfahrungen im Labor zeigten, dass ein Film aus  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren mit einer Dicke von  $200\ \mu\text{m}$  auf einer  $50\ \mu\text{m}$  dicken Cu-Folie stabil war, während er von einer  $18\ \mu\text{m}$ -Folie abblättert.

Da verschiedene Aktivmaterialien individuelle Eigenschaften wie spezifische Oberfläche, Porosität, Dichte etc. besitzen, muss für jedes eine individuelle Zusammensetzung der Paste entwickelt werden, um ein gutes Beschichtungsergebnis zu erzielen.

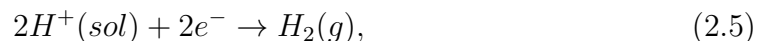
### 2.2.5 Elektrolyt

Der Elektrolyt für eine Li-Ionen-Zelle oder eine Batterie setzt sich zusammen aus einem oder mehreren organischen, aprotischen Lösemitteln, dem Leitsalz und weiteren möglichen Additiven, die z.B. die Temperaturbeständigkeit erhöhen.

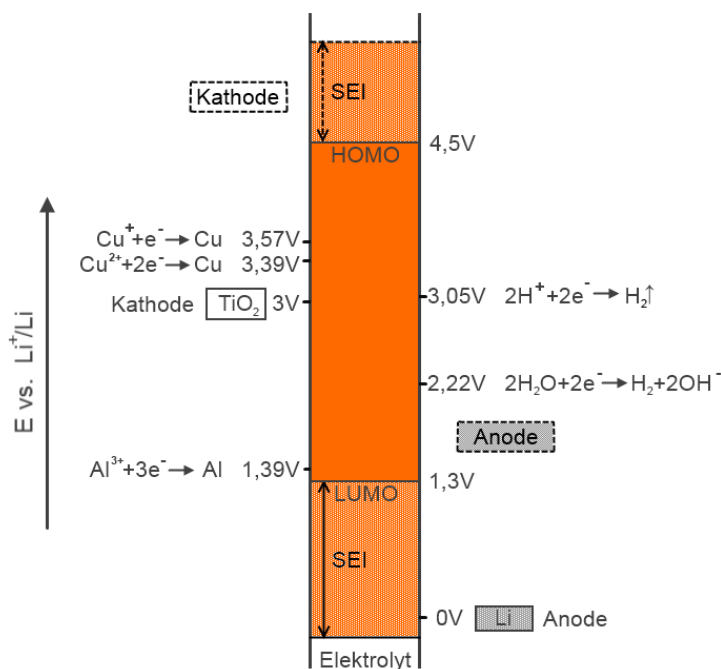
Die primäre Aufgabe des Lösemittels besteht darin, dass Leitsalz in hohen Konzentrationen zu lösen, d.h. es muss ein großes Dipolmoment besitzen, um das aus Ionen bestehende Leitsalz, meist  $\text{LiPF}_6$ , zu solvatisieren. Des Weiteren muss es leitfähig

für die solvatisierten  $\text{Li}^+$ -Ionen sein, also eine hohe Dielektrizitätskonstante aufweisen, wobei eine niedrige Viskosität zusätzlich die gute Leitfähigkeit gewährleistet. Es sollte außerdem in einem großen Temperaturbereich flüssig und chemisch stabil sein, damit bei Temperaturschwankungen die oben genannten Eigenschaften erhalten bleiben. Die zur Zeit verwendeten hochpolaren und aprotischen Lösemittel sind Carbonate. Es werden dabei Mischungen aus cyclischen Carbonaten (Ethylencarbonat = EC, Propylencarbonat = PC) mit einem hohen Dipolmoment und einer hohen Viskosität und offenkettigen Carbonaten (Dimethylcarbonat = DC, Diethylcarbonat = DEC, Ethylmethylcarbonat EMC) mit niedriger Viskosität und kleinem Dipolmoment verwendet. Aus sicherheitsrelevanten Gründen sollte das Lösemittel bei einem möglichen Kurzschluss nicht entzündbar und nicht explosiv sein. Der Nachteil bei den Carbonaten ist, dass sie hoch entzündlich sind. Die Vorteile der Carbonate überwiegen jedoch, was letztendlich ihren Einsatz rechtfertigt. Außerdem muss das Lösemittel preisgünstig sein und darf im Fall eines Auslaufens der Batterie nicht toxisch sein. [4]

Weiterhin ist es notwendig, dass das Lösemittel gegenüber den Elektrodenmaterialien und Stromableitern elektrochemisch stabil ist, d.h. dass es ein möglichst großes elektrochemisches Stabilitätsfenster aufweisen muss. Damit geht einher, dass keine protischen Lösemittel und insbesondere kein Wasser verwendet werden können. Dies kann am Beispiel des in dieser Arbeit verwendeten Elektrolyten (1 M  $\text{LiPF}_6$  in EC:DEC 1:1) und den beteiligten Elektrodenmaterialien verdeutlicht werden. Das elektrochemische Stabilitätsfenster liegt zwischen 1.3 V und 4.5 V *vs.*  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Anhand der Abbildung 2.10 liegt das Potential der  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren bei 3 V *vs.*  $\text{Li}^+/\text{Li}$  und somit innerhalb des Stabilitätsfensters. Bei diesem Potential kann die Kathode somit nicht als Oxidationsmittel gegenüber dem Elektrolyten fungieren. Die ideale Anode sollte ebenfalls innerhalb des Stabilitätsfensters liegen, also ein Potential größer als 1.3 V *vs.*  $\text{Li}^+/\text{Li}$  aufweisen. Da das Potential der metallischen Li-Anode jedoch deutlich unter diesem Wert liegt, kann es neben der erwünschten Reduktion des  $\text{TiO}_2$ -Materials auch den Elektrolyten reduzieren. Anhand der Abbildung 2.10 kann ebenso verdeutlicht werden, dass protische Lösemittel nicht als ein Bestandteil des Elektrolyten eingesetzt werden können, da die Reduktion der  $\text{H}^+$ -Ionen, gemäß folgender Reaktionsgleichung [131]:



bei nahezu gleichem Potential wie die Reduktion der  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren (ca. 3 V *vs.*  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) stattfinden würde. Die resultierende Freisetzung des Wasserstoffgases hätte ein Ausgasen der Zelle und den Verbrauch des Elektrolyten zu Folge. Auch das Verwenden von Wasser als Lösemittel ist ungeeignet bzw. eine Verunreinigung



**Abbildung 2.10:** Potentiallage des Elektrolyten (LP40), wässriger und protischer Lösemittel, der Elektrodenmaterialien ( $TiO_2$ ,  $Li$ ) und der Stromableiter ( $Cu$ ,  $Al$ ) gegenüber dem Redoxpaar  $Li^+/Li$ . Nach [141].

der organischen Lösemittel mit Wasser ist unerwünscht, da dieses bei 2.22 V *vs.*  $Li^+/Li$ <sup>1</sup> gemäß der folgenden Reaktionsgleichung reduziert wird [131]:



Der Einsatz eines Lösemittel für den Fall, dass die Elektrodenpotentiale außerhalb des elektrochemischen Stabilitätsfensters liegen, ist dann möglich, wenn es kinetisch stabil ist. Dies bedeutet, dass es in der Lage sein muss schnell eine passivierende Schutzschicht (SEI, engl. solid electrolyte interphase) zu etablieren. Dies trifft vor allem auf Ethylencarbonat zu und ist ein Grund für seine Verwendung [141]. In dem vorliegenden Fall wird anhand der Abbildung 2.10 deutlich, dass auf der Anode diese Schutzschicht gebildet werden muss. Der daraus resultierende und erwünschte Effekt ist der, dass die SEI ein niedrigeres Potential als die Anode besitzt und somit als Barriere fungiert, in dem es den Elektronentransfer von der Anode in das LUMO des Elektrolyten blockiert. Es ist wichtig zu sagen, dass die Bildung der SEI den Elektrolyten nur kinetisch stabilisiert, d.h. dass die Reduktion des Elektrolyten

<sup>1</sup>Berechnung des Potentials  $E_{H_2O/OH^-}$  erfolgt aus den Standardpotentialen *vs.*  $NHE$ :  
 $E_{H_2O/OH^-}^0 - E_{Li^+/Li}^0 = -0.83 \text{ V} - (-3.05 \text{ V}) = 2.22 \text{ V vs. } Li^+/Li$  [131]

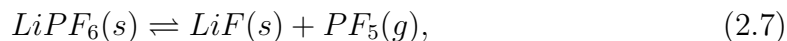
nicht vollständig blockiert wird, sondern dass sie sehr langsam abläuft. [4, 141] Auch die SEI-Bildung auf der Kathodenseite ist je nach Material denkbar, wobei hier die Elektronenübertragung vom HOMO des Elektrolyten auf die Kathode blockiert wird. Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass die SEI auf der Kathodenseite nicht immer stabil ist [142, 143].

Eine Schwierigkeit, die auftreten kann, ist die Tatsache, dass bei Halbzellen die SEI auf der Li-Anode nach mehrmaligen Cyclisieren aufgrund der Volumenveränderung aufbricht. An diesen Bruchstellen wird das Wachstum von Li-Dendriten ermöglicht, die zu einem Kurzschluss führen können. Aus diesem Grund ist der Einsatz eines Elektrolyten erforderlich, der in der Lage ist, eine verletzte SEI schnell zu reparieren. Diese Fragestellung wurde bis jetzt jedoch noch nicht hinreichend erforscht. [141]

Der Elektrolyt stellt den Transport der  $\text{Li}^+$ -Ionen zwischen der Anode und der Elektrode sicher. Das verwendete  $\text{Li}^+$ -Leitsalz muss dem entsprechend sehr gut im aprotischen Lösemittel löslich und vollständig dissoziiert sein. Eine vollständige Dissoziation wird dann gewährleistet, wenn die negative Ladung auf ein großes Anion verteilt wird, was die Anziehung zwischen Anion und  $\text{Li}^+$ -Kation minimiert und für eine hohe  $\text{Li}^+$ -Ionen-Mobilität sorgt. Eine schwache Anziehung wird erreicht, wenn im Anion elektronenziehende Gruppen wie Fluor oder hochflourierte organische Reste vorhanden sind.

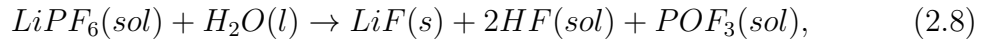
Weitere Anforderungen an das Leitsalz sind eine chemische Stabilität gegenüber dem Lösemittel und elektrochemische Stabilität gegenüber allen Zellkomponenten wie z.B. den Stromableitern und den Elektrodenmaterialien.

Der kommerzielle Einsatz des Leitsalzes  $\text{LiPF}_6$ , welches ebenfalls in dieser Arbeit verwendet wird, beruht darauf, dass es eine hohe Leitfähigkeit besitzt [4]. Es ist außerdem bis 4.8 V *vs.*  $\text{Li}^+/\text{Li}$  [144] elektrochemisch stabil, gegenüber allen Zellkomponenten inert und es ist vor allem für eine stabile Passivierung des Al-Stromableiters verantwortlich. Die Nachteile sind, dass es thermisch instabil ist und stark zur Hydrolyse neigt. So findet bereits bei Raumtemperatur eine sehr langsame Zersetzung des reinen Salzes gemäß folgender Reaktionsgleichung statt:

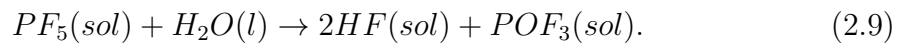


wobei diese bei Erhöhung der Temperatur zunimmt. Die Zersetzung findet autokatalytisch statt, da das  $\text{PF}_5$  gasförmig ist und das Gleichgewicht somit auf die Seite der Produkte verschoben wird. Dass es trotzdem als Leitsalz in Batterien seine Anwendung findet, liegt an einer erhöhten Stabilität in organischen Carbonaten [4]. Nichtsdestotrotz wird es auch hier bei Temperaturen höher als 70 °C zersetzt, wobei die starke Lewis-Säure (Elektronenpaarakzeptor)  $\text{PF}_5$  mit den organischen Carbo-

naten langsam zu Polymeren reagiert. Dies kann man insbesondere an einer leichten Gelbfärbung des Elektrolyten erkennen [145]. Des Weiteren ist bekannt, dass die P-F-Bindung sehr hydrolyseempfindlich ist. Dies führt dazu, dass selbst bei einer sehr geringen Verunreinigung der Materialien (Elektrolyt, Elektrodenmaterialien, Separator etc.) mit Wasser Flusssäure in der Zelle gebildet wird [4]. Diese entsteht entweder direkt aus dem Salz, gemäß:

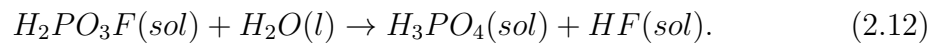
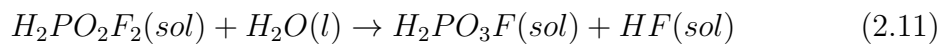
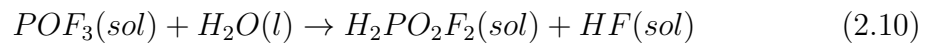


oder aus dem Zersetzungsprodukt  $\text{PF}_5$  gemäß:

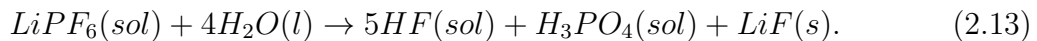


Da LiF nicht in Carbonaten löslich ist, fällt es als Feststoff aus [145].

Im Folgenden finden weitere Hydrolysereaktionen bis zur Bildung von Phosphorsäure nach folgendem Schema statt:



Die entsprechende Gesamtreaktion lautet:



Ein weiterer Nachteil ist, dass sich auf der Oberfläche der Kupferfolie, welche auf der Anodenseite als Stromableiter dient, eine passivierende  $\text{CuF}_2$ -Schicht abscheiden kann. Die Korrosionsgeschwindigkeit ist zwar gering, jedoch ist die  $\text{CuF}_2$ -Beschichtung nicht leitend [146, 147], was die eigentliche Funktion der Cu-Folie, nämlich die elektrische Leitung von Elektronen, behindert.

Obwohl  $\text{LiPF}_6$  das meist verwendete Leitsalz ist, werden auch andere Verbindungen für diesen Zweck verwendet. Dies liegt vor allem daran, dass auf Grund der Toxizität und der chemischen Instabilität Alternativen für  $\text{LiPF}_6$  gefunden werden müssen. Weitere Leitsalze sind z.B. Lithium-bis(trifluormethyl)sulfonylimid ( $\text{LiTFSI}$ ), Lithium-bis(flusursulfonyl)imid ( $\text{LiFSI}$ ), Lithium [tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat] ( $\text{LiFAP}$ ) und Lithium-bis(oxalato)borat ( $\text{LiBOB}$ ). Die Vorteile von  $\text{LiTFSI}$  und  $\text{LiFSI}$  sind, dass sie hoch leitfähig, elektrochemisch und thermisch stabil und nicht hydrolyseempfindlich sind. Die Nachteile sind die fehlende Passivierung des Al-Stromableiters und der hohe Preis.  $\text{LiFAP}$  ist gut leitfähig, elektrochemisch und

hydrolysestabil. Nachteilig sind das hohe Molekulargewicht, welches die Energiedichte herabsetzt, und der hohe Preis. Die Vorteile des LiBOB sind seine Umwelfreundlichkeit, da es halogenfrei ist, die elektrochemische und thermische Stabilität, sowie die Verträglichkeit mit allen Zellkomponenten. Die Nachteile sind die Hydrolyseempfindlichkeit, die moderate Leitfähigkeit und die Tatsache, dass beim erstmaligen Laden (Formieren) der Zelle eine erhöhte Gasentwicklung stattfindet. [4]

### 2.2.6 SEI

Die Abkürzung SEI steht für den englischen Begriff „solid electrolyte interphase“ und beschreibt eine Schutzschicht, die sich typischerweise im ersten Ladezyklus auf der Anode bildet [4]. Diese Schutzschicht wurde erstmalig auf der Graphit-Anode entdeckt, wobei mittlerweile auch SEI-ähnliche Phasen auf Kathoden bekannt sind (siehe S. 36). Im ersten Ladecyclus findet ein Kapazitätsverlust statt, der auf die elektrochemischen Reduktion der Elektrolytbestandteile auf der Anodenoberfläche zurückgeführt werden kann. Diese Reaktion ist irreversibel und hinterlässt im besten Fall eine fest haftende passivierende Schicht, die eine Barriere zwischen der hoch reduktiven Anode und dem Elektrolyten bildet. Im Fall der Graphit-Anode ist die Zusammensetzung der SEI weitestgehend bekannt. Sie besteht aus anorganischen Bestandteilen wie LiF, Li<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und metastabilen organischen Bestandteilen wie (CH<sub>2</sub>OCO<sub>2</sub>Li)<sub>2</sub>, ROCO<sub>2</sub>Li oder ROLi. Die Dicke und chemische Zusammensetzung hängt dabei stark von der Zusammensetzung des Elektrolyten und von der Anodenoberfläche ab. Eine große spezifische Oberfläche der Anodenbestandteile bietet mehr Raum für die SEI und zieht einen größeren, irreversiblen Konsum des Elektrolyten und der Li<sup>+</sup>-Ionen aus der Kathode nach sich (siehe auch S. 32). [4]

Die primäre Funktion der SEI ist das Etablieren einer kinetischen Stabilität des Elektrolyten, wenn das Potential der Anode außerhalb des elektrochemischen Stabilitätsfensters des Elektrolyten liegt (siehe Abbildung 2.10). Beim Graphit schützt es die Anode zusätzlich, indem es die Schichtstruktur vor der Zerstörung durch Aufweitung bewahrt. Dieser Prozess resultiert aus der Tatsache, dass die Li<sup>+</sup>-Ionen eine große Solvathülle besitzen. Bei der Li-Interkalation müssen sie zwischen die Graphenschichten diffundieren. Ohne die SEI würde eine starke Aufweitung der Schichtabstände in der gesamten Anode stattfinden, was letztendlich zur Zerstörung führen würde. Da das Graphit ein starkes Reduktionsmittel ist, werden die Lösemittelmoleküle der Solvathülle reduziert und schwerlösliche Lithium-Alkylcarbonate gebildet, die sich auf der Oberfläche der Graphitelektrode ablagern. Dadurch werden nur die Randbereiche der Graphitanode aufgeweitet und nicht die gesamte Beschichtung. Dies basiert auf der Tatsache, dass die SEI eine gute Li<sup>+</sup>-Ionen-Leitfähigkeit aufweist, so dass sie nur die nackten Li<sup>+</sup>-Ionen passieren lässt und als Filter für die



Solvathülle dient. Insgesamt ist eine hohe  $\text{Li}^+$ -Ionen-Leitfähigkeit unerlässlich um hohe Lade- und Entladegeschwindigkeiten zu erreichen. Außerdem muss sie elektrisch isolierend sein, so dass die Elektronen aus der Anode das Lösemittel nicht erreichen können, um es zu reduzieren. Die Isolierung basiert darauf, dass die SEI ein niedrigeres Potential als die Anode besitzt und somit der Elektronentransfer in das LUMO des Elektrolyten blockiert wird. Weiterhin muss die SEI thermisch und mechanisch stabil sein, damit es bei einer Volumenaufweitung während der Interkalation nicht zu Rissen der SEI kommt, die beim anschließenden Laden wieder repariert werden müssen. [4]

Für die  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren ist der Aufbau einer elektrisch isolierenden Schicht notwendig, da das Potential der Li-Anode in den verwendeten Halbzelle außerhalb des Stabilitätsfensters des Elektrolyten liegt. Bisher wurde jedoch noch nicht erforscht, ob die SEI als Schutz vor Aufweitung der Struktur notwendig ist.

### 2.2.7 Stromableiter

In Li-Ionen-Zellen wird für die Anode Cu-Folie und für die Kathode Al-Folie als Stromableiter verwendet. Die primäre Aufgabe des Stromableiters ist es, die Elektronen zu transportieren. Kupfer besitzt neben Silber die höchste elektrische Leitfähigkeit und ist außerdem billiger. Dabei wird Kupfer mit einer Reinheit von 99.95 % (Reinkupfer, Elektrolytkupfer) verwendet [36], da Verunreinigungen wie bei allen metallischen Leitern zur Verringerung der Leitfähigkeit führen. Neben der Leitfähigkeit spielt die chemische und die elektrochemische Stabilität in einem weiten Potentialbereich eine Rolle. Die Korrosion der Stromableiter hätte eine stetig steigenden Zellwiderstand zur Folge und würde wiederum zu einem Kapazitätsverlust führen. [148]

Die positiven Potentiale der Redoxpaare  $\text{Cu}^+/\text{Cu}$  und  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ , die bei 3.57 V und 3.39 V *vs.*  $\text{Li}^+/\text{Li}$ <sup>2</sup> liegen, sorgen für eine gute Korrosionsbeständigkeit des Kupfers. Es ist bekannt, dass Kupfer bei Lagerung eine rote, fest haftende Oxidschicht aus  $\text{Cu}_2\text{O}$  ausbildet, die beim Entladen der Zelle langsam aufgelöst wird [4, 36]. Weitere Anforderungen an die Cu-Folie sind eine Oberfläche, die eine gute Adhäsion der Beschichtung des Aktivmaterials ermöglicht, stabile mechanische Eigenschaften, die eine gute Verarbeitbarkeit ermöglichen und ein kostengünstiges Herstellungsverfahren von dünnen Folien. Eine gute Adhäsion des Aktivmaterials wird durch eine raue Oberfläche der Cu-Folie ermöglicht, da diese eine größere Kontaktfläche bietet. In Hochenergiezellen mit Graphit als Anodenmaterial werden jedoch auch glatte

<sup>2</sup>Umrechnung der Potentiale erfolgt aus den Standardpotentialen der Redoxpaare *vs.* *NHE* [131]:  
 $E^0_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} - E^0_{\text{Li}^+/\text{Li}} = | 0.52 \text{ V} - (- 3.05) \text{ V} | = 3.57 \text{ V}$ ;  $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^0_{\text{Li}^+/\text{Li}} = | 0.34 \text{ V} - (- 3.05) \text{ V} | = 3.39 \text{ V}$

Cu-Folien verwendet. Dabei wird die erforderliche Haftung im wesentlichen durch geeignete Partikelgrößen von  $20\ \mu\text{m}$  und einer Folienrauigkeit von  $1 - 2\ \mu\text{m}$  gewährleistet [4]. Da die Cu-Folie insgesamt etwa 10 % der Gesamtmasse einer Batterie ausmacht, ist es wünschenswert möglichst dünne Folien zu verwenden um eine maximale Energiedichte zu erreichen. Folglich werden Cu-Folien mit einer Dicke von  $8 - 18\ \mu\text{m}$  für konventionelle Batterien verwendet [4]. Da der Schwerpunkt dieser Arbeit in der elektrochemischen Charakterisierung liegt, wird eine Cu-Folie mit einer Dicke von  $50\ \mu\text{m}$  verwendet. Es handelt sich dabei um Walzkupfer, auf welchem galvanostatisch eine Schicht aus Cu-Dendriten aufgebracht wurde. Diese Folie enthält 99.95 % Cu mit geringfügigen Ag-Verunreinigungen und 0.03 % Phosphor, welches als Bindemittel für Sauerstoff dient. Diese Folie ermöglicht gute Beschichtungsergebnisse und ein einfaches Ausstanzen der Elektroden.

Für die Herstellung von Anodenkupfer gibt es zwei unterschiedliche Methoden. Zum einen kann die Folie durch einen alternierenden Walz- und Erhitzungsprozess hergestellt werden. Das resultierende Walzkupfer hat eine glänzende Oberfläche. Zum anderen kann es durch Elektrolyse aus einer Kupfersulfat-Lösung abgeschieden werden, wobei sich Kupfer-Dendriten ausbilden und ihre Form durch Zusatz von Inhibitoren modifiziert werden kann. [4]

Die Verwendung von Aluminium als Stromableiter der Anode ist in den meisten Fällen nicht möglich, da nicht nur in das Aktivmaterial sondern auch in das Al-Metall  $\text{Li}^+$ -Ionen unter einer enormen Volumenexpansion interkaliert werden. Aus dieser Li-Al-Legierung werden bei Stromabnahme die  $\text{Li}^+$ -Ionen wieder extrahiert. *Melendres et al.* haben anhand elektronenmikroskopischer Aufnahmen eindrucksvoll die Rissbildung demonstriert, die dazu führt, dass bereits nach drei Cyclen das Aluminium stark zersplittert ist und nicht mehr als Stromableiter dienen kann [149]. Im Fall von Lithiumtitanat ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) als Anodenmaterial ist der Einsatz der Al-Folie nur deswegen möglich, da sein Elektrodenpotential ( $E_{\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}} = 1.55\ \text{V vs. Li}^+/\text{Li}$ ) über demjenigen des Aluminiumredoxpaares ( $E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = 1.39\ \text{V vs. Li}^+/\text{Li}$ )<sup>3</sup> liegt.

---

<sup>3</sup>Umrechnung der Potentiale: für das Aluminiumredoxpaar aus den Standardpotentialen *vs. NHE*,  $E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 - E_{\text{Li}^+/\text{Li}}^0 = |-1.66\ \text{V} - (-3.05\ \text{V})| = 1.39\ \text{V}$ ; für das Lithiumtitanat entsprechend der Angabe von *Korthauer et al.*, dass es ca. 1.4 V über dem Potential von Graphit liegt [4],  $E_{\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}} = E_{\text{Graphit}} + 1.4\ \text{V} = 0.15\ \text{V} + 1.4\ \text{V} = 1.55\ \text{V}$

---

## Experimenteller Teil

Im Experimentellen Kapitel wird zunächst die Synthese der Nanoröhren erläutert, die über mehrere Stufen verläuft (Kapitel 3.1). Außerdem werden Variationsmöglichkeiten der Synthese aufgezeigt. Im Anschluss werden in Kapitel 3.2 die Methoden, mit denen die Nanoröhren charakterisiert wurden, behandelt. Das Kapitel 3.3 befasst sich mit der Elektrochemie des Lithiums. Die Li-Insertion zählt ebenfalls zu den Charakterisierungsmethoden. Sie wird in einem separaten Unterkapitel behandelt, wobei die verschiedenen Messmethoden und Messaufbauten einzeln aufgeführt werden.

### 3.1 Hydrothermalsynthese

Bei der Hydrothermalsynthese wird als Precursor  $\text{TiO}_2$  der Modifikation Anatas (Aldrich, 99.9 +%) oder Rutil (Chempur, 99 %) eingesetzt. Dabei betragen die Partikelgrößen bei Anatas einige  $\mu\text{m}$  und etwa 30 - 40 nm beim Rutil. Für Herstellung der 10 molaren NaOH-Lösung werden 100 g NaOH-Plätzchen (VWR, 99 %) in einen 250 mL Messkolben eingewogen und dieser mit destilliertem (dest.)  $\text{H}_2\text{O}$  auf 250 mL aufgefüllt. Der  $\text{TiO}_2$ -Precursor wird durch Rühren und anschließend durch eine 20-minütige Ultraschallbadbehandlung in der 10 M NaOH-Lösung dispergiert. Die Dispersion wird im Teflon-Einsatz eines Stahl-Autoklaven bei 150 °C für 72 h erhitzt.

**Ionenaustausch** Um Na-Titanat-Nanoröhren zu erhalten, wird das Primärprodukt nach dem Abkühlen des Autoklaven abzentrifugiert und mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen bis die Waschlösung neutral ist.

H-Titanat-Nanoröhren werden durch Ionenaustausch von  $\text{Na}^+$ - gegen  $\text{H}^+$ -Ionen er-

halten. Nach der Hydrothermalsynthese wird das abzentrifugierte Primärprodukt ausgiebig mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Je nach gewünschtem Endprodukt (Anatas oder  $\text{TiO}_2\text{-B}$ ) werden für den Waschvorgang Salzsäure-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen verwendet.

Um Anatas-Nanoröhren herzustellen, wird eine 0.1 M HCl-Lösung ( $\text{pH} = 0$ ) verwendet, wobei in einem 0.5 L Messkolben 4.14 mL konzentrierte HCl (VWR, 37 %) vorgelegt und mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$  auf 0.5 L aufgefüllt werden.

Zur Synthese von  $\text{TiO}_2\text{-B}$ -Nanoröhren wird eine Waschlösung mit einem pH-Wert von zunächst 4.4 und anschließend mit einem Wert von 2.3 verwendet. Dabei werden 70 bzw. 175  $\mu\text{L}$  konzentrierter HCl vorgelegt und ebenfalls auf 0.5 L mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$  aufgefüllt. Das Primärprodukt wird für 24 Stunden in der Waschlösung gerührt und dann durch eine frische Lösung ausgetauscht. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis der pH-Wert der Dispersion sich dem pH-Wert der ursprünglichen HCl-Waschlösung annähert bzw. nicht mehr absinkt. Abschließend wird zwei Mal mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen.

Das ionenausgetauschte Produkt (unabhängig vom pH-Wert der HCl-Lösung) wird zuerst an Luft und anschließend im Trockenschrank bei etwa 80 °C vorgetrocknet.

**Glühen** Um  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren zu erhalten, werden die H-Titanat-Nanoröhren in einem Quarzglas-Röhrenofen im  $\text{N}_2$ - oder Ar-Strom bei 380 °C für 4 h geglüht. Die Aufheiz- bzw. Abkühlrampe beträgt 5  $\frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$ .

**Variation der Laugen** Zur Untersuchung der Rolle der Lauge bei der Bildung der Nanoröhren werden neben NaOH auch KOH und LiOH eingesetzt.

Die Löslichkeit des Lithiumhydroxids in  $\text{H}_2\text{O}$  ist mit 128  $\frac{\text{g}}{\text{L}}$  [150] sehr viel kleiner als diejenige des Natriumhydroxids und des Kaliumhydroxids mit 1090  $\frac{\text{g}}{\text{L}}$  [151] bzw. 1130  $\frac{\text{g}}{\text{L}}$  [152]. Aus diesem Grund wird aus LiOH (Sigma-Aldrich,  $\geq 98\%$ ,  $M = 23.95 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ , unter Ar gelagert) eine gesättigte Lösung mit einer Konzentration von 5.34  $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$  hergestellt. In 20 mL LiOH wird 1.13 g Anatas durch Rühren und anschließend durch eine 20-minütige Ultraschallbehandlung dispergiert. Die Dispersion wird im Teflon-Einsatz eines Stahl-Autoklaven bei 150 °C für 72 h erhitzt. Das Rohprodukt wird abzentrifugiert, mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und bei 80 °C getrocknet.

Zur Herstellung einer 10 M Kalilauge werden 56.11 g KOH (ABCR, 85 %) in einen Messkolben gegeben und auf 100 mL mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$  aufgefüllt. 6 g Rutil werden in 20 mL KOH-Lösung durch Rühren und eine nachfolgende Ultraschallbehandlung (20 min) dispergiert. Die Hydrothermalsynthese findet bei 150 °C für 72 h statt. Nach Ablauf der Reaktion wird der Niederschlag nach dem Abzentrifugieren mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Anschließend wird ein Ionenaustausch mit 0.1 M HCl vorgenommen (detaillierte Beschreibung s.o.) und das Produkt bei 80 °C getrocknet.

## 3.2 Charakterisierung

In diesem Kapitel werden die Röntgendiffraktometrie, die Elektronenmikroskopie, die UV-vis- und Raman-Spektroskopie und die Helium-Pyknometrie, die zur Charakterisierung der Nanoröhren verwendet wurden, beschrieben. Dabei wird sowohl auf die Grundlagen der Methoden sowie auf die Probenvorbereitung und die eingestellten Geräteparameter eingegangen.

### 3.2.1 Röntgendiffraktometrie

Für die Aufnahmen der Röntgendiffraktogramme werden die Proben in Pulverform vermessen. Dazu werden die Proben gemörsert und am AXS D8 Advance Diffraktometer der Firma Bruker vermessen. Das Gerät besitzt eine Cu-Anode mit einer  $K_\alpha$ -Linie, die bei 1.5406 Å liegt. Der Messbereich liegt bei  $2\theta = 5 - 75^\circ$ , mit einer Schrittweite von  $0.0289^\circ$  und einer Messzeit von 10 sec pro Schritt. Die Röntgendiffraktogramme der lithiierten Proben, die wasser- und luftempfindlich sind, werden in einem Kuppelträger (A100B33 von Bruker) unter Ar-Atmosphäre in dem Winkelbereich von  $2\theta = 20 - 75^\circ$  mit den genannten Parametern vermessen.

Die Röntgenbeugung basiert auf der Wechselwirkung von hochenergetischer Röntgenstrahlung mit den Elektronen der Materie. Für die Aufklärung von Kristallstrukturen werden Röntgenstrahlen mit einer Wellenlänge verwendet, deren Größenordnung den kürzesten Abständen zwischen zwei Atomen entsprechen. Besitzt das zu untersuchende Material eine geordnete Kristallstruktur, so werden die auftretenden Röntgenstrahlen sowohl konstruktiv als auch destruktiv gestreut. Eine konstruktive Streuung tritt nur bei Erfüllung der BRAGG-Gleichung auf [153, 154]:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}. \quad (3.1)$$

Dabei sind  $\theta$  und  $\lambda$  der Einfallswinkel bzw. die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und  $d_{hkl}$  der Netzebenenabstand des Kristallgitters. Bei Erfüllung der BRAGG-Bedingung wird  $\theta$  auch als BRAGG-Winkel bezeichnet. Weicht der Eintrittswinkel der Röntgenstrahlung vom BRAGG-Winkel ab, so tritt destruktive Interferenz auf. [153]

Die Kristallstruktur von Festkörpern kann mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie aufgeklärt werden, indem der Winkel  $2\theta$  gemessen wird. Anhand der BRAGG-Gleichung können aus den gemessenen  $2\theta$ -Werten die Abstände  $d$  berechnet werden. Liegt eine bekannte Kristallstruktur wie das Anatas vor, so können die Netzebenenabstände den Millerschen Indizes  $h, k, l$  zugeordnet werden.

Bei nur wenige Nanometer großen Kristallen, wie den  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren, tritt der Effekt auf, dass die Reflexe in den Diffraktogrammen eine große Halbwertsbreite

aufweisen. Dies kann anhand der SCHERRER-Gleichung erklärt werden [155, 156]:

$$\beta = \frac{K\lambda}{L \cos \theta}. \quad (3.2)$$

Die SCHERRER-Gleichung mit  $K$  als Formfaktor besagt, dass mit sinkender Kristallitgröße  $L$  die Halbwertsbreite  $\beta$  zunimmt, wobei sie nur für  $L < 100 - 200$  nm gilt [156]. Der Größenbereich für die Gültigkeit der Gleichung liegt darin begründet, dass die Reflexverbreiterung nicht nur durch die Kristallitgröße, sondern zusätzlich durch andere Faktoren, die vom verwendeten Gerätetyp abhängen, verursacht wird. Bei steigenden Kristallitgrößen nimmt die Reflexverbreiterung ab, so dass nicht mehr unterschieden werden kann, ob sie aus der Kristallitgröße oder aus geräteabhängigen Faktoren resultiert [156].

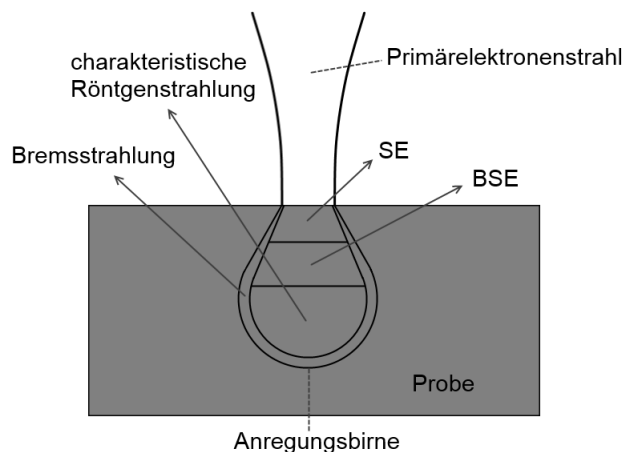
Bei sphärischen Partikeln kann die SCHERRER-Gleichung dazu genutzt werden, die mittlere Kristallgröße einer Probe aus den experimentell bestimmten Halbwertsbreiten der Reflexe zu berechnen. Für anisotrope Partikel, wie die TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren, eignet sie sich nur zum qualitativen Verständnis, jedoch nicht für eine quantitative Bestimmung der Kristallgröße.

### 3.2.2 Elektronenmikroskopie

**Rasterelektronenmikroskopie** Bei der Probenpräparation für die Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird eine Spatelspitze des zu untersuchenden Pulvers in Ethanol oder Isopropanol 2 min lang im Ultraschallbad dispergiert und auf einen Graphit-Träger mit glatt polierter Oberfläche aufgetropft. Die Probe wird am Vortag präpariert, um sicher zu stellen, dass das Lösemittel vollständig verdunstet ist. Zur Untersuchung der Morphologie der Nanoröhren wird ein JSM-6700F FE-REM der Firma JEOL verwendet. Die REM-Aufnahmen erfolgen bei einer Beschleunigungsspannung von 2 kV und Arbeitsabständen zwischen 3 mm und 8 mm. Bei der Elektronenquelle handelt es sich um eine kalte Feldemissions-Kathode, die aus einer sehr feinen Wolframspitze besteht. Durch Anlegen einer sehr hohen Feldstärke werden aus der Kathode Elektronen herausgezogen und in Richtung der Anode stark beschleunigt. Mit Hilfe von Kondensoren-linsen wird der Elektronenstrahl gebündelt und auf die Probenoberfläche fokussiert.

Das Rasterelektronenmikroskop liefert eine Abbildung der Oberfläche mit hoher Schärfentiefe, indem der Primärelektronenstrahl mit Hilfe von Ablenkspulen die Probe abrastert. Dabei dringen die Primärelektronen in die Probe ein und wechselwirken mit der Probe in einem birnenförmigen Volumen. Diese Vorgänge werden in Abbildung 3.1 veranschaulicht. Aus der Anregungsbirne treten durch inelastische Streuung Sekundärelektronen (SE), rückgestreute Elektronen (BSE, engl. back

scattered electrons), Bremsstrahlung und charakteristische Röntgenstrahlen aus. Die Oberflächenabbildung entsteht durch Detektion der Sekundär- und Rückstreuelektronen. Die Detektion der charakteristischen Röntgenstrahlung wird für die Energie-dispersive Röntgenspektroskopie (siehe S. 49) genutzt und wird sowohl im Raster- als auch im Transmissionselektronenmikroskop angewandt.



**Abbildung 3.1:** Wechselwirkungsvolumen des Primärelektronenstrahls in der Probe. Es werden Sekundärelektronen (SE) und Rückstreuelektronen (BSE) freigesetzt, die für die Bildgebung detektiert werden. Außerdem entstehen Brems- und charakteristische Röntgenstrahlung, wobei die letztere für die Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS) genutzt wird. Nach [157].

Die Qualität der elektronenmikroskopischen Abbildung hängt von der Auflösung des Mikroskops ab. Das Auflösungsvermögen  $d$  ist der minimale Abstand zwischen zwei Punkten, die getrennt voneinander erkannt werden und wird definiert als

$$d \propto \frac{\lambda}{2}. \quad (3.3)$$

Die Wellenlänge  $\lambda$  kann mit der DE BROGLIE-Gleichung berechnet werden:

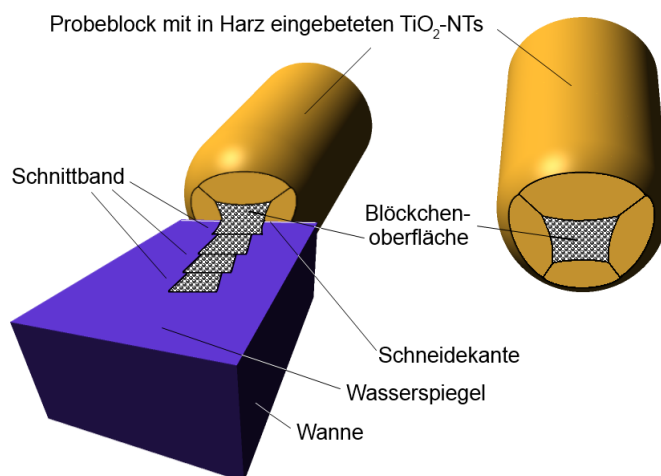
$$\lambda = \frac{h}{m_e v}, \quad (3.4)$$

wobei  $m_e$  und  $v$  die Masse bzw. die Geschwindigkeit des Elektrons sind. Aus diesen Zusammenhängen ergeben sich laut Herstellerangaben für das JSM-6700F FE-REM eine Auflösung von 2.2 nm bei einer Beschleunigungsspannung von 1 kV bzw. von 1 nm bei 15 kV. [157, 158]

**Transmissionselektronenmikroskopie** Für die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen wird ein JEOL JEM-2100F-UHR mit einem Schottky-Feldemitter verwendet. Dieser besteht aus einer Wolframspitze, die eine Monolage von ZrO aufweist. Im Unterschied zum REM liegt hier eine deutlich höhere Beschleunigungsspannung von 200 kV vor, wobei die Erzeugung von Elektronen nur stattfinden kann, solange die ZrO-Beschichtung vorhanden ist [158]. Dies liegt daran, dass die Austrittsarbeit für die Elektronen auf der Oberfläche von 4.5 eV auf 2.8 eV erniedrigt wird [159]. Die ZrO-Beschichtung wird aus einem Reservoir aus dem Inneren der Wolframnadel gespeist [159].

Für die Präparation der Pulverproben werden diese trocken auf einen Multi-A-Grid aufgestreut. Das Grid besteht aus einem Cu-Netz mit einem aufliegenden Kohlenstofffilm, der ovale und runde Öffnungen aufweist. Es ist wichtig, dass das Probenmaterial möglichst dünn ist (ca. 30 – 70 nm), da es vom Primärelektronenstrahl durchstrahlt werden muss.

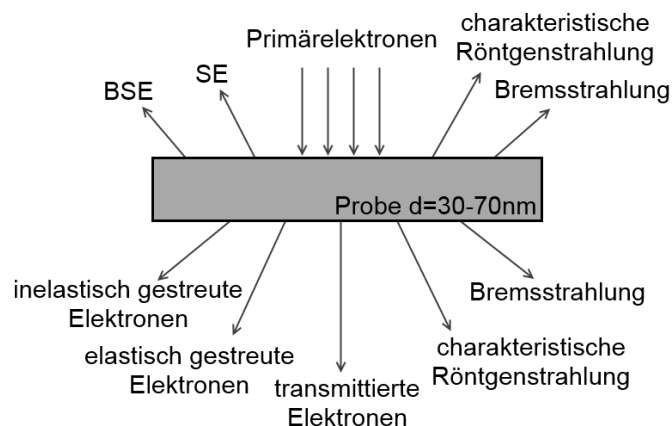
Zur Untersuchung von Querschnitten der Nanoröhren wird die Ultramikrotomie als Präparationsmethode verwendet. Dazu wird das Probenmaterial im dem Zweikomponenten-Harz EPO-TEK 353ND dispergiert und dieser über Nacht als Probenblock bei 120 °C ausgehärtet. Mit dem Ultramikrotom<sup>®</sup> System 2128 von LKB Bromma werden Dünnschnitte von 50 – 70 nm Dicke angefertigt (s. Abb. 3.2). Die Dünnschnitte werden auf ein Grid mit Cu-Netz aufgebracht und anschließend unter dem Mikroskop untersucht.



**Abbildung 3.2:** Schematische Darstellung des Dünnschnittes an einem Ultramikrotom nach [160]. Das Probenblöckchen wird mit einer konstanten Geschwindigkeit vertikal nach unten gefahren, so dass dünne Scheiben an der Messerkante abgeschnitten werden. Diese Schnittbänder mit eingebetteten TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren schwimmen auf der Wasseroberfläche und werden auf ein TEM-Grid aufgebracht.



Beim REM werden nach oben gestreute Elektronen detektiert und bilden die Oberflächentopographie der Probe ab. Trifft der primäre Elektronenstrahl im TEM auf die Probe, so treten verschiedene Wechselwirkungen auf (siehe Abbildung 3.3), wobei Elektronen sowohl nach oben zurückgeworfen werden als auch durch die Probe hindurch gelangen. Beim TEM wird die Probe im Gegensatz zum REM parallel ausgeleuchtet und es werden nur diejenigen Elektronen detektiert, die durch die Probe hindurch treten. Je nach Messverfahren werden die transmittierten, die elastisch oder die inelastisch gestreuten Elektronen detektiert. [157, 158]



**Abbildung 3.3:** Wechselwirkung des Primärelektronenstrahls mit der Probe im TEM. Nach [157].

**Hellfeld und Dunkelfeld-TEM** Im Hellfeld-Modus (BF, engl. bright field) wird die Objektivblende zur optischen Achse zentriert, also mittig zum Strahlengang des Elektronenstrahls positioniert. Transmittierte oder schwach gebeugte Elektronen gelangen durch die Blende und bilden einen hellen Untergrund, wenn keine Probe im Strahlengang vorhanden ist. Liegt Probenmaterial vor, so passieren weniger Elektronen als ursprünglich eingestrahlt die Blende, so dass das Bild in dem Bereich dunkler ist. Stark gestreute Elektronen werden von der Blende abgefangen und tragen nicht zur Abbildung bei. Je dicker und dichter das durchstrahlte Material ist, desto dunkler ist der Kontrast, da verstärkt Streuung auftritt und weniger Elektronen durch die Probe gelangen.

Bei der Dunkelfeld-Abbildung (DF, engl. dark field) passieren die stark gebeugten Elektronen die Blende, indem entweder die Blende von ihrer zentrierten Position verschoben wird oder indem der Primärelektronenstrahl gekippt wird. Die letztere Methode bietet den Vorteil, dass das Beugungsbild verschoben wird und die Blende zentrisch zum Strahlengang der gebeugten Elektronen positioniert ist, so dass die

Abbildungsqualität verbessert wird. Bei einer Verschiebung der Blende hingegen bewegen sich die bilderzeugenden Elektronen weit von der optischen Achse entfernt, wo Abbildungsfehler stark erhöht auftreten und ein unscharfes Bild erzeugt wird. Liegt keine Probe im Strahlengang oder ist das Material amorph, so erscheint der Untergrund schwarz. Stark gebeugte Elektronen treten nur dann auf, wenn das untersuchte Material eine kristalline Struktur besitzt. Dann trifft der Primärelektronenstrahl auf einen Satz von Gitterebenen im BRAGG-Winkel  $\theta$ , so dass die BRAGG-Bedingung (siehe Gleichung 3.1) erfüllt wird und konstruktive Interferenz auftritt. Auf diese Weise wird der größte Teil der Primärelektronen gebeugt und passiert die Objektivblende, so dass diese Bereiche in der DF-Abbildung in einem hellen Kontrast erscheinen. Bei polykristallinen Proben, wie den Nanoröhren, sind nur diejenigen Kristallite in einem hellen Kontrast zu sehen, die die BRAGG-Bedingung erfüllen. Wird der Elektronenstrahl relativ zur Probe um einen sehr kleinen Winkel ( $\Delta\theta < 1^\circ$ ) gekippt, so liegen nun andere Kristallite der Probe im BRAGG-Winkel und erscheinen in einem hellen Kontrast. Mit dieser Methode ist es möglich, bei einem Material Polykristallinität nachzuweisen und bildlich darzustellen. [157, 158]

**Hochaufgelöste und Raster-Transmissionselektronenmikroskopie** Bei der Hochauflösung im TEM (HR-TEM, engl. high resolution transmission electron microscopy) wird die Phasenverschiebung der Primärelektronen ausgenutzt, die einen Phasenkontrast erzeugt. Die parallele Ausleuchtung der Probe durch den Elektronenstrahl kann auf Grund des Welle-Teilchen-Dualismus als ebene Welle angesehen werden. Trifft diese die Probe, so wird durch die Streuprozesse die Welle in ihrer Phase verschoben, wobei die Verschiebung je nach Dicke und Dichte der Probe unterschiedlich ausfällt. Die auf diese Weise phasenmodulierte Welle tritt aus der Probe aus. Bei der Hochauflösung wird eine größere Objektivblende als im Dunkelfeld-Modus verwendet, damit mehrere Strahlen mit jeweils unterschiedlicher Phase die Blende passieren können. Sie interferieren miteinander, wobei der Phasenunterschied in einen Intensitätsunterschied umgewandelt wird. Diese Art des Kontrastes wird auf Grund seines Ursprungs als Phasenkontrast bezeichnet. Mit Hilfe der Hochauflösung lassen sich in der Transmissionselektronenmikroskopie Gitterebenen von kristallinen Materialien abbilden. Für sehr gute Abbildungsergebnisse muss der Kristall genau entlang der Zonenachse ausgerichtet sein. Außerdem kann nur durch Vergleich mit theoretischen Berechnungen ermittelt werden, ob die Gitterebenen in der HR-Abbildung auf den Atomsäulen liegen oder im Raum zwischen den Atomen. [157, 158]

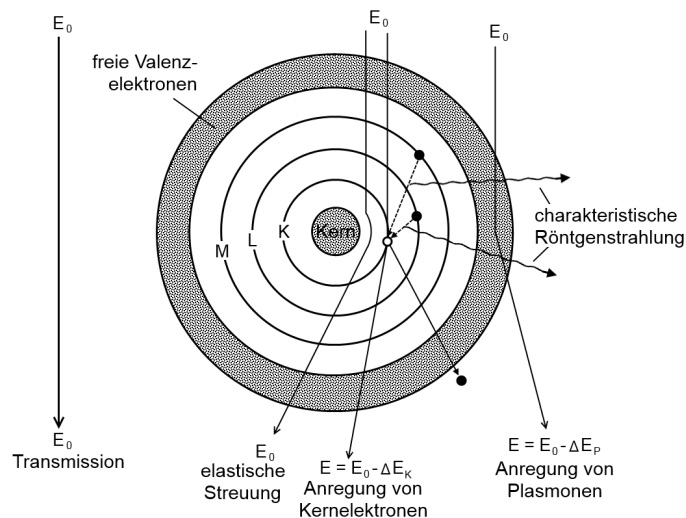
Beim Rastertransmissionselektronenmikroskop (STEM, engl. scanning transmission electron microscopy) kann durch die Verwendung von Ablenkspulen der fein fokussierte Primärelektronenstrahl in einem TEM abgelenkt werden, so dass er die

Probe wie beim REM in einem festgelegten quadratischen Bereich abrastern kann. Der Vorteil des STEM ist, dass im Gegensatz zum TEM hinter der Probe keine Objektiv- oder Zwischenlinsen vorhanden sind, so dass der freie Platz für einen EELS-, einen EDXS- und einen ringförmigen Dunkelfelddetektor genutzt werden kann. Die Signalausbeute des STEM im Dunkelfeldmodus ist dabei deutlich höher als beim DF-TEM, so dass eine höhere Ortsauflösung und somit bessere Bildqualität möglich ist. [157]

**Elektronenenergieverlust-Spektroskopie** Trifft der primäre Elektronenstrahl auf einen Festkörper, bleibt die Energie des Elektrons bei Transmission durch die Probe und bei elastischer Streuung erhalten. Die hier genannten Prozesse sind anschaulich in Abbildung 3.4 dargestellt. Der intensivste Peak im Spektrum ist der Nullverlustpeak, der auf diesen beiden Vorgängen basiert. Bei inelastischer Streuung hingegen erleidet das Elektron einen Energieverlust. Dies geschieht, indem der Primärelektronenstrahl unter anderem Gitterschwingungen (Phononen), Valenzelektronen (Plasmonen) und Kernelektronen anregt. Für die Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS, engl. electron energy loss spectroscopy) ist die Anregung von Kernelektronen und von Plasmonen besonders relevant. Der Peak der Plasmonenanregung befindet sich nahe dem Nullverlustpeak und basiert auf der kollektiven Anregung von freien Valenzelektronen, die als Elektronenwolke um den Kern positioniert sind. Üblicherweise beträgt der Energieverlust weniger als 30 eV. [161]

Die Peaks bei einem Energieverlust  $> 50$  eV spiegeln die Anregung von kernnahen Elektronen auf unbesetzte Schalen, deren Energie über der Fermi-Energie  $E_F$  liegt [162], wider. Die Peaks können den Bandkanten eines Elements zugeordnet werden. Da jedes Element charakteristische Bandkanten aufweist, die auf der Bindungsenergie der kernnahen Elektronen basieren, ist es möglich mittels EELS eine Elementanalyse des Probenmaterials durchzuführen. Die *K*-Kante von Sauerstoff liegt bei etwa 530 eV, die  $L_{2,3}$ -Kante von Titan bei 455 eV [163] und die *K*-Kante von Lithium bei ca. 60 eV [164].

**Energiedispersive Röntgenspektroskopie** Ähnlich wie das EELS basiert die Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS, engl. energy dispersive X-ray spectroscopy) auf der inelastischen Streuung des Primärelektronenstrahls. Hier werden jedoch die Folgeprozesse der Anregung kernnaher Elektronen betrachtet. Das Herausschlagen von kernnahen Elektronen hinterlässt ein Loch auf einer der inneren Schalen. Fällt nun ein Elektron aus einer höheren Schale in das Loch, so wird charakteristische Röntgenstrahlung freigesetzt. Die Energie der emittierten Strahlung entspricht der Energiedifferenz zwischen den beiden betreffenden Schalen. Am Beispiel von Abbildung 3.4 befindet sich das Loch auf der *K*-Schale. Findet nun ein



**Abbildung 3.4:** Wechselwirkung des TEM-Primärelektronenstrahls mit einem Atom, welches Elektronen in der  $K$ -,  $L$ - und  $M$ -Schale, sowie freie Valenzelektronen aufweist. Nach [157].

Elektronenübergang von  $L \rightarrow K$  statt, so wird er als  $K_\alpha$  bezeichnet. Entsprechend ist ein  $K_\beta$  der Übergang eines Elektrons von  $M \rightarrow K$ . [161]

Bei EDX-Spektren wird üblicherweise die Intensität gegen die Energie in eV aufgetragen. Das Mapping liefert eine orts aufgelöste Elementverteilung innerhalb der betrachteten Probe. [165, 166]

### 3.2.3 UV-vis-Spektroskopie

Die Aufnahme der UV-vis-Spektren (UV = Ultraviolett, vis = engl. visible)) erfolgt an den Pulverproben mit einem Perkin Elmer Lambda 650 Spektrometer mit einer UV WinLab Software. Das Gerät ist mit einer 150 mm Ulbricht-Kugel ausgestattet, so dass die Spektren in Reflektion in einem Bereich von 250 – 800 nm aufgenommen werden. Als Weißstandard wird MgO verwendet, da die diffuse Reflektion nicht als Absolutwert gemessen werden kann [167].

Wird ein Feststoff mit elektromagnetischer Strahlung im sichtbaren und ultravioletten Bereich bestrahlt, so wird ein Teil absorbiert und ein Teil reflektiert. Die ungerichtete Reflektion wird dabei als diffus gestreute Strahlung bezeichnet und tritt bei rauen Oberflächen auf. Die von der Probe kommende diffuse Streustrahlung trifft auf die innere, weiße Oberfläche der Ulbricht-Kugel [168] und wird dort reflektiert, so dass die von KUBELKA und MUNK empirisch ermittelte Formel Anwendung findet. Sie beschreibt das Verhältnis vom Absorptionskoeffizienten  $K$  zum

Streukoeffizienten  $S$  [169]:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 - R_\infty} = \frac{K}{S}. \quad (3.5)$$

Die Kubelka-Munk-Funktion  $F(R_\infty)$  ist dabei abhängig von  $R_\infty$ , was den Reflektionsgrad an der Oberfläche der Probe bei unendlicher Schichtdicke beschreibt.

Zu Beginn der Messung, bei  $\lambda = 250$  nm, ist die diffuse Reflektion sehr klein, weil der größte Teil des einfallenden Lichts absorbiert wird. Die Reflektion steigt rapide an, wenn die Absorptionskante des untersuchenden Materials erreicht ist. Im Spektralbereich, in dem kaum Absorption stattfindet, liegt der Wert der diffusen Reflektion bei nahezu 100 %. Um die optische Bandlücke  $E_g$  aus der Messung der diffusen Reflektion zu bestimmen, wird der TAUC-Plot verwendet. Dabei wird  $(F(R)h\nu)^n$  gegen die Energie des einfallenden Lichts  $E = h\nu$  aufgetragen [170]. Für direkte Halbleiter ist  $n = \frac{1}{2}$  und für indirekte ist  $n = 2$ . Titandioxid weist einen direkten Bandübergang auf, so dass  $n = \frac{1}{2}$  ist.

### 3.2.4 Raman-Spektroskopie

Raman Daten werden mit einem Senterra Spektrometer von Bruker mit einem Olympus BX51 Mikroskop aufgenommen. Das anregende Laserlicht ist depolarisiert, hat eine Wellenlänge von 532 nm und eine Laserleistung von 20 mW. Für die Untersuchung der Nanoröhren wird im Wellenzahl-Bereich  $\tilde{\nu} = 50 - 1000$   $\text{cm}^{-1}$  gemessen. Die Probe wird mit einem monochromatischem Laserlicht mit der Frequenz  $\nu_0$  bestrahlt, wobei Streuung an den Molekülen der Probe stattfindet. Die gestreute Strahlung besteht aus zwei Arten:

- Rayleigh-Strahlung:  $\nu = \nu_0$
- Raman-Streustrahlung:  $\nu_0 \pm \nu_S$ .

Die Rayleigh-Strahlung besitzt die gleiche Frequenz  $\nu_0$  und Energie  $E_0$  wie die ursprüngliche Laserstrahlung. Die Raman-Streustrahlung ist um den Faktor  $\sim 10^{-5}$  schwächer als die Rayleigh-Strahlung und in der Frequenz um  $\pm \nu_S$  verschoben, wobei  $\nu_S$  die Frequenz einer Molekülschwingung ist. Dabei wird zwischen Stokes- und Anti-Stokes-Linien unterschieden:

- Stokes-Linien  $\nu_0 - \nu_S$
- Anti-Stokes-Linien, mit  $\nu_0 + \nu_S$ .

Im Spektrum wird die Raman-Verschiebung  $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 \pm \tilde{\nu}$  gegen die Intensität  $I$  aufgetragen. Es ist allgemein üblich, das  $\Delta$  wegzulassen und die Raman-Verschiebung

verkürzt als Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$  anzugeben, die in folgender Beziehung zur Lichtgeschwindigkeit  $c = 3 \cdot 10^{13} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ , der Frequenz  $\nu$  und der Wellenlänge  $\lambda$  steht [171]:

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}. \quad (3.6)$$

Wird ein kristallines System mit Laserlicht bestrahlt, so werden Gitterschwingungen angeregt. Ein Kristall ist ein mechanisches System aus  $n$  Atomen pro Elementarzelle und  $N$  Elementarzellen. Bei einem großen Kristall ist  $N$  groß, so dass eine große Anzahl  $nN$  an Schwingungen vorhanden sein müssen. Tatsächlich sind solche Gitterschwingungen im Raman-Spektrum nur dann detektierbar, wenn äquivalente Atome der Elementarzelle in Phase schwingen. Dies bedeutet, dass jede Kristallphase charakteristische Peaks im Spektrum aufweist, anhand derer sie identifiziert werden kann. [171]

Wechselwirkt ein Photon - also ein Lichtteilchen - mit einem Phonon, wird dies als „normaler Raman-Effekt“ oder „Ein-Photonen-Prozess“ bezeichnet. Phononen sind Quasiteilchen, die die gequantelte Schwingungsenergie darstellen und auch als Schallquanten bezeichnet werden [172]. Nach dem „ $q$  Vektor Relaxations Modell“ (QVRM, engl.  $q$  vector relaxation model) oder „Phononen-Beschränkungs-Modell“ (engl. phonon confinement model) [173–175] wird angenommen, dass in einem unendlichen Kristall und einem „Ein-Photonen-Prozess“ nur optische Phononen in der Nähe der Brillouin-Zone mit einem Phononenwellenvektor  $q \approx 0$  an der Raman-Streuung beteiligt sind. In amorphem Material hingegen fehlt die Fernordnung, so dass das Modell versagt. Für Nanokristalle mit einem Kristalldurchmesser  $L$  gilt das Modell nur für einen eingeschränkten Bereich des  $q$ -Vektors  $\Delta q \approx \frac{1}{L}$ . Dabei besteht eine direkte Abhängigkeit der Peakbreite  $\Gamma$  von der Änderung des Phononenwellenvektors  $\Delta q$  und eine indirekte Abhängigkeit von der Kristallitgröße  $L$ : [173–175]

$$\Gamma \propto \Delta q \approx \frac{1}{L}. \quad (3.7)$$

### 3.2.5 Helium-Pyknometrie

Die Dichtemessungen erfolgen an einem AccuPyc II 1340 Pyknometer mit Helium als Analysegas. Jede Probe wird dabei 20 mal vermessen und daraus der Mittelwert der Dichte bestimmt.

Mit Hilfe der He-Pyknometrie kann die Feststoffdichte eines porösen Materials vermessen werden. Laut der Definition berechnet sich die Dichte  $\rho_F$  eines Feststoffes aus seinem Volumen  $V_F$  und seiner Masse  $m_F$ .

$$\rho_F = \frac{m_F}{V_F} \quad (3.8)$$

Um die reine Feststoffdichte zu bestimmen, ist es notwendig das exakte Volumen des Feststoffes zu kennen, d.h. dass vorhandene Hohlräume und Poren ausgeschlossen werden müssen. Die Pyknometrie im Allgemeinen basiert auf der Dichtemessung durch Verdrängung eines Mediums durch den Festkörper. Für nicht poröse Festkörper wird als Medium Wasser eingesetzt. Für poröse Materialien eignet sich das Edelgas Helium sehr viel besser, da die Adsorption auf der Oberfläche vernachlässigt werden kann und es in die kleinsten Poren und Hohlräume eindringt [176, 177]. Der typische Aufbau setzt sich aus einer Messkammer, in die das Probenmaterial eingewogen wird, und einem Referenzgefäß zusammen. Die Volumina der Messkammer  $V_M$  und der Referenzkammer  $V_R$  sind bekannt. Die beiden Kammern sind durch mehrere Ventile miteinander verbunden. Zuerst wird die Messkammer mitsamt der Probe mit Helium geflutet, bis ein Druck  $p_1$  erreicht ist. Anschließend wird das Gas expandiert, indem die Verbindung zur Referenzkammer geöffnet wird, so dass sich ein neuer Gleichgewichtsdruck  $p_2$  einstellt. Das Volumen des Festkörpers errechnet sich wie in den folgenden Gleichungen angegeben [177].

$$p_1(V_M - V_F) = p_2(V_M + V_R - V_F) \quad (3.9)$$

$$V_F = V_M - \frac{V_R}{\frac{p_1}{p_2} - 1} \quad (3.10)$$

Wichtige Voraussetzungen für eine akkurate und reproduzierbare Dichtebestimmung ist die Temperaturkonstanz während der Messung, da die Dichte von der Temperatur abhängt. Außerdem muss sowohl das Messgas, als auch die Probe selbst trocken sein. Bei porösen Festkörpern wie den Nanoröhren ist es daher sehr wichtig, die Proben vorher zu trocknen, da auf Grund der hohen Oberfläche Wasser aus der Luft adsorbiert wird. Dies kann sogar soweit gehen, dass die Poren ins Röhreninnere teilweise blockiert sind und das Helium nicht mehr hinein diffundieren kann. Das Volumen des reinen Feststoffs  $V_F$  erhöht sich damit zusätzlich um das Volumen der Poren  $V_P$  und es ergibt sich ein Gesamtvolumen

$$V = V_F + V_P. \quad (3.11)$$

Insgesamt nimmt der Bruch der Gleichung im Vergleich zur reinen Feststoffdichte kleinere Werte an, da das Gesamtvolumen  $V$  im Nenner größer ist als das Volumen  $V_F$ .

$$\rho_{F'} = \frac{m_F}{V_F + V_P} < \frac{m_F}{V_F} = \rho_F \quad (3.12)$$

Mit blockierten Poren ergibt sich demzufolge eine fälschlicherweise geringere Dichte  $\rho_{F'}$  der Nanoröhren.

### 3.3 Elektrochemische Lithiierung der Nanoröhren

In Kapitel 3.3.1 wird zunächst auf die elektrochemische Zelle im Allgemeinen eingegangen. Im Anschluss wird in Kapitel 3.3.2 auf die Swagelok-Zelle, eine speziell für die Li-Insertion entwickelte Zelle, eingegangen. Dabei wird die Probenpräparation und der experimentelle Zusammenbau der Zelle im Detail erklärt. Außerdem werden die damit durchgeführten elektrochemischen Experimente wie die Cyclovoltammetrie (CV), die RANDLES-ŠEVČIK-Methode (RS) und die Galvanostatische Cyclisierung mit Potentiallimitierung (GCPL) behandelt. Im Kapitel 3.3.3 wird die Pouch-Zelle beschrieben, in der deutlich größere Elektroden verwendet werden und somit größere Probenmengen hergestellt werden können. In den beiden letzten Kapiteln 3.3.4 und 3.3.5 wird auf die Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) und auf die Laserablation und Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP-MS) eingegangen. Es handelt sich um analytische Methoden, mit denen die  $\text{Li}^+$ -Gehalte in den elektrochemisch lithiierten Proben bestimmt wurden.

#### 3.3.1 Die elektrochemische Zelle

Der in dieser Arbeit hauptsächlich verwendete Messaufbau ist eine Drei-Elektroden Swagelok-Zelle. Dabei wird das Probenmaterial ( $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren) als Aktivmaterial mit Hilfe einer Halbzelle charakterisiert. Der genaue Zellaufbau ist in Kapitel 3.3.2, Abbildung 3.6b zu sehen. Außerdem wurden Pouch-Zellen verwendet, um größere Probenmengen zu lithiieren. Auch diese besitzen einen Drei-Elektroden Aufbau wie in Kapitel 3.3.3, Abbildung 3.7 zu sehen ist. Theoretisch lassen sich Aktivmaterialien auch in Zwei-Elektroden Zellen charakterisieren, jedoch hat der Drei-Elektroden Aufbau mehrere Vorteile, die im Folgenden erläutert werden.

Bei der Zwei-Elektroden Anordnung wird die Klemmspannung  $E_{\text{Klemm}}$  zwischen Arbeits- und Gegenelektrode gemessen. Dabei setzt sie sich aus verschiedenen Spannungen der gesamten Zelle zusammen. Die analytisch relevante Potentialdifferenz  $E$  an der Phasengrenzfläche Arbeitselektrode/Elektrolyt kann anhand der Gleichung

$$E = E_{\text{Klemm}} - IR - E_{\text{gegen}} \quad (3.13)$$

berechnet werden.  $IR$  entspricht dem ohmschem Spannungsabfall in der Lösung, der vom Widerstand  $R$  der Lösung und dem darin fließenden Strom  $I$  abhängt (engl. IR-drop).  $E_{\text{gegen}}$  ist die Potentialdifferenz, die an der Phasengrenzfläche Gegenelektrode/Elektrolyt vorliegt und dem Potential  $E$  entgegen gerichtet ist. [178]

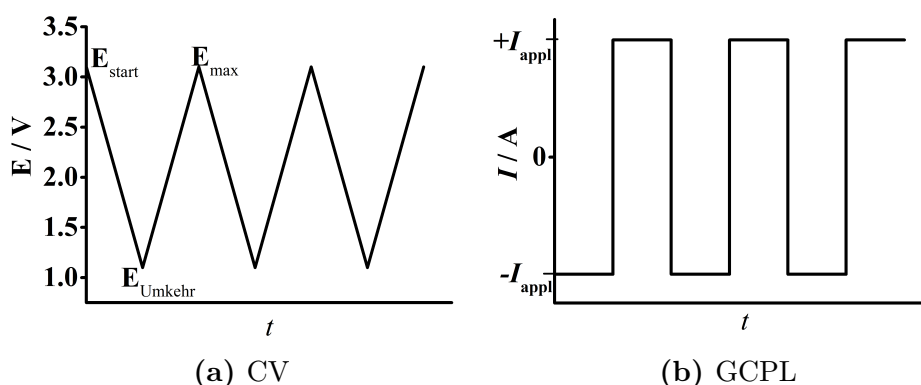
Problematisch ist die Tatsache, dass bei einer stromdurchflossenen Elektrode das Potential nicht konstant ist, da es sich mit dem Stromfluss verändert. Da es sich auf



die Lage der Peakpotentiale im Cyclovoltagrammen auswirkt, mit der Phasenzusammensetzungen bestimmt werden können, wird der Drei-Elektroden Aufbau mit Arbeitselektrode (AE), Gegenelektrode (GE) und Referenzelektrode (RE) eingeführt. Der Stromfluss wird zwischen der Arbeitselektrode und der Gegenelektrode gemessen. Die Spannung hingegen wird zwischen der Arbeitselektrode und der stromlosen Referenzelektrode gemessen, so dass  $E_{\text{gegen}}$  in der Gleichung 3.13 wegfällt. Der Vorteil dabei ist, dass die Referenzelektrode ein konstantes Potential besitzt, welches vom Potentiostaten im Abgleich mit der Sollspannungsquelle geregelt wird. Beim gemessenen Potential  $E$  entfällt somit auch der ohmsche Spannungsabfall  $IR$  zwischen der Arbeits- und Gegenelektrode. Allerdings kann auch ein Spannungsabfall zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode auftreten. Um diesen Spannungsabfall möglichst gering zu halten, wird die Referenzelektrode sehr nah an die Arbeitselektrode herangeführt. [178]

Bei der Swagelok-Zelle befindet sich die Referenzelektrode in einem sehr geringen Abstand von etwa 2 mm an der Arbeitselektrode. Der Abstand in der Pouch-Zelle ist etwas größer und liegt bei etwa 5 mm.

In der Regel werden zwei verschiedene elektrochemische Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren verwendet: zum einen die galvanostatische Methode, bei der eine konstante Stromstärke  $I$  vorgegeben und die Spannung  $E$  als Antwortsignal aufgezeichnet wird. Zum Anderen ist es die potentiostatische Methode, bei der die Spannung  $E$  vorgegeben wird und der Strom  $I$  das Antwortsignal ist. Die Cyclovoltammetrie (CV) und ihre Erweiterung die RANDLES-ŠEVČIK-Methode gehören zu den potentiostatischen Methoden. Bei der GCPL-Messung (Galvanostatische Cyclisierung mit Potentiallimitierung) hingegen liegt eine galvanostatische Reaktionsführung vor. In Abbildung 3.5 ist der Verlauf der vorgegebenen Spannung im CV bzw. der Stromstärke beim GCPL gegen die Zeit veranschaulicht. Sie werden auf den Seiten 59 bzw. 62 im Detail erklärt.



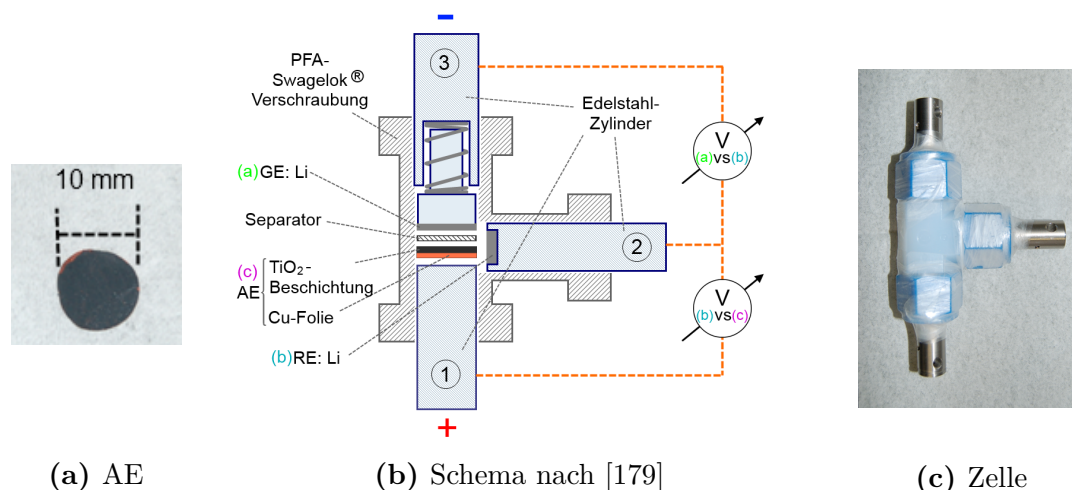
**Abbildung 3.5:** Verlauf der vorgegebenen Spannung gegen die Zeit bei der Cyclovoltammetrie und derjenige der vorgegebenen Stromstärke gegen die Zeit bei Galvanostatischer Cyclisierung mit Potentiallimitierung.

### 3.3.2 Swagelok-Zelle

Die elektrochemische Lithium-Insertion der Nanoröhren erfolgt galvanostatisch in einer 3-Elektroden-Swagelok Zelle. Bis zur fertigen Swagelok-Zelle (s. Abbildung 3.6c) werden folgende Arbeitsschritte durchlaufen:

1. Herstellung der Arbeitselektroden mittels der „Doctor blade“-Technik
2. Zusammenbau der Swagelok-Zelle unter Inertgas
3. Durchführung der elektrochemischen Messung.

Der schematische Aufbau der Zelle ist in Abbildung 3.6b zu sehen. Der Zusammenbau der Zelle erfolgt in einer mit Argon 5.0 gefüllten Glovebox von mBraun mit  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_2$ -Gehalten von  $< 0.5$  ppm.



**Abbildung 3.6:** Aufbau einer 3-Elektroden-Swagelok Zelle. **(a)** Das Foto der AE zeigt eine ausgestanzte Elektrode mit einer Beschichtung aus Nanoröhren Leitfähigkeitsadditiv und Binder. **(b)** Das Schema nach [179], zeigt die Positionierung von Arbeitselektrode (TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren), Separator, Gegenelektrode (Li) und Referenzelektrode (Li). Die Stahlzylinder 1 – 3 dienen als Stromableiter und Kontakt zum Potentiostaten. **(c)** Eine Fotografie zeigt die fertig zusammengesetzte Zelle.

**1. Herstellung der Arbeitselektroden** Es werden zwei Sorten von Arbeitselektroden verwendet. Zum einen gibt es Elektroden, die aus

- a) Probenmaterial, Binder und einem Leitfähigkeitsadditiv bestehen und
- b) solche, die ohne Zusatz von Leitfähigkeitsadditiv hergestellt werden.

Die Herstellung von AE ohne Kohlenstoffadditiv dient dazu, reine  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ -Nanoröhren herzustellen. Der Binder kann nach erfolgter elektrochemischer Lithiierung herausgelöst werden, das Kohlenstoffadditiv jedoch nicht.

**a) Arbeitselektrode mit Leitfähigkeitsadditiv** Für die Herstellung der Arbeitselektrode (AE) wird eine Paste aus Probenmaterial (NTs), Carbon black, Super P<sup>®</sup> Conductive (SPC; Alfa Aesar, 99 +%) und Polyvinylidenfluorid (PVDF; Aldrich) im Verhältnis 8:1:1 im Lösemittel 1-Methyl-2-pyrrolidon (NMP; Sigma-Aldrich, 99.5 %, wasserfrei, unter Ar-Atmosphäre gelagert) angerührt. Dabei wird so vorgegangen, dass in 2 mL NMP 50 mg PVDF gelöst werden ( $c(\text{PVDF-Lösung}) = 25 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$ ). Anschließend werden 20 mg SPC in ein 2 mL Safe-Lock Reaktionsgefäß eingewogen (Gefäß zum zentrifugieren kleiner Probenmengen) und 800  $\mu\text{L}$  der PVDF-Lösung (entspricht 20 mg reinem PVDF) hinzu pipettiert. Die Mischung wird mit einem T 10 basic ULTRA-TURRAX Dispergiergerät von IKA auf Stufe 2 – 3 vordispersiert. In diese Paste werden 160 mg Probe (NTs) und 150  $\mu\text{L}$  NMP hinzugefügt und das Gemisch nochmals mit dem Dispergiergerät bei Stufe 5 – 6 dispersiert. Die Konsistenz der Paste wird mit einem Spatel geprüft und bei Bedarf werden noch einige Tropfen des Lösemittels NMP hinzugefügt.

Als Stromableiter dient ein auf einen Stahlkern gewickeltes Kupferband Se-Cu58 der Firma Schlenk. Die Folie hat eine Breite von 10 cm, eine Dicke von 50  $\mu\text{m}$  und ist von beiden Seiten durch ein „Cu-Treatment“ aufgeraut. Bei diesem Verfahren werden Cu-Dendriten galvanostatisch auf der blanken Cu-Folie abgeschieden. Dies gewährleistet eine gute Haftung der Paste und somit auch einen hohen elektrischen Kontakt der Beschichtung zur Cu-Folie, die als Stromableiter dient. Zur Auftragung der Elektrodenpaste wird ein etwa 7 cm langes Stück der Folie abgeschnitten, mit Ethanol auf die Tischplatte geklebt und die Oberfläche ebenfalls mit etwas Ethanol und einem fusselreinen Tuch gereinigt. Die Paste wird auf ein Ende der Folie in Form eines Strichs aufgetragen und mit einem Filmapplicator der Firma Olbrich zu einem 200  $\mu\text{m}$  dicken Film verstrichen. Diese Methode zur Beschichtung von Glas oder Metallfolien wird als „Doctor blade“-Technik bezeichnet. Der nasse Film wird über mehrere Stunden an Luft und anschließend im Trockenschrank bei erhöhter Temperatur getrocknet. Nach der Trocknung werden die runden Elektroden mit einem Durchmesser von 10 mm ausgestanzt und nochmals über Nacht bei mindestens 80 °C getrocknet. In Abbildung 3.6a wird solch eine fertige Arbeitselektrode gezeigt. Jede Elektrode wird jeweils 4-mal hintereinander gewogen und der Mittelwert gebildet, um den Messfehler gering zu halten. Vor dem Einschleusen der Elektroden in die Glovebox werden diese nochmals bei 60 °C ausgeheizt und über Nacht in der kleinen Schleuse im Vakuum getrocknet, um Reste von adsorbiertem  $\text{H}_2\text{O}$  zu entfernen.

**b) Arbeitselektrode ohne Leitfähigkeitsadditiv** Für die Herstellung der Arbeitselektrode (AE) wird eine Paste aus Probenmaterial (NTs) und Polyvinylidenfluorid (PVDF; Aldrich) im Verhältnis 9:1 im Lösemittel 1-Methyl-2-pyrrolidon (NMP; Sigma-Aldrich, 99.5 %, wasserfrei, unter Ar-Atmosphäre gelagert) angerührt. Es werden 180 mg Probe in ein Safe-Lock Reaktionsgefäß eingewogen und 800  $\mu\text{L}$  PVDF-Lösung ( $c(\text{PVDF-Lösung}) = 25 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$ ) hinzu pipettiert. Die Mischung wird zunächst auf Stufe 2 – 3 und anschließend auf Stufe 5 – 6 dispergiert. Die Konsistenz der Paste wird mit einem Spatel geprüft und bei Bedarf werden noch einige Tropfen des Lösemittels NMP hinzugefügt. Aus dieser Paste wird ein Film mit einer Dicke von 400  $\mu\text{m}$  gezogen, anschließend an Luft und dann bei 80 °C getrocknet. Die weiteren Arbeitsschritte zu den fertigen runden Elektroden erfolgen analog zu den C-haltigen Elektroden im vorherigen Abschnitt.

**2. Zusammenbau der Swagelokzelle** Die Stahlzylinder 1 – 4, sowie das Swagelok-T-Stück (Swagelok, PFA, 1/2 Zoll T-Rohrverschraubung) werden vor dem Einschleusen in die Glovebox bei 60 °C ausgeheizt um adsorbierte  $\text{H}_2\text{O}$ -Reste zu entfernen. Als Separator wird ein Glasfaser-Rundfilter (Whatman, Sorte GF/D) verwendet. Aus den Filtern werden im Vorfeld runde Stücke (10 mm Durchmesser) ausgestanzt und vor dem Einschleusen ebenfalls ausgeheizt.

In der Glovebox werden die Gegen (GE)- und Referenzelektrode (RE) aus einer Li-Folie (Alfa Aesar, 99.9 %, 0.75 mm Dicke, 19 mm Breite) präpariert. Dazu werden mit einem Lochstanzer runde Elektroden mit einem Durchmesser von 10 mm ausgestanzt. Die oberste Schicht der gestanzten Li-Elektroden wird mit einem Spatel abgekratzt, um eventuelle Verunreinigungen (z.B. Oxidschicht) der Oberflächen zu entfernen. Die so von beiden Seiten gereinigten Elektroden werden auf die Stahlzylinder 2 und 3 geklebt. Nun wird der Stahlzylinder 1 in das Swagelok T-Stück eingeschraubt und die Arbeitselektrode aufgelegt, wobei die Cu-Seite mit dem Stahlzylinder kontaktiert sein muss. Auf die Arbeitselektrode werden 2 – 3 Stück des Separators aufgelegt. Nun werden so viele Tropfen des Elektrolyten LP 40 (Merck, 1 M  $\text{LiPF}_6$  in Ethylencarbonat:Diethylcarbonat 1:1 w/w, SelectiLite<sup>TM</sup>) aufgetropft bis alle Filterpapiere gut durchtränkt sind. Ist dies der Fall, so wird der Stahlzylinder 3 in das T-Stück eingeschraubt. Dabei wird darauf geachtet, dass mit Hilfe der Feder die Arbeits- und Gegenelektrode zusammengepresst werden, um einen guten Kontakt mit dem Separator und somit mit dem Elektrolyten zu gewährleisten. Durch die obere noch verbleibende Öffnung im Swagelok T-Stück wird soviel LP 40 hinein gegeben, dass die Referenzelektrode in Kontakt mit dem Elektrolyten treten kann. Abschließend wird der Stahlzylinder 2 in die T-Zelle eingeschraubt, sodass die geschlossene Zelle aus der Glovebox ausgeschleust werden kann um die elektrochemische Messung durchzuführen. Vor Beginn jeder Messung ruht die zusammengebaute

Zelle mindestens für 1 h, damit der Elektrolyt in die Poren der AE diffundieren kann.

**3. Elektrochemische Messungen** Zur elektrochemischen Charakterisierung der Proben werden drei unterschiedliche Methoden angewendet:

- a) Cyclovoltammetrie (CV)
- b) RANDLES-ŠEVČIK-Methode (RS)
- c) Galvanostatische Cyclisierung mit Potentiallimitierung (GCPL).

**a) Cyclovoltammetrie** Für die cyclovoltammetrischen Messungen wird der Elektrolyt LP 40 bzw. LP 30 verwendet. Der Unterschied von LP 30 zu LP 40 ist, dass ein Bestandteil des Elektrolyten variiert wird. Im LP 30 ist nicht Diethylcarbonat, sondern Dimethylcarbonat enthalten. Der verwendete Potentiostat ist ein Autolab 12 Potentiostat/Galvanostat der Firma Eco Chemie B. V. mit GPES Software 4.9. Das Cyclovoltogramm wird im elektrochemisch aktiven Potentialbereich des  $\text{TiO}_2$ , also zwischen 3.1 V (Startpotential) und 1.1 V (Umkehrpunkt) gemessen. Die Scanrate liegt bei Werten zwischen  $0.1 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$  und  $1 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$  und die Schrittweite beträgt 0.76 mV. Es werden je nach Fragestellung bis zu 20 Cyclen an einer AE durchgeführt.

Die Cyclovoltammetrie wird als „Spektroskopie des Elektrochemikers“ bezeichnet, da sich damit unter anderem die Thermodynamik und Kinetik von Elektrodenprozessen sowie nachgelagerte chemische Reaktionen und Adsorptionsprozesse an der Elektrodenoberfläche untersuchen lassen [9, 120]. Die Methode basiert darauf, dass an eine elektrochemische Zwei- oder Drei-Elektroden-Zelle ein dreieckförmiger Potential-Zeit-Verlauf ( $E-t$ -Diagramm) angelegt wird (siehe Abbildung 3.5a) und das resultierende Stromsignal  $I$  in Abhängigkeit vom Potential  $E$  aufgezeichnet wird ( $I-E$ -Diagramm). Es ist wichtig, das Start- und Umkehrpotential so zu wählen, dass in diesem elektrochemischen Fenster die erwünschte elektrochemische Reaktion ablaufen kann und die Zersetzung des eingesetzten Elektrolyten nicht stattfindet. Das stabile elektrochemische Fenster des verwendeten organischen Elektrolyten, in diesem Fall Ethylencarbonat (EC), Diethylcarbonat (DEC) im Verhältnis 1:1 w/w mit 1 M  $\text{LiPF}_6$  als Leitfähigkeitsadditiv, liegt zwischen  $E_{\text{red}} = 1.3 \text{ V}$  und  $E_{\text{ox}} = 4.5 \text{ V}$ . Dies hat zur Folge, dass der Elektrolyt nahe dem Umkehrpotential zersetzt wird. Sein Einsatz in Halbzellen mit  $\text{Li}^0$  als Gegenelektrode ist nur deswegen möglich, da es eine passivierende Schicht (SEI) an der Li-Elektrode bildet (siehe S. 38). [141]

Die Form eines Cyclovoltogramms hängt im wesentlichen vom heterogenen Elektronentransfer (E-Mechanismus) zwischen Substrat und Elektrodenoberfläche und dem diffusionsbedingten Massentransport ab. Eine elektrochemische Reaktion kann

demnach entweder der Diffusions- oder Durchtrittskontrolle unterliegen.

Für die Cyclovoltammetrie wurden Diagnosekriterien entwickelt, die es ermöglichen, diese stattfindenden Elektrodenprozesse zu identifizieren. So kann zwischen einem gehemmten und ungehemmten, heterogenen Elektronenaustausch an der Elektrode unterschieden werden. Bei einem ungehemmten Elektronenaustausch ist die Geschwindigkeit sehr viel schneller als diejenige der anderen Prozesse, besonders die der Diffusion. Dieser Fall wird als *reversibler, diffusionskontrollierter Prozess*, mit einer Standardgeschwindigkeitskonstanten  $k^0 > 10^{-1} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ , bezeichnet. [120, 178]

Die wichtigen Diagnosekriterien für den reversiblen Fall sind eine konstante Peakseparation  $\Delta E$  bzw. ein Peakstromverhältnis von 1 [120, 180]:

$$\Delta E = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}} = \frac{0.057}{z} \text{V} \quad (3.14)$$

$$\frac{I_{\text{ox}}}{I_{\text{red}}} = 1, \quad (3.15)$$

wobei  $E_{\text{ox}}$  das Potential des oxidativen Peaks,  $E_{\text{red}}$  das Potential der Reduktion und  $I_{\text{ox}}$  und  $I_{\text{red}}$  die jeweiligen Peakstromstärken sind. Das reversible System befindet sich im NERNSTSCHEM Gleichgewicht.

Bei einem *irreversiblen, durchtrittskontrolliertem Prozess* ist der heterogene Elektronentransfer gehemmt und mit  $k^0 < 10^{-5} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$  sehr langsam. Dies führt dazu, dass nur der Peak für die Hinreaktion vorhanden ist und derjenige für die Rückreaktion fehlt, so dass das System weit vom NERNSTSCHEM Gleichgewicht entfernt ist bzw. das Gleichgewicht sich weit auf der Seite der Produkte befindet. Der Peakstrom der Hinreaktion  $I_{\text{hin}}$  ist dabei von der Potentialvorschubgeschwindigkeit  $v$  abhängig.

$$I_{\text{hin}} \propto \sqrt{v}. \quad (3.16)$$

Bei einem *quasireversiblen Prozess* mit  $10^{-1} > k^0 > 10^{-5} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$  bestimmen der Elektronentransfer und die Diffusion den Strom. Durch eine geeignete Wahl der Scanrate können die Elektronenreaktionen folglich sowohl diffusionskontrolliert (kleine Scanrate) als auch durchtrittskontrolliert (hohe Scanrate) durchgeführt werden. Bei hinreichend kleinen Scanraten befindet sich das System nahezu im NERNSTSCHEM Gleichgewicht, so dass die Peaks für Hin- und Rückreaktion vorhanden sind, wobei für die Peakströme gilt:

$$\frac{I_{\text{ox}}}{I_{\text{red}}} = 1. \quad (3.17)$$

Bei einer steigenden Scanrate verschiebt sich das Peakpotential der Hinreaktion in Richtung des Potentialvorschubgeschwindigkeit, wodurch auch die Peakseparation

$\Delta E$  steigt:

$$f(v) = \Delta E > \frac{0.057}{z} V. \quad (3.18)$$

Bei einer sehr großen Potentialvorschubgeschwindigkeit fehlt der Peak für die Rückreaktion vollständig, da der Strom von der Geschwindigkeit des Elektronentransferreaktion begrenzt wird, so dass die quasireversible Reaktion in einen irreversiblen Prozess übergeht. [9, 120, 180, 181]

Ein Cyclovoltogramm kann ebenso dazu genutzt werden, Kondensatoren, Akkus und elektrochemische Kondensatoren mit Pseudokapazität voneinander zu unterscheiden. Ein konventioneller Kondensator speichert elektrische Energie elektrostatisch an den Kondensatorplatten. Dabei findet kein Ladungstransfer an den Kondensatorplatten statt. Es tritt lediglich ein Elektronenfluss über einen äußeren Stromkreis ein. Die Kapazität  $C$  des Kondensators ist direkt proportional zur umgesetzten elektrischen Energie  $Q$  und antiproportional zur Änderung des Potentials  $\Delta E$  gemäß folgender Gleichung:

$$C = \frac{Q}{\Delta E}. \quad (3.19)$$

Das Cyclovoltogramm eines idealen Kondensators hat die Form eines Rechtecks. Bei „konventionellen“ Akkumulatoren wird elektrische Energie in chemischer Form gespeichert. Beim Laden und Entladen werden chemische Bindungen gebildet bzw. wieder gebrochen, wobei ein Ladungstransfer an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt stattfindet. Aus diesem Grund ähnelt ein Akkumulator eher einem Widerstand als einem Kondensator. Die stattfindenden chemischen Reaktionen sind zwar reversibel, jedoch hinterlassen sie nach jedem Lade- und Entladevorgang irreversible Verbindungen, die die Cyclenstabilität und die Lebensdauer begrenzen. Bei einem elektrochemischen Kondensator mit Pseudokapazität treten grundlegend andere Mechanismen beim Laden und Entladen auf. Es findet lediglich eine Physisorption einer Spezies statt, da das Adsorbat (adsorbierte Spezies) keine chemische Bindung mit der Elektrodenoberfläche ausbildet. Die Redoxreaktion findet an der Elektrodenoberfläche statt, wobei immer nur Ein-Elektroden-Prozesse stattfinden. Dieser Vorgang ist hoch reversibel, da keine chemischen Bindungen gebrochen oder gebildet werden müssen. Das Cyclovoltogramm weist sehr breite Peaks auf, wobei es in seiner Form einem Parallelogramm ähnelt. [182, 183]

**b) Randles-Ševčík-Methode** Für die RANDES-ŠEVČIK-Messung wird eine einzelne Arbeitselektrode verwendet und an dieser CVs mit variierenden Scanraten gemessen. Für die Messungen wird der Autolab 12 verwendet. Begonnen wird mit einer Scanrate von  $0.1 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$ , anschließend wird mit Scanraten von  $0.2 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$ ,  $0.3 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$ ,  $0.5 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$ ,

$0.7 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$  und  $1 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$  hintereinander gemessen. Pro Scanrate werden jeweils vier Cyclen gemessen.

Bei steigender Scanrate erhöht sich das resultierende Stromsignal. Dies ergibt sich aus dem kapazitiven Anteil des Stroms  $I_{\text{kap}}$ , da dieser direkt proportional von der Scanrate abhängt:

$$I_{\text{kap}} = C_d \frac{dE}{dt} = C_d v, \quad (3.20)$$

dabei entspricht  $C_d$  der Kapazität der HELMHOLTZ-Doppelschicht an der Elektrodenoberfläche und  $\frac{dE}{dt} = v$  der Scanrate [9]. Legt man an die elektrochemische Zelle ein Potential an, so fließen zunächst nur kapazitive Ströme, die auf die Entstehung der HELMHOLTZ-Doppelschicht zurückzuführen sind. Sie basiert auf der Ausbildung einer Potentialdifferenz an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt. Auf die Li-Ionen Zelle mit  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren als Arbeitselektrode angewendet, bedeutet dies einen Startwert  $E_{\text{start}}$  von 3.1 V für das Cyclovoltogramm. Wird das Potential zeitlich linear abgesenkt, und somit immer negativer, so wandern  $\text{Li}^+$ -Ionen zur Arbeitselektrode und reichern sich dort an der Oberfläche an. Die negativ aufgeladene Elektrodenoberfläche bildet mit den adsorbierten, positiv geladenen  $\text{Li}^+$ -Ionen die Doppelschicht. Dieser Prozess findet solange statt bis das Li-Insertionspotential von Anatas  $E_A = 1.7 \text{ V}$  erreicht ist und vom FARADAYSCHEN Strom, der durch das Stattfinden der elektrochemischen Reaktion hervorgerufen wird, überlagert wird. Des Weiteren hängt die Kapazität  $C_d$  der Doppelschicht von der Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche, der Konzentration und Ionenstärke des Elektrolyten und der Temperatur ab. Im Fall der Nanoröhren ist die große Elektrodenoberfläche zu beachten, wodurch ein höherer  $C_d$ -Wert zu erwarten ist, der wiederum einen erhöhten kapazitiven Strom verursacht.

Die RANDLES-ŠEVČIK-Methode dient dazu, eine diffusions-kontrollierte Abhängigkeit der elektrochemischen Redoxreaktion nachzuweisen. Diese liegt dann vor, wenn die Peakströme  $I_p$  eine lineare Abhängigkeit von der Wurzel der Scanrate  $v$  aufweisen. Außerdem kann der Diffusionskoeffizient  $D$  des elektrochemisch interkalierten Ions berechnet werden, ohne z.B. aufwendige NMR-Messungen durchführen zu müssen. In der Festkörperforschung wurde dies z.B. für die  $\text{H}^+$ -Diffusion in amorphen  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren angewendet [10]. Die RANDLES-ŠEVČIK-Gleichung 4.7 ist im Detail auf Seite 102 zu finden.

**c) Galvanostatische Cyclisierung mit Potentiallimitierung** Bei der galvanostatischen Cyclisierung mit Potentiallimitierung (GCPL, engl. galvanostatic cycling with potential limitation) wird ein zeitlich konstanter Strom  $I_{\text{appl}}$  an die Zelle angelegt, der beim Erreichen der vorgegebenen Potentialgrenzen  $E_{\text{min}}$  und  $E_{\text{max}}$  in seiner Polarität umgedreht wird (siehe Abbildung 3.5b). Bei den hier durchgeführten



Versuchen hat die zusammengebaute Zelle anfänglich eine Spannung von ca. 3 V. Die zuerst angelegte Stromstärke ist negativ, da für die Reduktion von  $\text{TiO}_2$  (siehe Reaktionsgleichung 2.2) Elektronen benötigt werden. Beim Erreichen der unteren Potentialgrenze  $E_{\min}$  von 1.1 V wird die gleiche Stromstärke mit positivem Vorzeichen angelegt bis wiederum die obere Potentialgrenze  $E_{\max}$  von 3.1 V erreicht ist. Die Potentialgrenzen entsprechen denjenigen bei der Cyclovoltammetrie, da in diesem Potentialfenster die relevante elektrochemische Reaktion 2.3 der  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren abläuft.

Bei der GCPL-Methode werden die Zellen bei verschiedenen C-Raten (engl. charge) ge- und entladen. Die C-Rate bezieht sich auf das Laden/Entladen der Zelle pro Stunde  $h$  ( $\frac{C}{h}$ ). Braucht die Zelle bei einer angelegten Stromstärke zwei Stunden zum entladen, so wird sie gemäß

$$\frac{C}{h} = \frac{C}{2} \quad (3.21)$$

mit einer C/2-Rate ge- und entladen. Dementsprechend wird die Zelle bei einer 2C-Rate in 30 min ge- und entladen. Die C-Rate hängt dabei immer von der maximalen, theoretischen Kapazität eines Materials ab. Diese kann mit Hilfe des FARADAY-SCHEN Gesetzes berechnet werden [9]:

$$Q = \frac{zFm}{M}. \quad (3.22)$$

Dabei ist  $Q$  die Kapazität und hängt von der Anzahl der umgesetzten Elektronen  $z$ , der FARADAY Konstante  $F$ , der Masse  $m$  des Materials und seiner Molaren Masse  $M$  ab. Die FARADAY Konstante  $F$  beträgt  $96485 \frac{\text{As}}{\text{mol}}$  und besagt, dass diese Ladungsmenge benötigt wird um 1 Mol eines einwertigen Stoffes elektrochemisch umzusetzen. Ursprünglich formulierte FARADAY zwei Gesetze [184] aus der die Gleichung 3.22 letztendlich resultiert.

Auf dieser Grundlage werden beispielsweise 0.839 mg  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren (Gewicht des Aktivmaterials in der Swagelok-Arbeits Elektrode) <sup>1</sup> und einer C/1-Rate in einer Stunde bei einer Stromstärke von 0.281 mA entladen.

Das vorrangige Ziel der GCPL-Methode ist die Bestimmung der tatsächlichen spezifischen Lade- und Entladekapazitäten der  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren.

Für Messungen mit der GCPL-Methode wird der VMP3 Potentiostat/Galvanostat/EIS von BioLogic mit EC-Lab V10.34 Software verwendet. Dabei wird an die AE eine konstante Stromstärke  $I_{\text{appl}}$  angelegt (appl. = appliziert) und zwischen den Potentialgrenzen von 3.1 und 1.1 V cyclisiert. Die Zellen werden bei unterschiedlichen C-Raten (C/2, 2C, 5C, 10C, 20 C, 50C) ge- und entladen. Vor Beginn der jeweiligen Messung wird die Zellspannung für 15 min aufgezeichnet. Für Kapazitätswmessungen

---

<sup>1</sup> $M(\text{TiO}_2) = 79.88 \text{ g}, z = 1$

der Nanoröhren werden die Zellen bis zu 200-mal cyclisiert. In Tabelle 3.1 ist die Zusammensetzung der Paste, die für eine AE angemischt wird, angegeben.

**Tabelle 3.1:** Zusammensetzung der Paste, die für die Herstellung einer AE angemischt wird. Die Angabe erfolgt als Masse  $m$  und in Equivalenten  $Eq$ .

	PVDF	SPC	TiO <sub>2</sub> -NTs
$m / \text{mg}$	20	20	160
$Eq$	0.1	0.1	0.8

Diese Werte bilden die Grundlage für die Berechnung der Stromstärke  $I_{\text{appl}}$ , die an die AE angelegt wird. Zuerst wird die Masse der ausgestanzten Elektrode  $m_{\text{Elektrode}}$  bestimmt. Daraus berechnet sich die Masse der Beschichtung  $m_{\text{Beschichtung}}$  nach

$$m_{\text{Beschichtung}} = m_{\text{Elektrode}} - m_{\text{Cu-Folie}}, \quad (3.23)$$

wobei  $m_{\text{Cu-Folie}}$  die Masse einer unbeschichteten Cu-Folie ist. Dazu werden im Vorfeld 15 runde Cu-Folien mit einem Durchmesser von 10 mm ausgestanzt und gewogen. Der Mittelwert der Wägungen wird als Standardmasse für eine unbeschichtete Cu-Folie verwendet.

Die Masse der in der Beschichtung enthaltenen TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren, also des elektrochemisch aktiven Materials, wird folgendermaßen berechnet:

$$m_{\text{TiO}_2\text{-NTs}} = m_{\text{Beschichtung}} * Eq_{\text{TiO}_2\text{-NTs}}, \quad (3.24)$$

wobei  $Eq_{\text{TiO}_2\text{-NTs}}$  der Anteil der TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren in der Paste ist.

Aus dem FARADAYSCHEN Gesetz 3.22 lässt sich eine theoretische Kapazität  $Q_{\text{theor}}$  für die AE berechnen:

$$Q_{\text{theor}} = \frac{zFm_{\text{TiO}_2\text{-NTs}}}{M_{\text{TiO}_2}}. \quad (3.25)$$

Anhand der Gleichung

$$I_{\text{appl.}} = \frac{Q_{\text{theor}}}{t}, \quad (3.26)$$

ergibt sich die gesuchte Stromstärke, wobei die Zeitspanne  $t$  sich aus der C-Rate ergibt, mit der die AE cyclisiert wird. So wird bei einer Cyclisierung mit einer 1C-Rate die Zelle in einer Zeitspanne  $t = 1 \text{ h} = 60 \text{ min}$ , ge- und entladen. Bei einer 10C-Rate, entspricht dies einer Zeitspanne  $t = 0.1 \text{ h} = 6 \text{ min}$ .

Zur Beladung der Arbeitselektroden mit bestimmten Li<sup>+</sup>-Gehalten ( $x = 0.5; 0.6$ ) wird ebenfalls die GCPL-Methode verwendet. Diese galvanostatische Lithierung wird am Autolab 12 durchgeführt. Abhängig von der Aktivmasse der jeweiligen AE  $m_{\text{TiO}_2\text{-NTs}}$  wird eine konstante Stromstärke  $I_{\text{appl.}}$  an die Swagelok-Zelle angelegt und

zwischen den Potentialgrenzen von 2.5 und 1.1 V mit einer C/50-Rate einmal mit  $\text{Li}^+$  be- und wieder entladen. Aus diesem ersten Zyklus wird die reversible Kapazität ( $Q_{\text{rev}}$ ) und das reversibel interkalierte  $\text{Li}^+$  ( $x_{\text{rev}}$ ) berechnet. Aus  $Q_{\text{rev}}$  wird nun nach dem FARADAYSCHEN Gesetz 3.22 die benötigte Zeitspanne  $t_{\text{Ziel}}$  bestimmt, über die  $I_{\text{appl}}$  angelegt werden muss, um den gewünschten Interkalationsgrad  $x_{\text{Ziel}}$  zu erreichen.

$$Q_{\text{Ziel}} = \frac{Q_{\text{rev}} * x_{\text{Ziel}}}{x_{\text{rev}}} \quad (3.27)$$

$$t_{\text{Ziel}} = \frac{Q_{\text{Ziel}} * m_{\text{TiO}_2\text{-NTs}}}{I_{\text{appl}}}. \quad (3.28)$$

An die Zelle wird nun eine die Stromstärke  $I_{\text{appl}}$  für die Dauer von  $t_{\text{Ziel}}$  angelegt. Nach Abschluss der Lithiierung wird die Zelle geöffnet und die AE für nachfolgende Charakterisierungen wie ICP-OES oder LA-ICP-MS (s. Kapitel 3.3.4, 3.3.5) aufbereitet.

### 3.3.3 Pouch-Zelle

Die Pouch-Zellen werden verwendet, um lithiierte Nanoröhren ( $\text{Li}_x\text{TiO}_2\text{-NTs}$ ) in größeren Probenmengen zu erhalten als es mit Swagelok-Zellen möglich ist.

Es werden folgende Materialien für den Zusammenbau verwendet:

Al-Folie	beidseitig mit Polymer beschichtet, von Shova Denko
Cu-Folie	angeraut, Se-Cu58, 0.050 mm Dicke, von Schlenk
Cu-Folie	angeraut, 0.018 mm Dicke, von Coppertex
Cu-Folie	blank, 0.0175 mm Dicke, 99.9 %, von Goodfellow
Elektrolyt	LP 40 , 1 M $\text{LiPF}_6$ in Ethylencarbonat:Diethylcarbonat 1:1 w/w, SelectiLite <sup>TM</sup> , von Merck
Li-Folie	0.38 mm Dicke, 23 mm Breite, 99.9 %, von Aldrich
Separator	FS 2190, von Freudenberg
Versiegelung	PPa-F(100), von Dai Nippon Printing Co. Ltd.

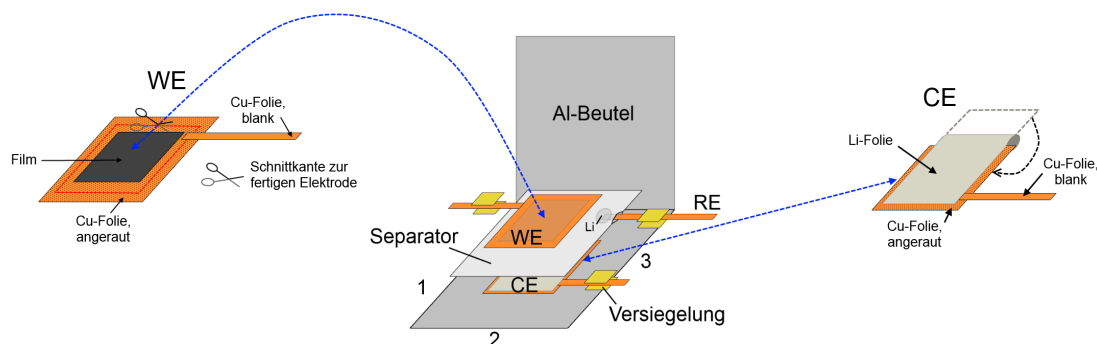
**Vorbereitende Arbeiten außerhalb der Glovebox** Die Arbeitselektroden, bei denen die Cu-Folie von Schlenk verwendet wird, erfolgt wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben. Außerdem werden einige Arbeitselektroden mit der 18  $\mu\text{m}$  dicken Cu-Folie hergestellt. Zur Darstellung von homogenen Pasten werden diese in Schraubverschlussbehältern 1 Tag lang gerührt. Es werden nur Elektroden mit Leitfähigkeitsadditiv hergestellt. Für die Beschichtung der Cu-Folie wird das Filmzieh- und Trocknungsprüfgerät Coatmaster 510 von Erichsen GmbH & Co. KG verwendet, bei dem eine konstante Ziehgeschwindigkeit des Rakels einstellbar ist. Die zu beschichtende Cu-

Folie wird mit Vakuum an den Untergrund gesaugt, um zu gewährleisten, dass diese plan ausgerichtet ist. Dies sichert eine gleichmäßige Filmdicke und eine hohe Reproduzierbarkeit. Die Ziehgeschwindigkeit des Rakels wird auf  $10 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$  eingestellt. Die fertigen Filme werden an Luft und anschließend im Vakuum der kleinen Schleuse der Glovebox getrocknet.

Der schematischen Aufbau einer Pouch-Zelle ist in Abbildung 3.7 zu sehen. Der Zusammenbau erfolgt in einer mit Argon 5.0 gefüllten Glovebox von mBraun bei  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_2$ -Gehalten von  $< 0.5$  ppm. Alle Materialien werden vor ihrer Verwendung in der Glovebox im Vakuum der Schleuse getrocknet.

Nach dem „Doctor blading“ wird an den AE so viel von der überstehenden Cu-Folie abgeschnitten, dass die Elektroden möglichst klein sind. Jedoch sollte noch eine freie Fläche zum Anlöten des blanken Cu-Streifens, der später zur Kontaktierung mit dem Galvanostaten dient, vorhanden sein. Im linken Teil der Abbildung 3.7 wird die Schnittkante an der Cu-Folie mit dem Scherensymbol angedeutet. Des Weiteren wird eine Cu-Folie in der gleichen Größe wie die AE zurechtgeschnitten und ebenfalls ein blanker Cu-Streifen angelötet. Diese Folie dient als Kontaktierung zur Li-Folie der CE. Aus dem Vlies FS 2190 wird ein doppelagiger Separator so zurecht geschnitten, dass es an jeder Seite etwa 8 mm länger als die AE ist. Für den äußeren Beutel der Zelle wird die beschichtete Al-Folie (an jeder Seite ca. 1 cm größer als der Separator) in der Mitte gefaltet, die AE hineingelegt und an der Seite 1 so zugeschweißt, dass der Kontakt sich an der zugeschweißten Seite befindet. Dadurch wird die AE im Beutel fixiert, was den nachfolgenden Zusammenbau der Pouch-Zelle erleichtert. Vor dem Schweißen wird über und unter den blanken Cu-Streifen ein etwa 8 mm breiter Streifen des Versiegelungsmaterials PPa-F(100) platziert. Dieses schützt zum einen vor einem Kurzschluss, falls bei zu heißer Temperatur die schützende Polymerbeschichtung der Al-Folie beschädigt wird. Zum anderen erleichtert es die Abdichtung der Zelle an den kritischen Stellen, wo die Cu-Streifen sich zwischen der Al-Folie befinden.

**Arbeiten in der Glovebox** Die Li-Folie für die CE wird etwa 5 mm länger als die vorbereitete Cu-Folie zugeschnitten. Danach wird das Li auf die Cu-Folie aufgelegt und an einer Kante umgeknickt, um das Li zu fixieren (s. Abbildung 3.7, rechts). Die RE besteht aus einem blanken Cu-Streifen, um den ein 5 mm breites Stück der Li-Folie gewickelt wird. Im Al-Beutel werden nun der Separator und die CE wie im mittleren Teil der Abbildung 3.7 gestapelt, wobei die CE deckungsgleich zur AE platziert werden muss. Da der Separator aus zwei Lagen besteht, kann die RE dazwischen platziert werden, so dass ein Kurzschluss vermieden werden kann. Nach der korrekten Positionierung von AE, Separator, CE und RE wird der Al-Beutel an der Seite 2 zugeschweißt. Zur Kontrolle, ob ein Kurzschluss vorhanden ist, wird mit



**Abbildung 3.7:** Aufbau einer Pouch-Zelle nach [179]. In der Mitte wird die Positionierung der einzelnen Bauteile wie AE, GE, RE, Separator und Versiegelungsmaterial gezeigt. Die GE besteht aus einer Li-Folie, die auf eine Cu-Folie aufgebracht wurde. Die AE wurde zur besseren Übersicht im Vergleich zur mittleren Abbildung um  $180^\circ$  gedreht. Auf diese Weise lässt sich erkennen, wo sich die Beschichtung auf der Cu-Folie befindet und wie diese zurechtgeschnitten wird. Alle Elektroden werden durch Anlöten eines blanken Cu-Streifens kontaktiert, so dass die Zelle im verschweißten Zustand mit dem Galvanostaten verbunden werden kann.

dem Ohmmeter der Widerstand gemessen. Ist die Zelle intakt, so wird an der noch offenen Seite 3 der Elektrolyt LP40 mit der Eppendorf-Pipette mL-weise hinein getropft. Wenn der Separator gut mit dem Elektrolyten durchtränkt ist (je nach Größe der Zelle 5 – 10 mL), wird der Beutel an der letzten Seite 3 zugeschweißt. Zur Kontrolle wird die Spannung mit dem Voltmeter gemessen. Bei einer korrekt assemblierten Zelle liegt diese bei etwa 3 V. Die Zelle wird nun in einem Plastik-Beutel (Vermeidung eines Kurzschlusses durch die Cu-Streifen) aus der Glovebox ausgeschleust. An einer Ecke wird der Beutel mit einer Schere aufgeschnitten, je nach Größe der Zelle 15 – 20 s evakuiert und wieder zugeschweißt. Durch den Unterdruck im Beutel wird die Zelle zusammengepresst, so dass alle Elektroden guten Kontakt mit dem elektrolytgetränkten Separator haben.

**Galvanostatische Lithiierung** Für die galvanostatische Lithiierung wird die GCPL-Methode verwendet. Dazu wird ein Galvanostat Series 4000 von Maccor verwendet. Vor Beginn der jeweiligen Messung wird die Zellspannung für 4 h aufgezeichnet. Abhängig von der geschätzten Aktivmasse der jeweiligen AE wird eine konstante Stromstärke an die Pouch-Zelle angelegt und zwischen den Potentialgrenzen von 2.5 und 1.1 V mit einer C/100-Rate cyclisiert. Jede Zelle wird vier Mal mit Lithium be- und entladen. Der abschließende Schritt ist die Li-Interkalation bis die Zelle eine Spannung von 1.1 V erreicht hat.

Anschließend werden die Pouch-Zellen in der Glovebox geöffnet, die AE zuerst mit

einigen mL Propylencarbonat und anschließend mit DMC gespült, um Reste des Elektrolyten von der Elektrode zu entfernen. Zuletzt wird die AE in der Schleuse im Vakuum über Nacht getrocknet.

### 3.3.4 Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Die Bestimmung des  $\text{Li}^+$ -Gehaltes der Proben wird mit dem Varian 720 ICP-OES mit ICP Expert II Software durchgeführt. Auf Grund der Tatsache, dass nur Lösungen analysiert werden können, muss das interkalierte  $\text{Li}^+$  aus den Proben nasschemisch extrahiert werden. Da ein vollständiger Mikrowellenaufschluss von  $\text{TiO}_2$  in verschiedenen Säuremischungen ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ ) nicht möglich war, wird das  $\text{Li}^+$  aus den Proben durch Demineralisation entfernt. Dafür wird die AE einer Swagelok-Zelle mehrmals mit insgesamt 5 mL Dimethylcarbonat (Sigma-Aldrich, wasserfrei  $\geq 99\%$ ) abgespült, um Reste des Elektrolyten zu entfernen. Nach der Trocknung der AE im Vakuum der kleinen Schleuse wird diese in ein kleines Schnappdeckelglas gegeben und dort zweimal mit je 0.5 mL NMP (Sigma-Aldrich, 99.5%, wasserfrei, unter Ar-Atmosphäre gelagert) 5 – 10 min gerührt. Durch Auflösen des PVDF-Binders kann nun die verbleibende  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ -Beschichtung von der Cu-Folie mit dem Spatel abgekratzt werden. Das so gewonnene blaue Pulver, wobei die Farbe auf das  $\text{Ti}^{3+}$  zurückgeführt werden kann, wird noch einmal mit wenig NMP und anschließend DMC gespült. Da die Elektroden der Swagelok-Zelle nur einen Durchmesser von 10 mm aufweisen und die Beschichtung 200 bzw. 400  $\mu\text{m}$  dick ist, können mit dieser Methode nur sehr geringe Probenmengen von 1 – 2 mg gewonnen werden. Anschließend wird die lithiierte Probe in 4 mL 2%iger  $\text{HNO}_3$  über 24 h bei 60 °C gerührt. Danach wird gewartet bis der fein verteilte Feststoff sich absetzt, um die klare überstehende Lösung mit dem ICP-OES zu analysieren. Alternativ kann der fein dispergierte Feststoff auch abzentrifugiert werden.

Der erste Schritt bei der Analyse ist der Einsatz von induktiv gekoppeltem Plasma. Die Abkürzung ICP steht für den englischen Begriff inductively coupled plasma. Ar-Gas wird durch konzentrische Quarz-Rohre geleitet, die von Injektionsspulen umgeben sind. Durch Anlegen eines Hochfrequenz-Wechselfeldes werden die Ar-Atome ionisiert und so in ein hochintensives Plasma mit etwa 6000 – 8000 °C überführt, welches aus Elektronen und Ar-Atomen und -Ionen besteht. Nun wird die Probe in Form eines Aerosols in das Plasma geleitet. Bei den vorherrschenden Temperaturen wird die Analytverbindung zunächst atomisiert. Die Atome werden dann in angeregte Elektronenzustände überführt und schließlich ionisiert. Durch anschließende Rekombinationsprozesse von angeregten Analytionen und Elektronen fallen diese in den Grundzustand zurück. Die dabei freiwerdende Energie wird in Form

von Photonen freigesetzt. Diese elementspezifische Linienstrahlung basiert bei der optischen Emissionsspektroskopie auf den Ionenlinien. Die untersuchte Wellenlänge der Emissionsstrahlung von Lithium im Ar-Plasma liegt bei 670.78 nm [185]. Neben der Elementbestimmung kann aus der Intensität die Konzentration des Analyten bestimmt werden, da diese linear von der Anzahl der emittierenden Atome abhängt. Dies geschieht anhand einer Kalibrationsgeraden, wobei die Intensität gegen die Konzentration aufgetragen wird. Als Li<sup>+</sup>-ICP-Standardlösung zur Erstellung einer Kalibrationskurve wird eine Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung ( $c = 10000 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$  Li) in 2 % HNO<sub>3</sub> von Carl Roth verwendet. Daraus wird eine Verdünnungsreihe mit den Konzentrationen 0.5018 ppm, 1.0113 ppm und 1.9005 ppm hergestellt und nacheinander vermessen. Als letztes wird die Probenlösung vermessen, wobei die Konzentration an der Kalibrationskurve abgelesen werden kann. [169, 186]

#### 3.3.5 Laserablation und Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP-MS)

Zur direkten Analyse der lithiierten Arbeitselektroden, ohne aufwendige nasschemische Aufarbeitung, wird die LA-ICP-MS-Methode verwendet (engl. laser ablation - inductively coupled plasma - mass spectrometry). Das verwendete Gerät ist das ThermoFinnigan Neptune MC-ICP-MS.

Die Arbeitselektrode aus der Swagelok-Zelle wird mit Propylencarbonat (Aldrich, wasserfrei, 99.7 %) und Dimethylcarbonat (Sigma-Aldrich, wasserfrei  $\geq 99$  %) gespült, um anhaftende Reste des Li<sup>+</sup>-haltigen Elektrolyten zu entfernen. Anschließend wird diese im Vakuum mindestens eine Stunde getrocknet. Beim Transfer der Elektrode vom Ar-gefüllten Schnappdeckelglas zum Probenhalter der Laser-Ablations-Apparatur wird die Probe 3 – 4 s der Luft ausgesetzt. Anhand der unveränderten dunkelblauen Farbe der C-freien Elektroden, kann jedoch davon ausgegangen werden, dass keine Oxidation der Ti<sup>3+</sup>-Ionen stattgefunden hat. Die Laserablation wird mit einem stark fokussierten Femtosekundenlaser durchgeführt. Dabei wird Material von der Oberfläche der Arbeitselektrode abgetragen und gelangt als Aerosol mithilfe des He-Trärgases zur Plasma-Fackel. Wie bereits bei der ICP-OES wird das Proben-aerosol im Ar-Plasma atomisiert und ionisiert. Die entstandenen Ionen werden nun im Massenspektrometer analysiert, wo sie zunächst in einem elektrischen Feld beschleunigt und anschließend in einem Magnetfeld nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis ( $\frac{m}{z}$ ) getrennt werden. Analog zur ICP-OES kann nicht nur die Elementart bestimmt werden, sondern auch die Konzentration anhand einer Kalibrationsgeraden ermittelt werden. [169, 186]

Zur Bestimmung der Li- und Ti-Gehalte in der Probe wird der Standard NIST SRM

610 verwendet [187]. Dabei handelt es sich um ein Glas mit einer Zusammensetzung von 72 %  $\text{SiO}_2$ , 12 %  $\text{CaO}$ , 14 %  $\text{Na}_2\text{O}$  und 2 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , wobei noch weitere 61 Elemente in Spuren beigemischt sind. Für Ti liegt die Konzentration bei 437 ppm und für Li bei 488 ppm. Jede Probe wird an 3 bis 4 verschiedenen Stellen vermessen und daraus der Mittelwert für die Zusammensetzung der Arbeitselektrode berechnet.



---

## Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Charakterisierung der Na-Titanat- (Kapitel 4.1), H-Titanat- (Kapitel 4.2),  $\text{TiO}_2$ - (Kapitel 4.4),  $\text{TiO}_2$ -B- (Kapitel 4.5) und  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ -Nanoröhren (Kapitel 4.6) mittels unterschiedlicher Analysemethoden vorgestellt. Des Weiteren wird untersucht, wie sich der Ersatz der NaOH-Lauge durch LiOH bzw. KOH auf das Produkt der Hydrothermalsynthese auswirkt (Kapitel 4.3). Neben der Charakterisierung mit physikalischen Methoden, wie der Elektronenmikroskopie, Röntgendiffraktometrie, UV-vis- und Raman-Spektroskopie, werden die Nanoröhren umfassend elektrochemisch in einer Drei-Elektroden Swagelok-Zelle charakterisiert. Dazu gehört die Cyclovoltammetrie, mit der ergänzend zur Röntgendiffraktometrie die Phasenzusammensetzung der Proben ermittelt wird. Die RANDLES-ŠEVČIK-Methode, bei der Cyclovoltogramme mit variierender Scanrate aufgenommen werden, dient dazu, den Diffusionskoeffizienten der  $\text{Li}^+$ -Ionen in den  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren zu bestimmen (Kapitel 4.4.2). Damit wird außerdem der Mechanismus der Li-Interkalation aufgeklärt. Schließlich dienen galvanostatische Cyclisierungen mit bis zu 200 Cyclen dazu, die Li-Insertionskapazität und die Cyclenstabilität zu bestimmen (Kapitel 4.4.5).

Zum Schluss werden Probenmengen lithierter Nanoröhren von ca. 200 mg durch Einsatz von Pouch-Zellen hergestellt, um die Veränderung der Kristallstruktur mit der Röntgendiffraktometrie zu analysieren (Kapitel 4.6.4). Die Massenspektrometrie und optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma werden verwendet, um die  $\text{Li}^+$ -Gehalte in den lithiierten Proben zu bestimmen (Kapitel 4.6.2).

## 4.1 Na-Titanat-Nanoröhren

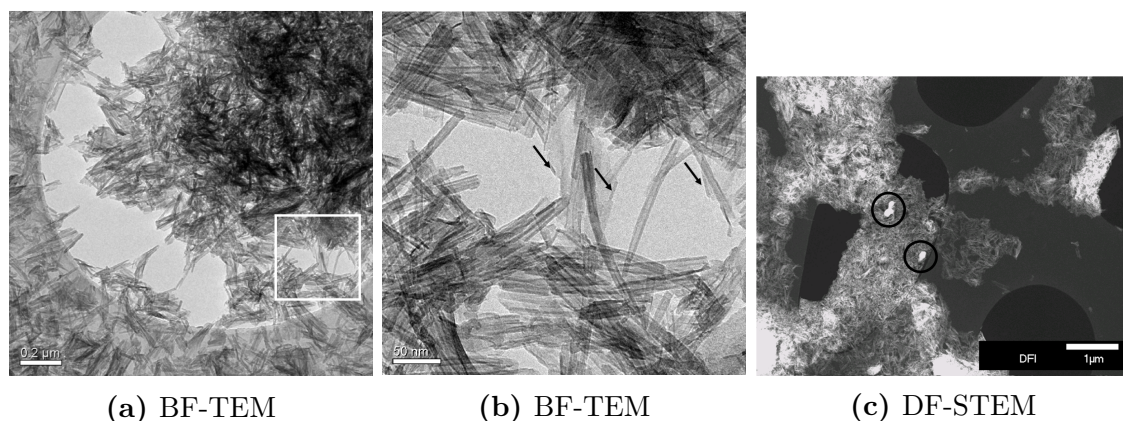
Na-Titanat-Nanoröhren werden mit einer Reaktionszeit von 24 h aus Rutil hergestellt. Nach der Hydrothermalsynthese wird die Probe mit dest. H<sub>2</sub>O gewaschen und anschließend getrocknet. Die Kristallstruktur Na-Titanat-Nanoröhren wird mit der Röntgendiffraktometrie und die Morphologie mit der Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Die elektrochemische Charakterisierung erfolgt mit der Cyclicvoltammetrie.

### 4.1.1 Kristallstruktur und Morphologie

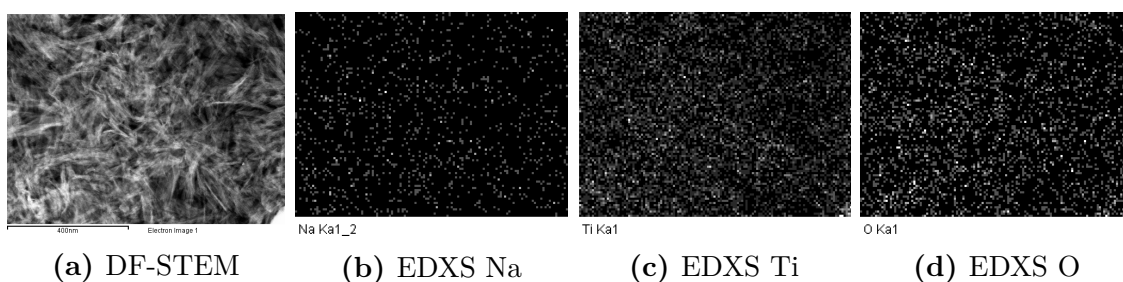
Anhand von TEM-Untersuchungen (s. Abbildung 4.1) wird die Morphologie untersucht und die Ausbeute der Na-Titanat-Nanoröhren bestimmt, die bei etwa 95 % liegt. In den Abbildungen 4.1a und 4.1b sind Hellfeld-TEM-Aufnahmen der Titanat-Nanoröhren bei verschiedenen Vergrößerungen zu sehen. Die Längen betragen 50 – 100 nm und die Durchmesser im Mittel 8 – 10 nm. In Abbildung 4.1b sind Verunreinigungen mit Nanosheets zu sehen. Es fällt auf, dass der Kontrast an den Rändern der Sheets dunkler als im flächigen Mittelbereich ist. Die entsprechenden Bereiche sind mit Pfeilen markiert. Im Hellfeld-Modus bedeutet dies, dass das Material an den Rändern dicker und die Intensität des transmittierten Elektronenstrahls somit geringer ist. Diese höhere Dicke ist durch ein leichtes Aufrollen der Sheets an den Rändern zu erklären. In der Dunkelfeld-STEM-Abbildung 4.1c sind auch geringfügige Verunreinigungen durch Eduktpartikel zu erkennen. Es handelt sich dabei um die hellen, unregelmäßig geformten Partikel mit hellem Kontrast, die mit Kreisen markiert sind. Im Dunkelfeld-Modus werden gestreute Elektronen detektiert. Liegen große Partikel im untersuchten Bereich, bewirken sie eine stärkere Streuung des Elektronenstrahls als die dünnen Nanoröhren. Somit erscheinen sie im resultierenden Bild in einem viel helleren Kontrast als die Nanoröhren.

Zur Untersuchung der Elementverteilung der Proben werden energiedispersive Röntgenspektren (EDXS) aufgenommen. Das Übersichts-STEM-Bild 4.2a zeigt den Probenbereich von dem die Spektren aufgenommen wurden. Die Elementspektren mit Ortsinformation („mapping“) sind in den Abbildungen 4.2b bis 4.2d dargestellt. In der Probe werden wie erwartet Na, Ti und O gefunden. Alle drei Elemente sind in der Probe homogen verteilt.

Mit Hilfe von Dunkelfeld-Abbildungen können kristalline Bestandteile der Wände sichtbar gemacht werden. Durch Verkleinerung der Kontrastblende werden nur stark gebeugte Elektronen detektiert. Bei zusätzlicher Variation des Einfallswinkels  $\Delta\theta$  des Primärelektronenstrahls relativ zur Probe, erscheinen bei polykristallinem Material diejenigen Kristallite in hellem Kontrast, die die BRAGG-Gleichung 3.1 erfüllen.



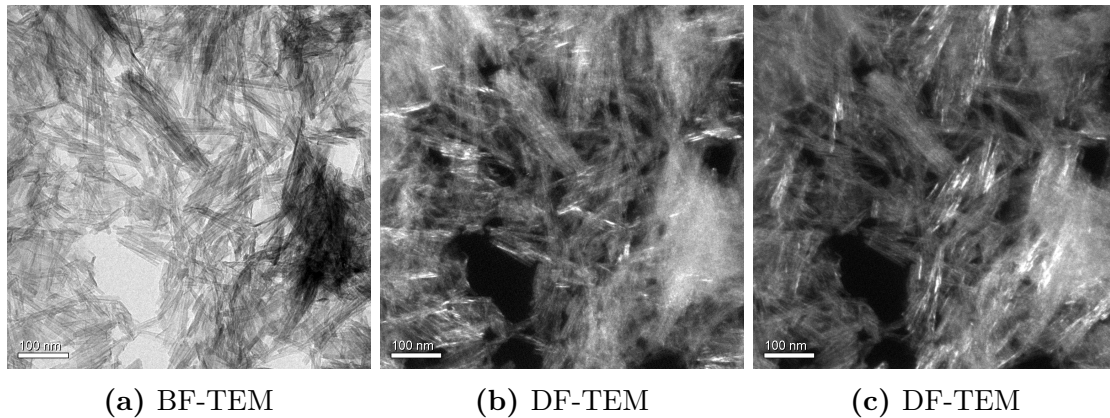
**Abbildung 4.1:** Die BF-TEM-Bilder zeigen den selben Probenbereich. Der in (a) mit einem Rechteck markierte Bereich wird in (b) nochmals bei einer höheren Vergrößerung gezeigt. Darin sind Verunreinigungen durch Nanosheets erkennbar, wobei die leicht aufgerollten Ränder mit Pfeilen markiert sind. Das DF-STEM-Bild (c) zeigt einen anderen Probenbereich mit Eduktpartikeln (eingekreiste, helle Partikel) als Verunreinigung.



**Abbildung 4.2:** DF-STEM Übersichtsbild und die entsprechenden EDXS-Elementverteilungen für Na, Ti und O.

Die dunkel erscheinenden Bereiche sind entweder amorph oder erfüllen nicht die BRAGG-Bedingung. In Abbildung 4.3 ist ein Probenbereich mit vielen Nanoröhren als Hellfeld-TEM-Bild und den dazugehörigen Dunkelfeld-Abbildungen zu sehen. In den DF-Bildern sind zahlreiche, längliche Kristallite mit hellem Kontrast zu sehen. Dies zeigt, dass die Wände der Nanoröhren polykristallin sind, wobei sich die einzelnen Kristalle entlang der Röhrenachse orientieren.

Das hochaufgelöste TEM-Bild 4.4a (HR-TEM) zeigt eine einzelne Nanoröhre. Es lassen sich Netzebenenscharen erkennen, die ebenfalls ein Hinweis auf den kristallinen Charakter der Wände darstellen. Anhand des Röntgendiffraktogramms der Na-Titanat-Nanoröhren in Abbildung 4.4b wird nachgewiesen, dass die Röhren eine definierte Kristallstruktur besitzen. Es zeigen sich vier Hauptreflexe, die bei  $2\theta = 9.7^\circ$ ,  $24.3^\circ$ ,  $28.4^\circ$  und  $48.3^\circ$  liegen. Der letzte Reflex weist eine Schulter bei  $49.4^\circ$  auf. Sieben weitere Reflexe mit geringeren Intensitäten liegen bei  $19.9^\circ$ ,  $32.1^\circ$ ,  $34.5^\circ$ ,  $38.5^\circ$ ,



**Abbildung 4.3:** BF- und DF-TEM von Na-Titanat-Nanoröhren. Die hellen Kontraste in den DF-TEM-Bildern zeigen die Kristallite in den Röhrenwänden.

59.1°, 61.6° und 69.5°. Eine eindeutige Zuordnung der auftretenden Reflexe zu  $hkl$ -Werten eines bekannten Na-Titanats ist nicht möglich, wobei dies im folgenden anhand von Abbildung 4.4 diskutiert wird. Alle Reflexe weisen große Halbwertbreiten auf, wobei diejenigen bei 24.3° und 48.3° nur etwa halb so breit sind wie die restlichen. Dies deutet auf eine Vorzugsorientierung der Kristallite in den Wänden hin, wie sie bei Nanodrähten [188] und elongierten Nanopartikeln [189] beobachtet wird. Anhand von indizierten Reflexen zu  $hkl$ -Werten kann erklärt werden, in welche Richtung die Kristalle orientiert sind. Bei Anatas-Nanodrähten ist der (004)-Reflex, der einzig vorliegende (00 $l$ )-Reflex im untersuchten Winkelbereich, schmaler als die übrigen Reflexe, was zeigt, dass eine Vorzugsorientierung entlang der  $c$ -Achse vorliegt [189]. Da eine Indizierung im Fall der Na-Titanat-Nanoröhren nicht möglich ist, kann nur festgestellt werden, dass eine Vorzugsorientierung vorliegt. Die Richtung kann jedoch nicht bestimmt werden.

Die großen Halbwertsbreiten lassen sich auf kleine Kristallitgrößen zurückführen, die in den DF-TEM-Aufnahmen in Abbildung 4.3 beobachtet werden. Diese Abhängigkeit ist auf die SCHERRER-Gleichung (Formel 3.2)

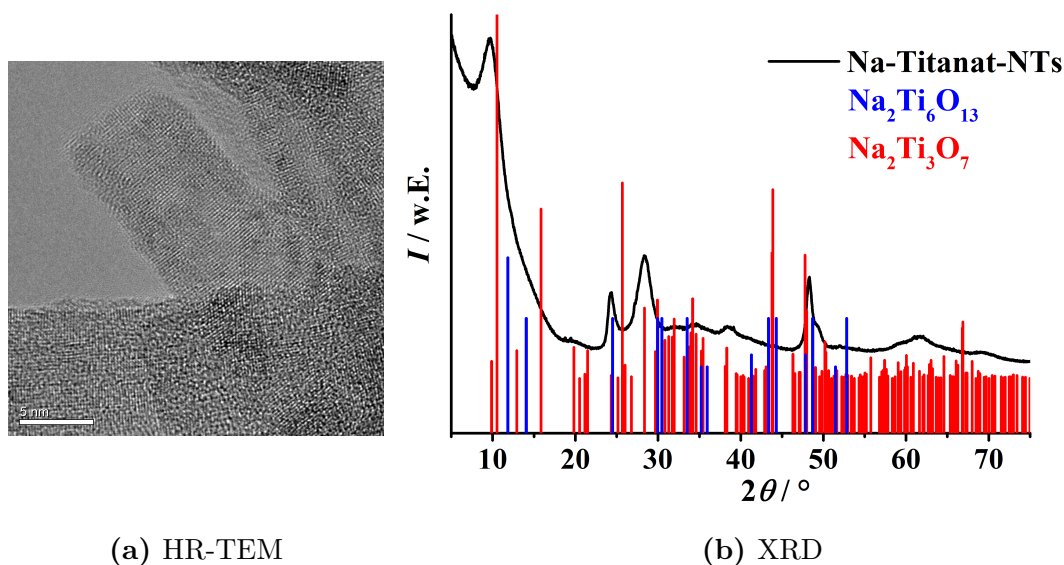
$$\beta = \frac{\lambda}{L \cos \theta}$$

zurückzuführen. Diese besagt, dass die Halbwertsbreite  $\beta$  umgekehrt proportional zur Kristallgröße  $\tau$  ist. Eine abnehmende Kristallitgröße  $\tau$  zieht somit eine Vergrößerung der Halbwertsbreite  $\beta$  nach sich. Anhand dieser Gleichung können aus XRD-Daten die Größen sphärischer Partikel berechnet werden. Da die vorliegenden Kristallite in den Wänden der Nanoröhren elongiert, also anisotrop, sind, dient die SCHERRER-Gleichung in diesem Fall nur zum qualitativen Verständnis.

Ein Abgleich des XRDs der Na-Titanat-Nanoröhren mit der PDF-Datenbank (engl. Powder Diffraction File of the Joint Committee on Powder Diffraction Standards) des ICDD (engl. International Center for Diffraction Data) liefert keine eindeutige Übereinstimmung mit einer bekannten Na-Titanat-Phase. Als Beispiel werden die Reflexe zweier Phasen ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ : PDF01-072-0148 [190] und  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ : PDF00-037-0951 [191]) mit denjenigen der Nanoröhren in Abbildung 4.4b verglichen. In zahlreichen Veröffentlichungen gilt das  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  als Favorit für die vorliegende Kristallphase der Na-Titanat-Nanoröhren und  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  für die H-Titanat-Nanoröhren [115, 192, 193]. Ein Vergleich der Diffraktogramme der Na-Titanat-Nanoröhren und der  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -Phase in Abbildung 4.4b zeigt jedoch nur eine geringe Übereinstimmung. Bei der vorhandenen, geringen Auflösung des Röntgendiffraktogramms der Na-Titanat-Nanoröhren werden Reflexe geringer Intensität nicht aufgelöst und sind somit nicht sichtbar. Aus diesem Grund werden nur die intensivsten Reflexe der  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -Phase mit denjenigen der Na-Titanat-Nanoröhren verglichen. Es fällt besonders auf, dass drei von den fünf Hauptreflexen der  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -Phase bei den Nanoröhren nicht vertreten sind. Zu den fehlenden Reflexen bei  $15.9^\circ$ ,  $25.8^\circ$  und  $43.9^\circ$  kommt noch hinzu, dass auch die zwei anderen Reflexe bei  $10^\circ$  und  $48^\circ$  bei den Nanoröhren verschoben sind. Demnach kann die  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -Phase als Kristallphase der Na-Titanat-Nanoröhren verworfen werden.

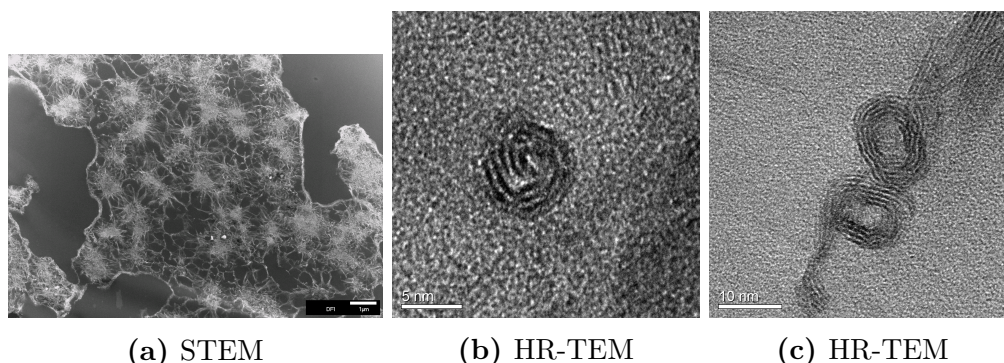
Auch im Fall der  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ -Phase deckt sich nur der Reflex bei  $24.5^\circ$  mit demjenigen der Nanoröhren. Die weiteren Reflexe jedoch stimmen nicht überein. Da beim Abgleich der XRD-Daten mit bekannten Na-Titanaten keine ausreichenden Übereinstimmungen finden lassen, und beim Vorliegen einer Mischphase, alle Reflexe im XRD der Na-Titanat-Nanoröhren vorhanden sein müssten, lässt sich nur der Schluss ziehen, dass es sich um ein unbekanntes Na-Titanat handelt. Eine Strukturaufklärung des Na-Titanats ließe sich nur über das Wachsen eines Einkristalls durchführen. Es ist jedoch unmöglich Na-Titanat-Nanoröhren zu synthetisieren, deren Wände aus einem Einkristall bestehen.

Zur genaueren Untersuchung der Wände der Nanoröhren werden die Kontraste in den Abbildungen 4.4a und 4.1b verglichen. Im HR-TEM-Bild 4.4a haben die Wände einen dunklen Kontrast, wobei der Verlauf der Ränder unregelmäßig ist und keine Hinweise auf einen mehrschichtigen Aufbau der Wände zu finden sind. Bei einem Vergleich der Randkontraste der Nanoröhren mit denen der Nanosheets in Abbildung 4.1b lassen sich keine Unterschiede finden. In einer ersten Schlussfolgerung kann gesagt werden, dass es sich bei den vermeintlichen Nanoröhren in Wahrheit um schmale Nanosheets handelt, die an den Rändern leicht aufgerollt sind. Um diese Vermutung zu bestätigen oder zu widerlegen werden Querschnitte der Nanoröhren mit Hilfe der Ultramikrotomie hergestellt und elektronenmikroskopisch untersucht. Die resultierenden TEM-Bilder sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Im Übersichts-



**Abbildung 4.4:** HR-TEM-Bild und XRD von Na-Titanat-Nanoröhren, sowie der Abgleich mit den Titanatphasen  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  [190] und  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  [191]. Die Quelle der Referenzdiffraktogramme ist die PDF-Datenbank des ICDD:  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ : PDF01-072-0148,  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ : PDF00-037-0951.

bild 4.5a der Probe erkennt man Cluster von Nanoröhren, die ihre Neigung zur Agglomeration belegen. In den Abbildungen 4.5b und 4.5c sind Querschnitte der Nanoröhren zu sehen. Es wird aufgezeigt, dass es sich um geschlossene Nanoröhren mit Mehrschichtwänden handelt. Abbildung 4.5b zeigt eine Nanoröhre mit einem Durchmesser von 8 nm, einem sehr kleinen Hohlraum in der Mitte und Wänden, die aus 3 – 4 Schichten bestehen. Abbildung 4.5c zeigt die Querschnitte zweier Nanoröhren mit Durchmessern von 12 nm bzw. 14 nm an den weitesten Stellen. Diese Röhren sind nicht exakt rund, sondern oval. Die Wände bestehen aus 4 – 6 Schichten, wobei die Anzahl der Schichten an entgegengesetzten Seiten einer Nanoröhre nicht identisch ist. Die untere Nanoröhre ist unvollständig aufgerollt und ein Teil des Nanosheets liegt unaufgerollt daneben. Diese Tatsache weist darauf hin, dass der in Kapitel 2.1.3 postulierte Aufrollmechanismus mit hoher Wahrscheinlichkeit zutrifft. Außerdem kann durch das Aufrollen von Nanosheets erklärt werden, warum die Anzahl der Schichten und somit die Wanddicken an gegenüberliegenden Seiten der Nanoröhren unterschiedlich ausfallen: bei unterschiedlichen Weiten der Nanosheets kann ein längeres Sheet an einer Seite öfter überlappen, so dass die Wand dort eine höhere Anzahl von Schichten aufweist.

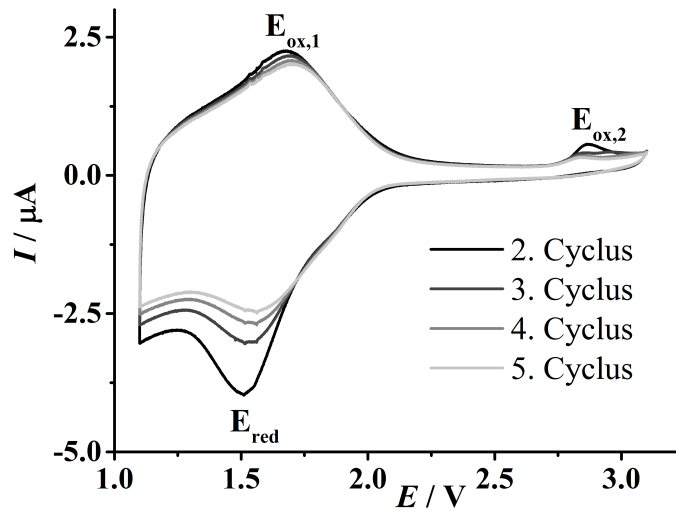


**Abbildung 4.5:** STEM-Übersichtsaufnahmen von in Harz eingebetteten Nanoröhren sowie mehrere Querschnitte von Nanoröhren in der Hochauflösung.

### 4.1.2 Cyclovoltammetrie

Zur weiteren Charakterisierung werden die Na-Titanat-Nanoröhren cyclovoltammetrisch analysiert. Die Cyclovoltogramme werden in Abbildung 4.6 gezeigt. Für die Li-Extraktion taucht ein breiter Peak auf, der sich mit fortschreitender Cyclenzahl zu höheren Spannungen verschiebt.  $E_{\text{ox},1}$  liegt im zweiten Cyclus bei 1.695 V und beim fünften bei 1.707 V. Insgesamt wird die Peaklage um 0.04 V zu höheren Werten verschoben. Eine Intensitätsabnahme dieses Peaks fällt nur sehr gering aus. Das Cyclovoltogramm zeigt außerdem einen weiteren, kleinen Peak für die Li-Extraktion bei  $E_{\text{ox},2} = 2.9$  V. Dessen Peakposition wird mit zunehmender Cyclisierung zu kleineren Spannungen von 2.866 V zu 2.847 V verschoben und verliert deutlich an Intensität. Dies bedeutet, dass die zugehörige Oxidationsreaktion irreversibel ist. Für die Li-Insertion ist nur ein breiter Peak  $E_{\text{red}}$  erkennbar. Außerdem fällt die Verschiebung des Peaks zu höheren Werten und die Abnahme der Intensität deutlich stärker aus als bei der Extraktion. Vom zweiten ( $E_{\text{red}} = 1.545$  V) zum fünften Cyclus ( $E_{\text{red}} = 1.557$  V) beträgt die Verschiebung 0.047 V. Insgesamt beträgt die Peakaufspaltung  $\Delta E = E_{\text{ox},1} - E_{\text{red}} = 0.15$  V.

Die relativ breiten Peaks  $E_{\text{ox},1}$  und  $E_{\text{red}}$  deuten im Einklang mit der Literatur [194, 195] darauf hin, dass das Na-Titanat wenig kristallin ist und beträchtliche amorphe Bestandteile aufweist. Die Na-Titanat-Nanoröhren, die das erste Zwischenprodukt auf dem Weg zu den  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren sind, konnten in diesem Kapitel ausführlich charakterisiert werden. Die röhrenförmige Morphologie und die Abmessungen der Na-Titanat-Nanoröhren wurden mit STEM, BF- und HR-TEM Untersuchungen analysiert. Mithilfe der Ultramikrotomie, einer speziellen Methode der Probenpräparation, ist es gelungen Querschnitte der Nanoröhren herzustellen, die den Entstehungsmechanismus der Nanoröhren durch das Aufrollen von Nanosheets stützt.



**Abbildung 4.6:** Cyclovoltogramme von Na-Titanat-Nanoröhren.

Eine definierte kristalline Na-Titanat-Struktur der Nanoröhren mit amorphen Bestandteilen konnte durch die Kombination von DF- und HR-TEM sowie Röntgendiffraktometrie und Cyclovoltammetrie nachgewiesen werden. Die Cyclovoltammetrie lieferte außerdem CV-Referenzdaten für Na-Titanat-Nanoröhren, die eine eindeutige Unterscheidung von Na- und H-Titanat-Nanoröhren, die im nächsten Kapitel behandelt werden, ermöglichen. Damit lässt sich auch das Vorschreiten des Ionenaustausches von  $\text{Na}^+$  und  $\text{H}^+$ -Ionen verfolgen.



## 4.2 H-Titanat-Nanoröhren

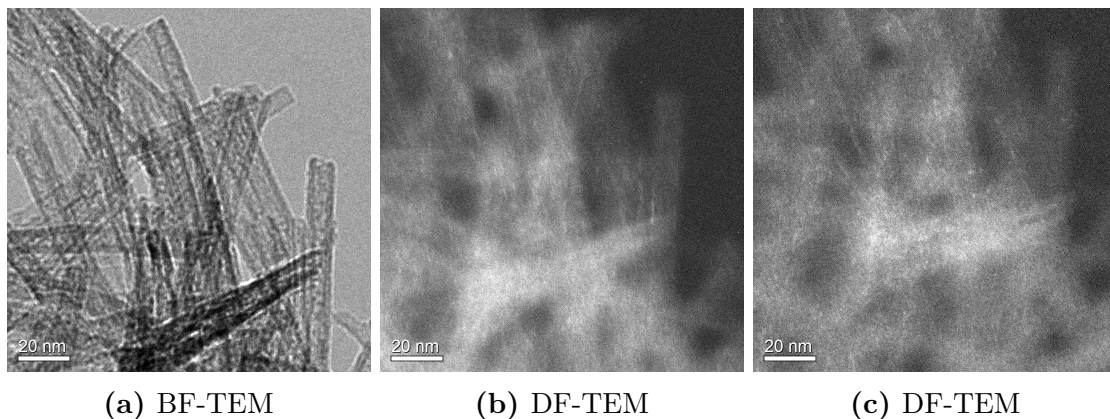
Wie in Gleichung 4.1 dargestellt, lassen sich aus Na-Titanat-Nanoröhren durch Ionenaustausch mit verdünnter HCl, H-Titanat-Nanoröhren herstellen.



Die Charakterisierung der H-Titanat-Nanoröhren erfolgt mit Röntgendiffraktometrie, der Transmissionselektronenmikroskopie, der Cyclovoltammetrie und der Raman-Spektroskopie.

### 4.2.1 Kristallstruktur und Morphologie

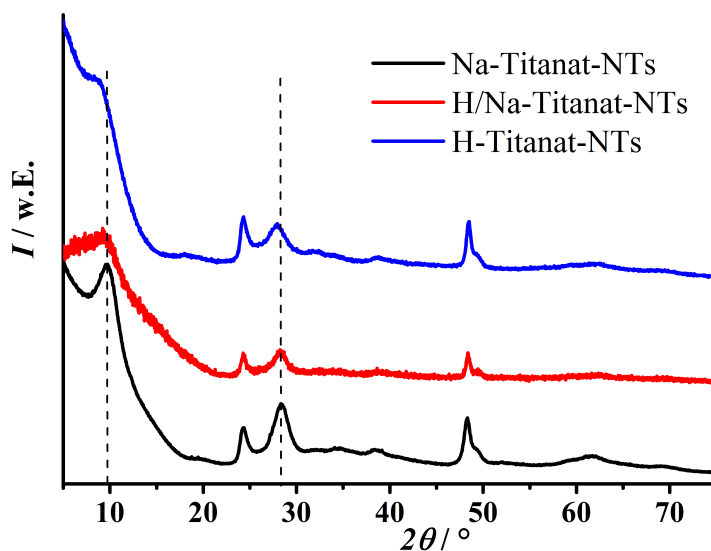
Die Morphologie und Kristallinität der Nanoröhren leidet beim Ionenaustausch nicht. Das BF-TEM-Bild 4.7a belegt, dass die röhrenförmige Morphologie erhalten geblieben ist. Auch die DF-TEM-Bilder 4.7b und 4.7c belegen, dass die Wände der H-Titanat-Nanoröhren aus schmalen, länglichen Kristalliten bestehen, die entlang der Röhrenachse orientiert sind.



**Abbildung 4.7:** BF- und DF-TEM von H-Titanat-Nanoröhren. Die hellen Kontraste in den DF-TEM-Bildern zeigen die Kristallite in den Röhrenwänden.

In Abbildung 4.8 sind die Röntgendiffraktogramme von Na-, H/Na- und H-Titanat-Nanoröhren aufgetragen. Es wird deutlich, dass sich die Kristallphasen der H-, H/Na- und Na-Titanat-Nanoröhren nur unwesentlich voneinander unterscheiden. Jede Kristallstruktur weist vier Hauptreflexe bei ca.  $9^\circ$ ,  $24^\circ$ ,  $28^\circ$  und  $48^\circ$  auf. Der letztgenannte besitzt eine Schulter bei  $49.4^\circ$  bzw.  $49.5^\circ$ . Bei zwei Reflexen treten Verschiebungen auf, die mit gestrichelten Linien markiert sind. Der erste Reflex des H/Na-Titanats ist im Vergleich zum Na-Titanat um  $0.3^\circ$  zu kleineren  $2\theta$ -Werten

verschoben. Bei einem längeren Waschprozess ist beim H-Titanat eine weitere Verschiebung um insgesamt  $0.6^\circ$  zu beobachten. Insgesamt verursacht dies eine Vergrößerung des Schichtabstandes  $d_{(9^\circ)}$  von  $9.1 \text{ \AA}$  auf  $9.4 \text{ \AA}$  bzw.  $9.7 \text{ \AA}$ . Auch der  $28.4^\circ$ -Reflex des Na-Titanats ist beim H/Na- und dem H-Titanat um  $0.1^\circ$  bzw.  $0.4^\circ$  zu kleineren Winkeln verschoben und verliert an Intensität. Dies entspricht einer Erhöhung dieses Gitterabstandes  $d_{(28^\circ)}$  von  $3.14 \text{ \AA}$  auf  $3.15 \text{ \AA}$  bzw.  $3.19 \text{ \AA}$ . Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass  $d_{(9^\circ)} \approx 2d_{(28^\circ)}$  ist. Die Verschiebungen dieser zwei Reflexe können also auf den selben Gitterabstand zurückgeführt werden. Anhand der Diffraktogramme kann also davon ausgegangen werden, dass beim Ionenaustausch keine grundlegende Strukturänderung, sondern nur eine Vergrößerung der Gitterabstände eintritt.



**Abbildung 4.8:** Röntgendiffraktogramme von Nanoröhren die mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$  (Na-Titanat-NTs), mit  $\text{H}_2\text{O}$  und einmal mit  $0.1 \text{ M HCl}$  (Na/H-Titanat-NTs) sowie mit  $\text{H}_2\text{O}$  und dreimal mit  $0.1 \text{ M HCl}$  (H-Titanat-NTs) gewaschen wurden.

Laut Literatur [104, 108, 115, 196] entspricht der Reflex bei  $9^\circ - 10^\circ$  dem Schichtabstand der Titanatstruktur. Geht man davon aus, dass in die Struktur nur  $\text{H}^+$ -Ionen eingebaut werden, so sollte der Schichtabstand im Na-Titanat größer als im H-Titanat sein, da das  $\text{Na}^+$ -Ion größer als das  $\text{H}^+$ -Ion ist [36, 115, 197]. Laut der BRAGG-Gleichung 3.1 sollte dementsprechend der Reflex des H-Titanats im Vergleich zum Na-Titanat zu größeren  $2\theta$ -Werten verschoben sein. Wie bereits diskutiert, entspricht das nicht den Beobachtungen in den dargestellten Diffraktogrammen. Eine Deutung dieses Phänomens ist die Möglichkeit, dass das  $\text{H}^+$ -Ion in der hydratisierten Form als  $\text{H}_3\text{O}^+$  oder sogar als  $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  mit  $n = 1 - 4,6$  [32, 198] zwischen die Schichten des Titanats eingebaut wird. Bei Betrachtung der beteiligten

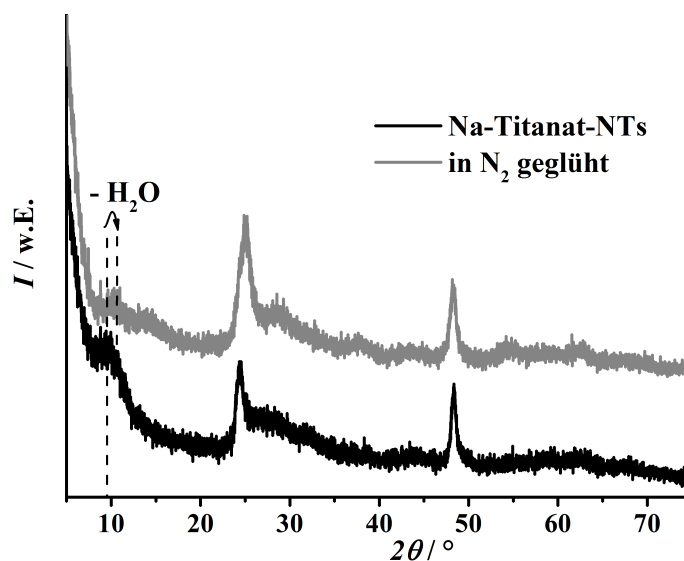
**Tabelle 4.1:** Vergleich der Ionengrößen von  $H^+$  [36, 197],  $H_3O^+$  [198] und  $Na^+$  [36, 197]. Im Fall der  $H^+$ - und  $Na^+$ -Ionen hängt der Durchmesser von der Koordinationszahl (KZ) ab. Der negative Wert des  $H^+$ -Ions resultiert aus Berechnungen, die sich auf den Standardionenradius des  $O^{2-}$ -Ions von 0.140 nm beziehen. Das  $H^+$  hat eine KZ = 1, wenn es an ein  $O^{2-}$ -Ion koordiniert ist. Bei solch einer „O-H“-Bindung ist das  $O^{2-}$ -Ion stark deformiert, da das Proton in seine Elektronenwolke eindringt, woraus ein negativer Ionenradius für das  $H^+$ -Ion resultiert [197].

Ion	Durchmesser in Å
$H^+$	-0.24 (KZ 1)
$H^+$	-0.04 (KZ 2)
$H_3O^+$	1.72
$Na^+$	1.13 – 1.53 (KZ 4–12)

Ionengrößen in Tabelle 4.1 wird deutlich, dass das  $H_3O^+$ -Ion deutlich größer als das  $Na^+$ -Ion in der höchsten Koordination ist. Diese Vermutung wird dadurch bestätigt, dass beim Glühen der Na-Titanat-Nanoröhren der Reflex zu größeren Winkeln verschoben wird (s. Abbildung 4.9), was auf der Verringerung des Schichtabstandes durch Dehydrierung beruht. Dieses Phänomen wurde ebenfalls von *Sun et al.* [108] beobachtet, so dass die Verschiebung des ersten Reflexes zu kleineren Winkeln durch Einlagerung mehrfach hydratisierter  $H_3O^+$ -Ionen erklärt werden kann. Ergänzend ist zu erwähnen, dass die Na-Titanat-Phase der Nanoröhren nach dem Glühen unter Inertgas bis auf den Wasserverlust unverändert bleibt.

In Abbildung 4.8 fällt weiterhin auf, dass die Intensität des Reflexes bei  $28.4^\circ$  für die Na-Titanat-Nanoröhren größer ist als diejenige des  $24.3^\circ$ -Reflexes. Mit längeren Waschzeiten bzw. fortschreitendem Ionenaustausch sinkt die Intensität des  $28^\circ$ -Reflexes immer mehr ab, so dass das Intensitätsverhältnis der  $24^\circ$ - und  $28^\circ$ -Reflexe sich umkehrt. Dieser Zusammenhang wurde bereits von *Morgado et al.* untersucht [199], jedoch zeigt eine systematische Auswertung der Röntgendiffraktogramme in dieser Arbeit nicht immer diesen Zusammenhang. Aus diesem Grund kann das Intensitätsverhältnis dieser beiden Reflexe als Indikator für den Grad des Ionenaustausches dienen. Es ist jedoch kein zwingendes Kriterium, da die Reflexintensität keine simple lineare Abhängigkeit aufweist, wie z.B. in der BRAGG-Gleichung, sondern von vielfältigen Parametern abhängt. Zum einen wären da die Geräteeinstellungen, wie die Intensität des Röntgenstrahls, die im Gerät verwendeten Filter, Blenden, der Monochromator und der Detektor. Weitere Faktoren werden durch die Probe selbst bestimmt, wie z.B. die Größe bzw. Größenverteilung und Form der Partikel, sowie die Kristallstruktur der Probe. Gemäß der Gleichung

$$I(hkl) = K * G(\theta) * F^2(hkl) \quad (4.2)$$

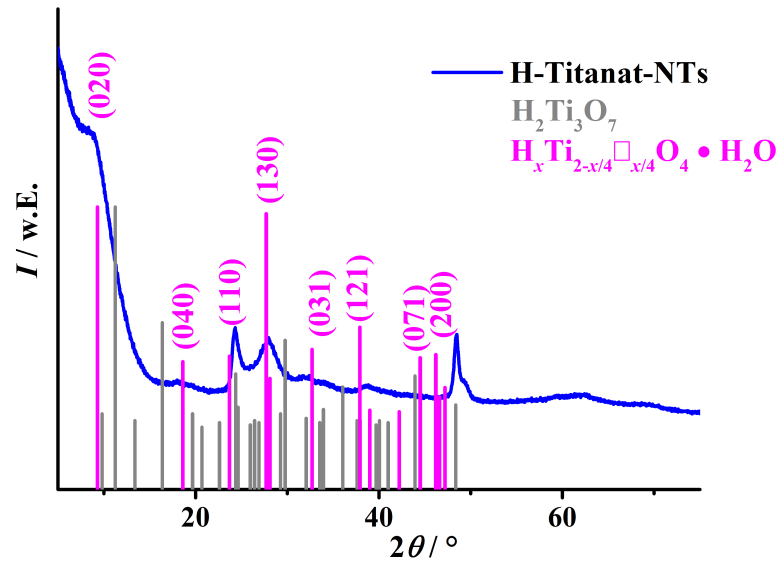


**Abbildung 4.9:** Röntgendiffraktogramme von Na-Titanat-Nanoröhren vor und nach dem Glühen bei  $350^\circ\text{C}$  in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre.

hängt die Intensität  $I$  vom Skalierungsfaktor  $K$ , dem temperaturabhängigen Formfaktor  $F(hkl)$  und verschiedenen winkelabhängigen (Winkel =  $\theta$ ) geometrischen Effekten  $G$  ab. Zu diesen geometrischen Effekten gehört unter anderem die Polarisation und Divergenz des Röntgenstrahls, seine Absorption in der Probe und die Häufigkeit mit der bestimmte Kristallflächen in der Probe auftreten [154]. Anhand der Fülle der beeinflussenden Faktoren ist es kaum möglich eine Aussage über den tatsächlichen Grund für die in den Diffraktogrammen auftretenden Intensitätsschwankungen zu treffen. Insgesamt ist die Verschiebung der  $9^\circ$ - und  $28^\circ$ -Reflexe zu kleinerem Winkel ein Kriterium zur Beurteilung, ob eine Na- oder eine H-Titanat-Phase vorliegt und wiegt schwerer als das Intensitätsverhältnis  $\frac{24^\circ}{28^\circ}$ .

Die Identifikation der H-Titanat-Nanoröhren anhand der Röntgendiffraktometrie ist schwierig, wie in den Abbildungen 4.10 und 4.11 gezeigt wird. Zum Vergleich werden vier verschiedene Titanatphasen ausgewählt.  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  wird als Vergleichsphase ausgewählt, da es in zahlreichen Veröffentlichungen [115, 200] als die Kristallphase der H-Titanat-Nanoröhren genannt wird. So geben *Chen et al.* an, dass die H-Titanat-Nanoröhren aus  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  bestehen [115]. Für viele weitere Arbeiten [99, 192, 201] dient diese Veröffentlichung als Referenz, wobei jedoch *Feist* und *Davies* die ersten waren, die die  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -Phase charakterisiert haben [48]. Ein Abgleich in Abbildung 4.10 mit den von *Feist* und *Davies* gelieferten Daten, zeigt jedoch nur eine geringfügige Deckung mit den in dieser Arbeit synthetisierten H-Titanat-Nanoröhren. Tatsächlich stimmt nur der Reflex bei  $24^\circ$  mit dieser Phase überein. Die  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -

Phase kann daher als Kristallgitter der hier synthetisierten H-Titanat-Nanoröhren ausgeschlossen werden. *Ma et al.* zweifeln ebenfalls stark an [202], dass die Wände der Titanat-Nanoröhren aus der  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -Phase bestehen. Insgesamt werden in der Literatur kontroverse Diskussionen hinsichtlich der Phasenzusammensetzung der ionenausgetauschten Titanat-Nanoröhren geführt, wobei es noch zu keinem Konsens gekommen ist.

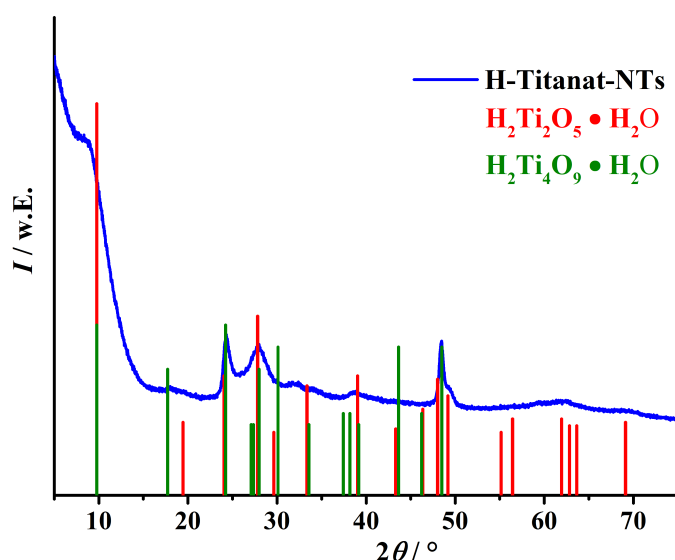


**Abbildung 4.10:** Vergleich der Struktur der H-Titanat-Nanoröhren mit  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (PDF00-047-0561) [48] und  $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/2}\square_{x/4}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Phase (Lepidocrocite-Titanat-Phase) [203].

So finden *Ma et al.* eine große Übereinstimmung der Diffraktogramme der Titanat-Nanoröhren mit der Lepidocrocite Titanat-Phase  $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/2}\square_{x/4}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [202]. Dabei geben sie an, dass die Reflexe der Titanat-NTs als (020)-, (110)-, (130)-, (200)- und (002)-Reflexe der Lepidocrocite-Phase indiziert werden können. Die ursprüngliche Strukturaufklärung der Lepidocrocite-Phase erfolgte durch *Sasaki et al.* im Jahr 1991 [203]. Bei einem Vergleich mit dieser Titanat-Phase in Abbildung 4.10 fällt jedoch sofort auf, dass nur der (130)-Reflex mit dem  $28^\circ$ -Reflex der H-Titanat-Nanoröhren übereinstimmt. Die (020)- und (110)-Reflexe der Lepidocrocite-Phase sind nur wenig und der (200)-Reflex stark gegenüber den Reflexen der Nanoröhren verschoben. Der (002)-Reflex taucht in der Originalliteratur nicht auf, dessen Lage wird jedoch in einer späteren Veröffentlichung bei etwa  $62^\circ$  angegeben [204]. Dies könnte zu den sehr schwachen Reflexen im Bereich  $62^\circ - 64^\circ$  passen. Viel gravierender ist jedoch das Fehlen der (040)-, (031)-, (121)- und (071)-Reflexe im Diffraktogramm der H-Titanat-Nanoröhren, die ähnliche Intensitäten aufweisen soll-

ten wie der (110)-Reflex. Zusammengenommen ist die Wahrscheinlichkeit, dass die H-Titanat-Nanoröhren aus der Lepidocrocite-Phase bestehen, sehr gering.

*Nakahira et al.* geben an, dass die Wände der Nanoröhren aus  $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt sind [205]. Der Vergleich des Diffraktogramms der H-Titanat-Nanoröhren mit  $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , welches dem Vorangegangenen stark ähnelt, wird in Abbildung 4.11 gezeigt. Die Übereinstimmungen mit diesen Kristallphasen sind deutlich größer als mit der  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - und der Lepidocrocite-Phase. Jedoch stimmen die Reflexe beider Phasen nur zum Teil mit den H-Titanat-Nanoröhren überein. So liegt der erste Reflex von  $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei  $9.8^\circ$  und ist somit im Vergleich zu den Nanoröhren zu größeren Winkeln verschoben. Übereinstimmungen finden sich dagegen bei den Reflexen, die bei  $17.7^\circ$ ,  $24.2^\circ$ ,  $28^\circ$  und  $48.5^\circ$  liegen. Die  $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Phase besitzt jedoch zwei intensive Reflexe bei  $30.1^\circ$  und  $43.7^\circ$ , die die H-Titanat-Nanoröhren nicht aufweisen.



**Abbildung 4.11:** Vergleich der Struktur der H-Titanat-Nanoröhren mit  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (PDF00-047-0124) [206] und  $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (PDF00-036-0655) [207].

Auch beim Vergleich der H-Titanat-Nanoröhren mit der  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Phase fällt auf, dass der erste Reflex der Nanoröhren bei  $8.9^\circ$  und derjenige der Vergleichsphase bei  $9.8^\circ$  liegt. Besonders hervorstechend ist außerdem, dass dieser erste Reflex bei der Vergleichsphase gleichzeitig auch der intensivste ist. Bei einer Subtraktion des Untergrunds wird deutlich, dass dies beim Diffraktogramm der H-Titanat-Nanoröhren nicht zutrifft. Eine Übereinstimmung findet sich bei den Reflexen bei  $27.6^\circ$  und  $39^\circ$ . Die Reflexe der Nanoröhren bei  $24.3^\circ$  und  $48.5^\circ$  liegen bei der  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Phase bei kleineren Winkeln (bei  $24.1^\circ$  und  $48^\circ$ ). Die Schulter der Nanoröhren bei  $49.4^\circ$

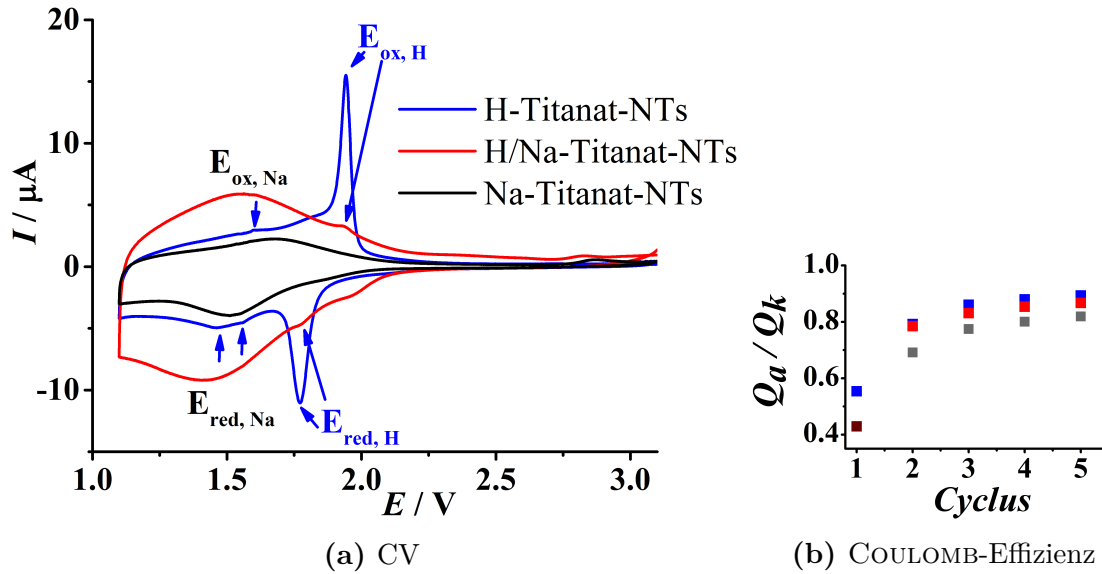
deckt sich dagegen mit dem Reflex bei  $49.2^\circ$ . Die Übereinstimmung der Reflexe der Nanoröhren, die nur geringe Intensitäten aufweisen, kann nur eingeschränkt geprüft werden. Dies liegt daran, dass die Reflexe sehr breit sind, so dass nicht gesagt werden kann, ob ein breiter Reflex sich nicht evtl. aus zwei schlecht aufgelösten Reflexen zusammensetzt. Dies kann vor allem bei den drei Reflexen der  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Phase veranschaulicht werden, die zwischen  $62^\circ$  und  $64^\circ$  liegen. Sie liegen dicht beieinander und weisen ähnliche Intensitäten auf. Im selben Winkelbereich weisen die H-Titanat-Nanoröhren einen sehr breiten Reflex auf, der aus der geringen Kristallinität der Wände und den sehr kleinen Kristallitgrößen resultiert. Es wäre daher denkbar, dass dieser breite Reflex sich aus insgesamt drei Reflexen zusammensetzt. *Marchand et al.* weisen darauf hin, dass  $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in die  $\text{TiO}_2$ -B-Phase transformiert wird [45]. In Kapitel 4.4 wird darauf eingegangen, dass die  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren zum Teil aus der  $\text{TiO}_2$ -B-Phase bestehen. Dies wäre demnach ein deutlicher Hinweis darauf, dass die Wände der H-Titanat-Nanoröhren aus der  $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Phase bestehen. Dies ist jedoch kein stichhaltiges Kriterium, da laut *Feist* und *Davies* eine Transformation unterschiedlicher Titanate, darunter auch der  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -Phase, in die  $\text{TiO}_2$ -B-Phase möglich ist [48].

Abschließend kann zusammengefasst werden, dass eine zweifelsfreie Identifikation der Kristallphase der H-Titanat-Nanoröhren mit der Röntgendiffraktometrie nicht möglich ist, da eine Zuordnung zu einer bereits bekannten Titanat-Phase nicht gelingt. Die partiellen Übereinstimmungen der Reflexe der H-Titanat-Nanoröhren mit bekannten Titanat-Phasen implizieren, dass die Gesamtstruktur der H-Titanat-Nanoröhren zwar noch unbekannt ist, diese jedoch Ähnlichkeiten mit den Kristallstrukturen verschiedener bekannter Titanat-Phasen aufweist.

### 4.2.2 Cyclovoltammetrie

Der Grad des Ionenaustausches und somit die Phasenzusammensetzung kann mit der Cyclovoltammetrie deutlich sensitiver detektiert werden als mit der Röntgendiffraktometrie. In Abbildung 4.12a sind die zur Abbildung 4.8 zugehörigen Cyclovoltagramme zu sehen. Es wird deutlich, dass sich im Gegensatz zum XRD, die CVs der Na- von denjenigen der H-Titanat-Nanoröhren gravierend unterscheiden. Die charakteristischen breiten Peaks  $E_{\text{red,Na}}$  und  $E_{\text{ox,Na}}$  der Na-Titanat-Nanoröhren spalten sich bei den H-Titanat-Nanoröhren teilweise zu Doppelpeaks auf, die durch blaue Pfeile markiert sind. Der bedeutendere Unterschied besteht jedoch in zwei schmalen und intensiven Peaks für die Li-Insertion und -Extraktion, die bei  $1.79 \text{ V} = E_{\text{red,H}}$  und  $1.95 \text{ V} = E_{\text{ox,H}}$  liegen und die der H-Titanat-Phase zugeordnet werden. Die Aufspaltung dieser Peaks beträgt  $\Delta E_{\text{H}} = E_{\text{ox,H}} - E_{\text{red,H}} = 0.16 \text{ V}$ .

Bei der H/Na-Mischphase lassen sich im roten CV sowohl die H-Titanat-Phase, als



**Abbildung 4.12:** Cyclovoltagramme und COULOMB-Effizienz ( $Q_a/Q_k$ ) von Na-, Na/H- und H-Titanat-Nanoröhren.

auch die ursprüngliche Na-Titanat-Phase detektieren. Das CV zeigt zum einen die breiten Peaks der Na-Titanat-Phase und zum anderen schmale Peaks geringer Intensität, die in ihrer Lage denjenigen der H-Titanatphase entsprechen.

Die intensiven und schmalen Peaks der H-Titanat-Phase sind ein deutlicher Hinweis darauf, dass ein höherer Ordnungsgrad der Kristallphase vorliegt. Diese Beobachtung ist im Einklang mit den Ergebnissen von *Fattakhova et al.* [194, 195], die einen Zusammenhang zwischen der Peakbreite und der Kristallinität gefunden haben. Dabei wurden unter anderem Spinelle vermessen, wobei bei Erhöhung der Calcinationstemperatur die Kristallinität zunahm und die Peakbreite abnahm [194]. Empirisch lässt sich dieser Zusammenhang anhand der COULOMB-Effizienz nachweisen. Dabei wird das Verhältnis zwischen der anodisch ( $Q_a$ ) und kathodisch ( $Q_k$ ) umgesetzten Kapazität berechnet [194]:

$$\text{COULOMB-Effizienz} = \frac{Q_a}{Q_k}. \quad (4.3)$$

In Abbildung 4.12b sind die COULOMB-Effizienzen der Na-, H/Na- und H-Titanat-Nanoröhren für die ersten fünf Cyclen dargestellt. Für alle Proben ist die Effizienz in den ersten zwei Cyclen noch gering und stabilisiert sich ab dem dritten Cyclus. Hervorzuheben ist, dass der Wert sowohl für die Na- als auch für die Na/H-Titanat-Nanoröhren im ersten Cyclus im Vergleich zum zweiten deutlich kleiner ist und lediglich bei 0.43 liegt. Dies bedeutet einen großen Kapazitätsverlust durch irreversible Reaktionen im ersten Cyclus. Insgesamt ist die COULOMB-Effizienz bei den



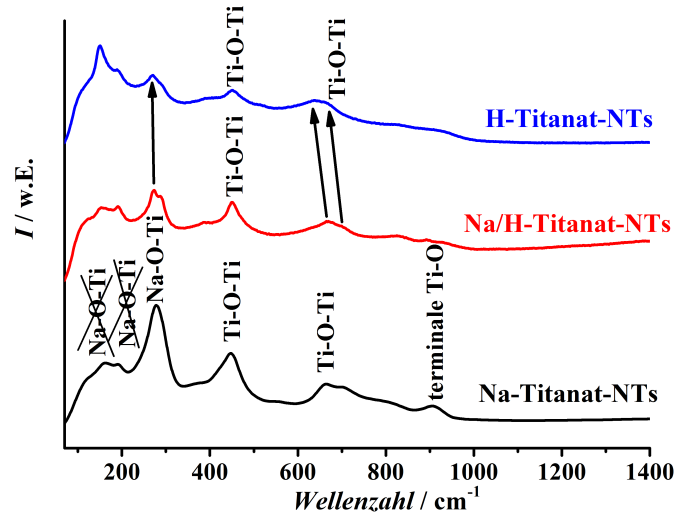
Na-Titanat-Nanoröhren mit einem Wert von 0.82 nach dem fünften Cyclus am geringsten. Die Effizienz der H/Na-Titanat-Nanoröhren ist mit 0.87 nach dem fünften Cyclus etwas kleiner als diejenige der H-Titanat-Nanoröhren mit 0.89. Dies bedeutet, dass bei der Mischphase ebenfalls ein recht großer Kapazitätsverlust durch irreversible Reaktionen auftritt. Jedoch ist das verbliebene elektrochemisch aktive Probenmaterial insgesamt stabiler gegenüber der Li-Be- und Entladung als die Na-Titanat-Phase.

Die insgesamt höhere COULOMB-Effizienz der H-Titanat-Nanoröhren weist darauf hin, dass diese deutlich kristalliner sind als die Na-Titanat-Nanoröhren. Sie besitzen jedoch auch weniger kristalline Bestandteile, die anhand der breiten Peaks im CV detektiert werden können. Da die COULOMB-Effizienz nur für ganze Cyclen und somit für die Gesamtzusammensetzung einer Probe berechnet wird, ist es nicht möglich, den Grad der Kristallinität der einzelnen Phasen in den H- und H/Na-Titanat-Nanoröhren empirisch zu erfassen.

Das Fazit der cyclovoltammetrischen Untersuchungen ist, dass in den vollständig ionenausgetauschten H- und in den H/Na-Titanat-Nanoröhren Phasengemische vorliegen. Im Gegensatz zur Cyclovoltammetrie lässt sich mit der Röntgendiffraktometrie (siehe Abbildung 4.8) das durch den Ionenaustausch entstandene Titanat-Phasengemisch nicht detektieren.

### 4.2.3 Raman-Spektroskopie

Neben der Cyclovoltammetrie stellt auch die Raman-Spektroskopie eine geeignete Methode dar, um H- und Na-Titanat-Nanoröhren voneinander zu unterscheiden. Zu diesem Zweck wurden Raman-Spektren von Proben aufgenommen, deren Phasenzusammensetzung bereits im Vorfeld mittels Cyclovoltammetrie als Na-, Na/H- und H-Titanat bestimmt wurde. In Abbildung 4.13 werden die resultierenden Spektren vergleichend gegenübergestellt. Die Spektren mit genauen Angaben der Peaks in Wellenzahlen sind im Anhang in Abbildung A.5 zu finden. Es fällt auf, dass alle Peaks eine große Halbwertsbreite aufweisen und die Spektren sich zum Teil deutlich unterscheiden. Die Verbreiterung der Peaks ist auf die kleinen Partikelgrößen zurückzuführen. Dies basiert auf dem „Phononen-Beschränkungs-Modell“ (engl. phonon confinement model), welches auch als „ $q$  Vektor Relaxations Modell“ (QVRM, engl.  $q$  vector relaxation model) bekannt ist [173–175]. Dabei wird eine indirekte Proportionalität zwischen der Peakbreite  $\Gamma$  und der Partikelgröße  $L$  angenommen. Die Peakbreite  $\Gamma$  ist dabei direkt proportional zur Änderung des Phononenwellenvektors  $\Delta q$  (siehe Gleichung 3.7) Die Na-Titanat-Nanoröhren (schwarze Kurve) be-



**Abbildung 4.13:** Raman-Spektren von Na-, Na/H- und H-Titanat-Nanoröhren mit dazugehörigen Schwingungen.

sitzen zwei Hauptpeaks bei  $278 \text{ cm}^{-1}$  und  $447 \text{ cm}^{-1}$ , wobei der erste der beiden eine höhere Intensität aufweist. Außerdem gibt es neun weitere Peaks, davon zwei Doppelpeaks (bei  $162 \text{ cm}^{-1}$ ,  $191 \text{ cm}^{-1}$  und  $663 \text{ cm}^{-1}$ ,  $704 \text{ cm}^{-1}$ ) und vier Peaks mit sehr geringer Intensität (bei  $120 \text{ cm}^{-1}$ ,  $375 \text{ cm}^{-1}$ ,  $558 \text{ cm}^{-1}$  und  $815 \text{ cm}^{-1}$ ).

Das Spektrum der Na/H-Titanat-Nanoröhren besitzt 12 Peaks. Der auffallendste Unterschied zu den Na-Titanat-Nanoröhren liegt darin, dass die ursprünglichen Peaks bei  $278 \text{ cm}^{-1}$  und  $906 \text{ cm}^{-1}$  in jeweils zwei Peaks geringerer Intensität aufgespalten werden. Dabei hat der Doppelpeak bei  $272 \text{ cm}^{-1}$  und  $288 \text{ cm}^{-1}$  die größte Intensität. Das Spektrum der H-Titanat-Nanoröhren besitzt ebenfalls 12 Peaks. Der Peak größter Intensität liegt nun bei  $152 \text{ cm}^{-1}$  und auch der Peak bei  $191 \text{ cm}^{-1}$  wird im Vergleich zum nahe gelegenen Doppelpeak ( $271 \text{ cm}^{-1}$ ,  $288 \text{ cm}^{-1}$ ) intensiver. Des Weiteren erscheint ein neuer Peak geringer Intensität bei  $515 \text{ cm}^{-1}$ , der auf das Auftreten der Anatas-Phase hindeutet [175]. Auf die Anatas-Schwingungen wird in Kapitel 2.1.3 näher eingegangen. Im Vergleich zur Mischform fällt außerdem auf, dass bei den H-Titanat-Nanoröhren der mit zwei Pfeilen markierte Doppelpeak insgesamt eine Rotverschiebung erfährt, also zu kleineren Wellenzahlen wandert. Auch der Peak bei  $271 \text{ cm}^{-1}$ , der ebenfalls mit einem Pfeil markiert ist, erfährt eine geringfügige Rotverschiebung. Laut QVRM deutet dies auf eine Reduktion der Kristallitgrößen hin, die durch den Waschprozess des Ionenaustausches ausgelöst wird. Der Abgleich der Spektren von Na-Titanat-Nanoröhren mit denjenigen von *Bavykin et al.* [208] zeigt eine große Übereinstimmung. So sind die Peaks in beiden Spektren sehr breit und weisen ähnliche Intensitätsverhältnisse auf. Nur die Intensität des Peaks der Na-Titanat-Nanoröhren bei  $447 \text{ cm}^{-1}$  fällt geringer aus als in der

**Tabelle 4.2:** Vergleich der Raman-Spektren von Na-Titanat-NTs mit *Bavykin et al.* [208]. Die Peakpositionen werden als Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben.

Na-NTs	278	375	447	-	558	663	704	815	906
<i>Bavykin et al.</i>	290	380 <sup>1</sup>	448	515 <sup>1</sup>	-	668	710 <sup>1</sup>	827	917

<sup>1</sup> Die Lage der gekennzeichneten Peaks wurde aus dem Spektrum der Literatur [208] geschätzt. Die übrigen Werte wurden in der Literatur [208] als Zahlenwerte angegeben.

Literatur. Der direkte Vergleich der Peakpositionen ist in Tabelle 4.2 dargestellt. Da *Bavykin et al.* bei Wellenzahlen  $\tilde{\nu} = 200 \text{ cm}^{-1} - 1100 \text{ cm}^{-1}$  gemessen haben, kann ein Vergleich der Spektren nur in diesem Bereich stattfinden. Es muss außerdem angemerkt werden, dass die Anwesenheit von  $\text{Na}^+$ -Ionen in den Proben von *Bavykin et al.* nicht überprüft wurde. Auf Grund der eigenen Erfahrung, dass der Ionenaustausch bei Titanat-Nanoröhren abhängig von der HCl-Konzentration mehrere Tage oder sogar Wochen dauert, ist jedoch anzunehmen, dass auf Grund des Ionenaustausches in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit einer Dauer von nur 30 min, ein großer Teil der  $\text{Na}^+$ -Ionen in den Proben verblieben ist. In der Tabelle 4.2 fällt auf, dass die Peaks der Na-Titanat-Nanoröhren im Gegensatz zu denjenigen von *Bavykin et al.* systematisch eine Rotverschiebung erfahren, was auf kleinere Kristallite zurückzuführen ist. Dies resultiert aus dem ausgedehnten Waschprozess von mehreren Wochen. Der Peak bei  $558 \text{ cm}^{-1}$  kann auf Grund seiner geringen Intensität von *Bavykin et al.* nicht aufgelöst werden. Der zusätzliche Peak bei etwa  $515 \text{ cm}^{-1}$  kann auf nicht abreagiertes Anatas zurückgeführt werden, da die Reaktionsdauer der Hydrothermalsynthese von 22 h relativ kurz war. Dies passt auch zum XRD von *Bavykin et al.*, indem neben den Titanat-Reflexen (bei etwa  $10^\circ$ ,  $24^\circ$ ,  $28^\circ$  und  $49^\circ$ ) ebenso Anatas-Reflexe zu erkennen sind. Laut Literatur [98, 209] unterscheiden sich die Raman-Spektren der Na-Titanat-Nanoröhren nicht von denjenigen der H-Titanat-Nanoröhren. Dies wird von den hier vorgestellten Ergebnissen im Einklang mit *Bavykin et al.* jedoch widerlegt. Bei *Bavykin et al.* nimmt der Peak bei  $290 \text{ cm}^{-1}$  mit zunehmender Säurebehandlung ab. Auch in Abbildung 4.13 sinkt die Intensität des entsprechenden Peaks ( $278 \text{ cm}^{-1}$ ) mit abnehmenden  $\text{Na}^+$ -Gehalt ab. Dieser breite Peak kann daher einer Gitterschwingung zugeordnet werden, an der das  $\text{Na}^+$ -Ion beteiligt ist. Die sich daraus entwickelnden Doppelpeaks bei der Mischform und den H-Titanat-Nanoröhren gehören folglich zu einer Schwingung, an der das  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion beteiligt ist. Eine eindeutige Zuweisung der Raman-Peaks zu bestimmten Gitterschwingungen ist beim gegebenen Stand der Forschung nicht zweifelsfrei möglich. In der Literatur [111, 208, 210, 211] gibt es diverse Vorschläge, wobei nur die beteiligten Ionen und Polyeder genannt werden, jedoch nur eine sehr vage bzw. gar keine Spezifizierung der Schwingungsarten erfolgt.

So wird von *Viana et al.* angenommen, dass die Peaks bei  $162\text{ cm}^{-1}$  und  $191\text{ cm}^{-1}$  zu Na-O-Ti Gitterschwingungen gehören [210].

Der Peak bei  $278\text{ cm}^{-1}$  wird von *Li et al.* ebenfalls als eine Na-O-Ti Gitterschwingung angesehen, wie sie im  $\text{Na}_2\text{O}-2\text{ TiO}_2$ -Glas zu finden ist [111]. Jedoch wird selbst in der Originalliteratur von *Miyaji et al.* nicht erklärt, um welche Schwingungsart es sich genau handelt [212].

Die Peaks bei  $450\text{ cm}^{-1}$ ,  $660\text{ cm}^{-1}$  und  $670\text{ cm}^{-1}$  werden oft zu Ti-O-Ti Kristallschwingungen zugeordnet. Jedoch wird wiederum die genau Schwingungsart von *Bavykin et al.* [208] nicht angegeben. *Li et al.* hingegen [111] nehmen an, dass es sich um Streck- bzw. Valenzschwingungen handeln könnte. *Kim et al.* nehmen für den ersteren Peak an, dass es sich um eine Ti-O Biegeschwingung handelt, an der ein dreifach koordiniertes  $\text{O}^{2-}$ -Ion beteiligt ist [211].

Es besteht eine Einigung darin, dass der Peak bei  $906\text{ cm}^{-1}$  einer terminalen Ti-O Streckschwingung zugeordnet werden kann. Daran sind nicht verbrückende  $\text{O}^{2-}$ -Ionen beteiligt, wobei angenommen wird, dass manche davon mit  $\text{Na}^+$ -Ionen koordiniert sind [111, 210, 211].

Insgesamt ist es schwierig zu beurteilen, welcher Peak zu welcher Schwingung gehört. Außerdem ist zu bezweifeln, ob alle in der erwähnten Literatur genannten Zuordnungen korrekt sind. Nichtsdestotrotz sollte die Zuordnung zu Ti-O-Ti Schwingungen zutreffend sein, jedoch ist eine Zuordnung der Na-O-Ti Schwingungen bei  $162\text{ cm}^{-1}$  und  $191\text{ cm}^{-1}$  zweifelhaft, da dieser Doppelpeak nicht nur bei den Na-Titanat-Nanoröhren (in Abbildung 4.13), sondern ebenfalls bei der Mischform und den H-Titanat-Nanoröhren bei ähnlichen Wellenzahlen jedoch mit unterschiedlichen Intensitäten erscheint. Auch die terminale Ti-O Streckschwingung sollte korrekt sein. Fraglich ist lediglich, warum sich dieser Peak bei der Mischform in einen Doppelpeak ( $892\text{ cm}^{-1}$  und  $930\text{ cm}^{-1}$ ) aufspaltet. Da in dieser Probe die Na-Titanat-Phase noch vorhanden ist, müsste auch der ursprüngliche Peak erhalten bleiben.

Auch die Zuordnung der Spektren zu einer bekannten Titanat-Phase ist schwierig. So ergeben sich immer nur teilweise Übereinstimmungen mit unterschiedlichen Titanaten. Als Beispiel sind in Tabelle 4.3 einige Literaturwerte zu Titanat-Phasen und die Peaks der vermessenen Proben zusammengefasst. Letztendlich können anhand der Raman-Spektren nur wenige Peaks zu Schwingungen im Kristallgitter zugeordnet werden. Ebenso ist eine Zuordnung zu einer bekannten Titanat-Phase nicht zweifelsfrei möglich.

Abschließend kann zusammengefasst werden, dass eine zweifelsfreie Identifikation der Kristallphase der Na- und H-Titanat-Nanoröhren weder mit Röntgendiffraktometrie, noch mit Ramanspektroskopie oder Cyclovoltammetrie möglich ist.

Anhand der Cyclovoltammetrie wird nachgewiesen, dass die Wände der Na-Titanat-

**Tabelle 4.3:** Abgleich mit den Titanatphasen  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  [210] und  $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/2}\square_{x/4}\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  [213]. Die Peakpositionen werden als Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Die Peakpositionen von  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  und  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  wurden mangels Zahlenangaben aus den Raman-Spektren in der Literatur [210] geschätzt.

Na-NTs	$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	H-NTs	$\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/2}\square_{x/4}\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$
191	-	191	191	-
278	270	280	271	270
-	290	-	288	-
375	-	365	-	-
-	390	395	385	387
447	450	-	451	449
-	-	520	515	-
558	-	-	-	558
-	-	-	636	-
663	660	660	662	658
704	695	-	704	
815	-	-	827	-
906	-	-	908	
-	-	-	932	-

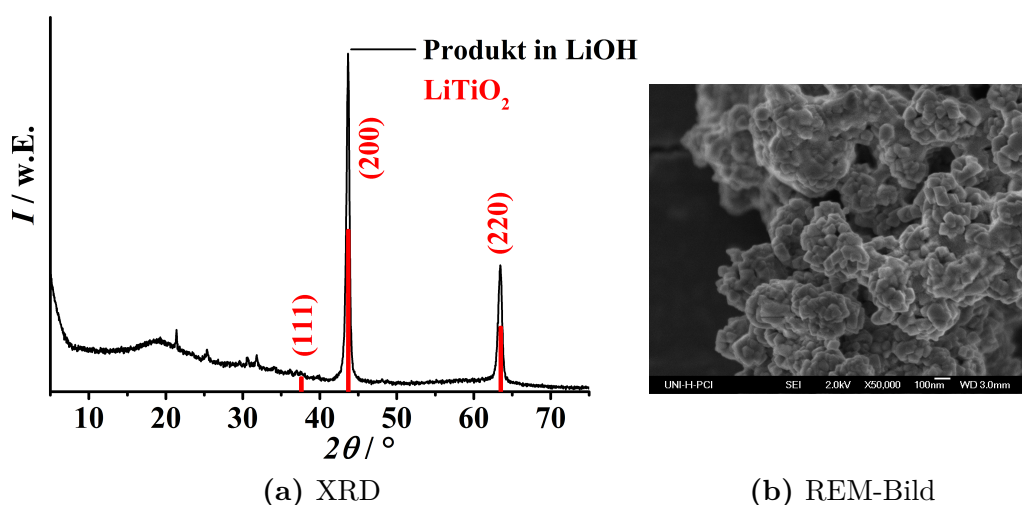
Nanoröhren aus einer einzigen Phase bestehen. Bei den H-Titanat-Nanoröhren hingegen handelt es sich um ein Phasengemisch, wobei eine Phase deutlich kristalliner ist, da sie schmalere und intensivere Peaks aufweist. Bei einem Phasengemisch wäre zu erwarten, dass in den Röntgendiffraktogrammen alle Reflexe der in Frage kommenden, bekannten Titanate vorhanden sind. Bei den vorangegangenen Vergleichen von H-Titanat-Nanoröhren mit den Literatur-Titanaten, fehlen jedoch viele Reflexe der Literatur-Titanate. Mögliche Erklärungen für die fehlenden Reflexe wären die röhrenförmige Morphologie und damit die Tatsache, dass die Titanate aufgerollt sind. Auch eine Vorzugsorientierung der Kristallite könnte dafür verantwortlich sein, dass manche Reflexe durch Interferenz ausgelöscht werden. Eine weitere Ursache dafür, dass anhand der Röntgendiffraktometrie nur eine Phase und kein Phasengemisch detektiert werden kann, ist die Tatsache, dass der Grad der Kristallinität eine wichtige Rolle spielt. Die Cyclovoltogramme der H-Titanat-Nanoröhren zeigen eine wenig kristalline und eine höher geordnete Phase in den Proben. Die kristallinere der beiden Phasen ist im Röntgendiffraktogramm deutlich leichter detektierbar. Während die weniger kristalline Phase eine zu geringe Fernordnung aufweist und somit keine zusätzlichen Reflexe im Röntgendiffraktogramm hervorruft. Dies ist der wahrscheinlichste Grund dafür, dass die Mischphase im Röntgendiffraktogramm nicht nachweisbar ist. Insgesamt gesehen, bestehen die H-Titanat-Nanoröhren aus zwei Titanat-Phasen, die charakteristisch für die Nanoröhren sind. Die kristallinere

Struktur weist partielle Übereinstimmungen mit einigen bekannten H-Titanaten auf (siehe Kapitel 4.2.1). Dies impliziert, dass sie gewisse Ähnlichkeiten mit diesen H-Titanat-Phasen aufweist, die vollständige Kristallstruktur jedoch noch unbekannt ist.

### 4.3 Synthese mit LiOH und KOH

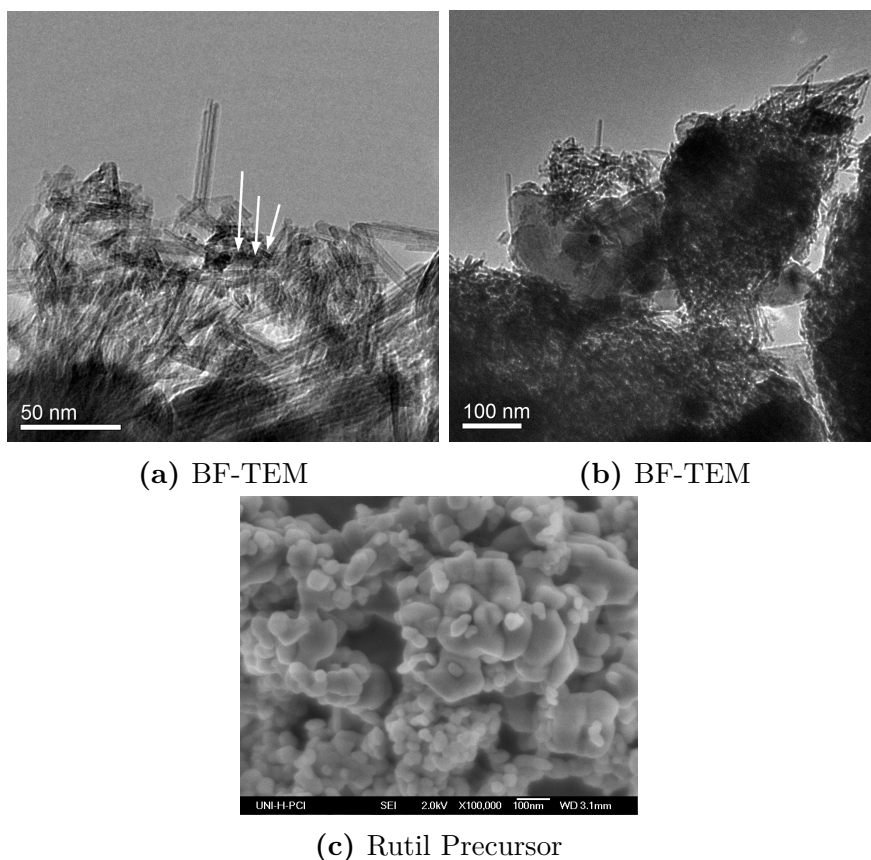
Der Zweck des Ersatzes von NaOH mit den homologen Laugen aus der Reihe der Alkalimetalle dient dazu, den Entstehungsmechanismus der Nanoröhren besser zu verstehen.

Die Hydrothermalsynthese in gesättigter LiOH-Lauge ( $\approx 5$  M) ergibt keine Nanoröhren. Die REM-Aufnahme 4.14b zeigt unförmige, zum Teil stark agglomerierte Partikel, deren Größen 50 nm – 200 nm betragen. In Abbildung 4.14a wird das dazugehörige XRD gezeigt. Dieses weist zwei schmale Reflexe hoher Intensität auf. Diese Hauptkristallphase kann als thermodynamisch stabiles  $\text{LiTiO}_2$  [214] identifiziert werden, wobei die Reflexe der Probe bei  $43.8^\circ$  und  $63.5^\circ$  als (200)- und (220)-Reflexe indiziert werden können. Der (111)-Reflex der  $\text{LiTiO}_2$ -Phase fehlt und deutet auf eine Vorzugsorientierung in die a- und b-Richtung hin, was bei der Ausbildung von Nanoröhren oder Drähten zu erwarten wäre. Da dies anhand der REM-Aufnahme ausgeschlossen werden kann, liegt die Ursache für das Fehlen dieses Reflexes darin begründet, dass seine Intensität laut Literatur sehr viel geringer ist als diejenige der anderen beiden Reflexe. Es kommt noch hinzu, dass der Untergrund des Diffraktogramms bis  $40^\circ$  erhöht ist, so dass dieser schwache Reflex überlagert wird.



**Abbildung 4.14:** XRD und REM-Bild des Produktes nach der Hydrothermalsynthese in gesättigter LiOH. Die Hauptkristallphase ist  $\text{LiTiO}_2$ , PDF 01-074-2257 [214].

Bei der Synthese mit KOH als Lauge ist es möglich, Nanoröhren zu synthetisieren. Dies wird durch die BF-TEM-Untersuchungen belegt. In Abbildung 4.15a sind die Nanoröhren deutlich zu erkennen, teilweise auch im Querschnitt. Diese Bereiche sind mit Pfeilen markiert. Abbildung 4.15b zeigt einen Bereich der Probe, in der kompakte Partikel mit Durchmessern bis 200 nm erkennbar sind. Im dazugehörigen XRD



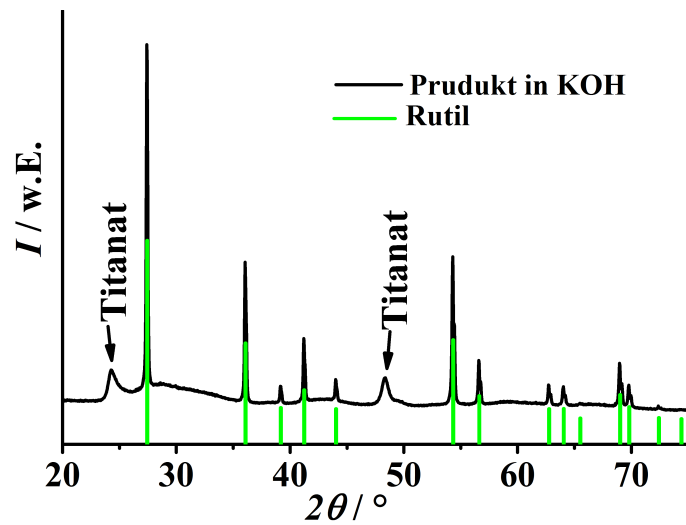
**Abbildung 4.15:** REM-Bild der Rutil-Precursorpartikel und BF-TEM-Bilder des Produktes nach Ablauf der Hydrothermalsynthese in KOH.

in Abbildung 4.16 treten neben den breiten Reflexen, die den Titanat-Nanoröhren zugeordnet werden können, auch deutlich schmalere und intensivere Reflexe auf. Durch Abgleich mit der Literatur wird die Phase als Rutil [215] identifiziert. Durch Vergleich dieser großen Rutilpartikel mit den Precursorpartikeln, die in Abbildung 4.15c gezeigt werden, lässt sich eine Übereinstimmung in Größe und Form finden.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass mit LiOH keine Nanoröhren synthetisiert werden können, da die nötige Konzentration einer 10 M LiOH-Lösung nicht hergestellt werden kann.

In KOH entstehen zwar Nanoröhren, jedoch mit deutlichen Verunreinigungen durch die Rutil-Phase. Es ist sehr wahrscheinlich, dass es sich beim Rutil um den nicht umgesetzten Precursor handelt, da die beobachteten Partikel im BF-TEM-Bild 4.15b die gleiche Größenordnung aufweisen wie die Ausgangspartikel. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit den Beobachtungen von *Bavykin et al.*, die nach der Hydrothermalsynthese nicht abreagiertes Anatas- und Rutil-Material im XRD nachweisen konn-





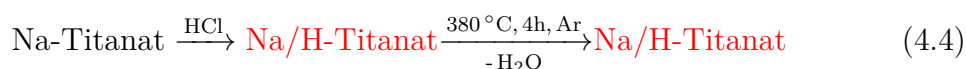
**Abbildung 4.16:** XRD des Produktes nach der der Hydrothermalsynthese in KOH. Rutil: PDF03-065-0191 [215].

ten [196]. Es wird allerdings auch behauptet, dass Nanoröhren in Kalilauge nur in einem Temperaturbereich von 56 °C – 110 °C synthetisiert werden können [196]. Dies widerspricht den vorliegenden Ergebnissen zumindest zum Teil, da auf den DF-TEM-Bildern Nanoröhren im Querschnitt zu sehen sind, die beweisen, dass ihre Synthese auch bei 150 °C möglich ist. Es wäre allerdings denkbar, dass Mischungen aus Nanoröhren und -fasern oder -drähten unter den gegebenen Bedingungen gebildet werden.

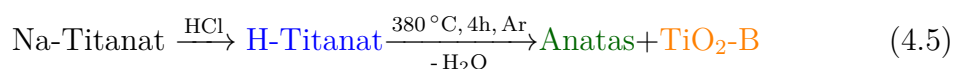
Bezogen auf den Entstehungsmechanismus der Titanat-Nanoröhren bedeuten diese Ergebnisse, dass die  $\text{Na}^+$ -Ionen nicht durch andere Alkalimetallionen wie  $\text{Li}^+$  oder  $\text{K}^+$  ersetzt werden können. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von *Chen et al.* [115]. Insgesamt wird demnach deutlich, dass eine hohe  $\text{Na}^+$ -Konzentration essentiell ist und die Reaktionsdispersion zusätzlich stark basisch sein muss, um die Bildung von Nanoröhren zu gewährleisten.

## 4.4 TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren

Um von der Titanat-Form der Nanoröhren zur TiO<sub>2</sub>-Form zu gelangen, müssen die Proben unter definierten Bedingungen gegläht werden. Dabei beeinflusst die Kristallphase der Ausgangsprobe die resultierende TiO<sub>2</sub>-Phasenzusammensetzung und die Gas-Atmosphäre beim Glühen ist wichtig zum Erhalt der röhrenförmigen Morphologie. Bereits in meiner Diplomarbeit [96] wurde von mir gezeigt, dass bei einer Calcination der Titanat-Nanoröhren an Luft eine Umwandlung zu sphärischen und agglomerierten Partikeln stattfand. Um die Röhren zu erhalten, wird im Ar- oder N<sub>2</sub>-Strom gegläht. Durch das Glühen bei 380 °C über 4 h geht Wasser verloren. Wichtig ist, dass bei einem vorangegangenen, unvollständigen Ionenaustausch die Titanat-Struktur erhalten bleibt.

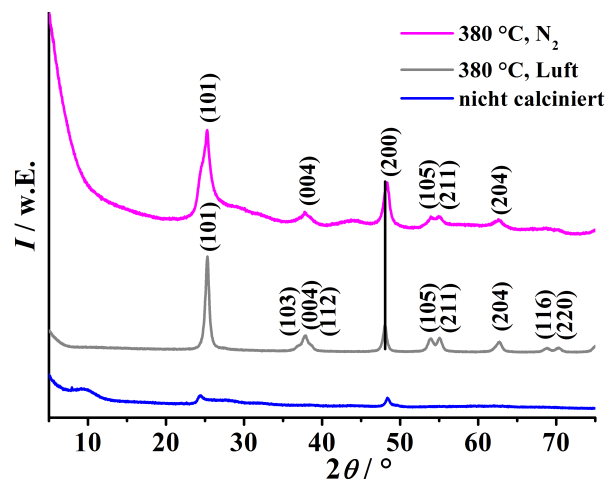


Dieses Verhalten wurde bereits in Abbildung 4.9 im Kapitel 4.2 dargestellt und diskutiert. Bei einem vollständigen Ionenaustausch der Na<sup>+</sup>- durch H<sup>+</sup>-Ionen wandelt sich das H-Titanat zu einem Gemisch aus Anatas und TiO<sub>2</sub>-B um, wie in der folgenden Gleichung dargestellt wird.

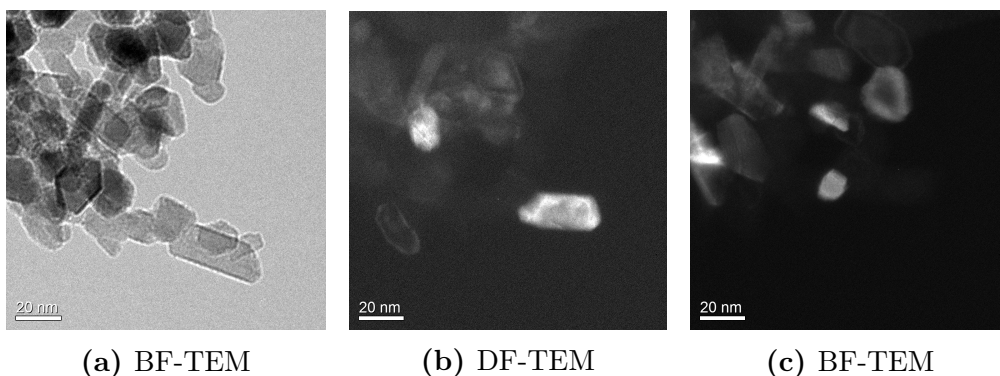


### 4.4.1 Kristallstruktur und Morphologie

In diesem Kapitel wird die Kristallstruktur der TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren mit der Röntgendiffraktometrie und die Morphologie mit der Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. In Abbildung 4.17 sind die Diffraktogramme einer Probe nach dem Ionenaustausch (blau), nach der Calcination an Luft (hellgrau) und in Stickstoff (magenta) zu sehen. Bei der Calcination an Luft entsteht aus der H-Titanat- die Anatas-Phase. Das indizierte hellgraue Diffraktogramm zeigt schmale und symmetrische Anatas-Reflexe. Damit geht aber auch eine Ausbildung von kompakten Nanopartikeln und die Zerstörung der Nanoröhren einher, wie in der Hellfeld-TEM-Aufnahme (BF-TEM) in Abbildung 4.18a zu sehen ist. In den dazugehörigen Dunkelfeld-TEM-Abbildungen 4.18b und 4.18c sind diejenigen Nanopartikel, die die Bragg-Bedingung erfüllen, in einem hellen Kontrast zu sehen. Dies belegt, dass die agglomerierten Partikel vollständig aus Einkristallen bestehen. Dieser Befund erklärt die schmalen Halbwertsbreiten der hellgrauen Anatas-Reflexe, da während der Phasenumwandlung die Verschmelzung der sehr kleinen und länglichen (0.1 nm) Kristallite zu ca. 10 nm großen Kristallen stattfindet. Wie bereits erwähnt, bewirken große Kristallitgrößen nach der SCHERRER-Gleichung 3.2 eine schmale Halbwertsbreite.



**Abbildung 4.17:** Kristalline Struktur von Titanat-Nanoröhren bei unterschiedlichen Glühbedingungen. Die indizierten Reflexe können dem Anatas (PDF 03-065-5714 [39]) zugeordnet werden.

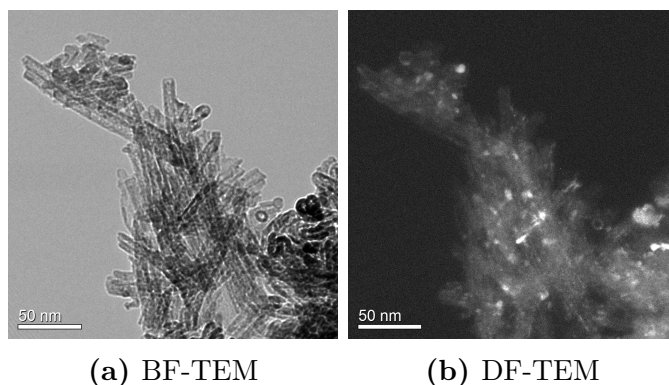


**Abbildung 4.18:** Anatase-Nanopartikel nach der Calcination an Luft.

Wird die Probe in Ar oder N<sub>2</sub> geblüht, so sind die Anatase-Reflexe (magentafarbenes XRD in Abbildung 4.17) weniger gut ausgebildet und unsymmetrisch. Letzteres trifft vor allem auf den breiten (101)-Reflex zu, da er im Bereich zu kleineren Winkeln eine deutliche Schulter aufweist. Die (103)- und (112)-Reflexe dieser Probe werden nicht separat aufgelöst, so dass nur der mittlere (004)-Reflex indiziert werden kann, wobei dieses Phänomen ebenfalls in der Literatur [109] beobachtet wird. Die (105)- und (211)-Reflexe sind zwar als einzelne Reflexe erkennbar, jedoch ist die Separation geringer als im hellgrauen Diffraktogramm. Der (200)-Reflex ist im Vergleich zum hellgrauen Diffraktogramm zu etwas höheren  $2\theta$ -Werten verschoben, womit eine leichte Verringerung des Abstandes  $d$  von 1.89 auf 1.88 Å verbunden ist. Dies

ist zwar eine nur sehr geringe Änderung, jedoch muss angemerkt werden, dass sie systematisch bei allen Proben von  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren auftaucht und somit ein charakteristisches Merkmal ist.

Durch die BF-TEM-Abbildung 4.19a kann belegt werden, dass die Nanoröhren beim Glühen unter Inertbedingungen stabil sind. In der Dunkelfeld-Abbildung 4.19b sind helle, dünne Reflexe zu erkennen. Es handelt sich dabei um längliche, ca. 0.1 nm-große Kristallite, die entlang der Röhrenachse orientiert sind. Die Wände der Anatas-Nanoröhren sind demnach ebenfalls wie die Titanat-Nanoröhren polykristallin.



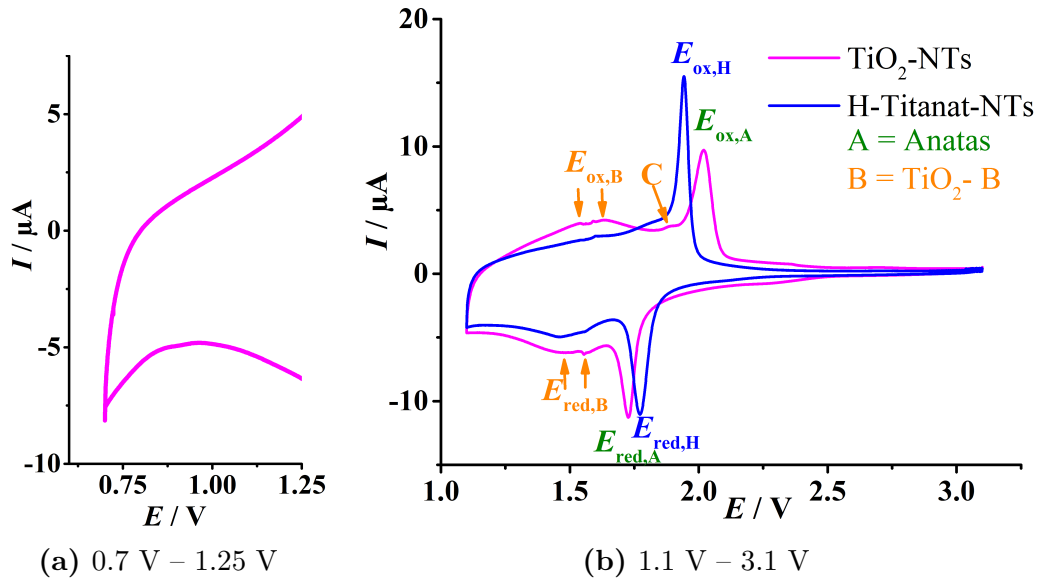
**Abbildung 4.19:** BF- und DF-TEM-Bilder von  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren. In den DF-Bildern sind die länglichen Kristallite erkennbar, aus denen die Röhrenwände bestehen.

Es fällt weiterhin auf, dass der Untergrund des XRDs der  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren (Abbildung 4.17) zwischen  $25^\circ$  und  $48^\circ$  erhöht ist, was bei den hydrothermal synthetisierten Nanoröhren ein häufig vorkommendes Phänomen ist [1, 2, 102]. Dies deutet auf das Vorhandensein einer weiteren, wenig kristallinen  $\text{TiO}_2$ -Phase hin. Anhand der Röntgendiffraktometrie ist die Identifikation dieser Phase jedoch nicht zweifelsfrei möglich. Um dies zu ermöglichen, wird die Cyclovoltammetrie hinzugezogen.

#### 4.4.2 Cyclovoltammetrie und Randles-Ševčik-Methode

Die Cyclovoltammetrie dient zur elektrochemischen Charakterisierung der  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren, wobei sie eine besonders sensitive Methode ist, mit der sich verschiedene  $\text{TiO}_2$ -Phasen voneinander unterscheiden lassen. Die RANDES-ŠEVČIK-Methode ist eine spezielle Art der Cyclovoltammetrie, die mit variierenden Scanraten durchgeführt wird. Damit lässt sich der Mechanismus und die Kinetik der Li-Interkalation analysieren.

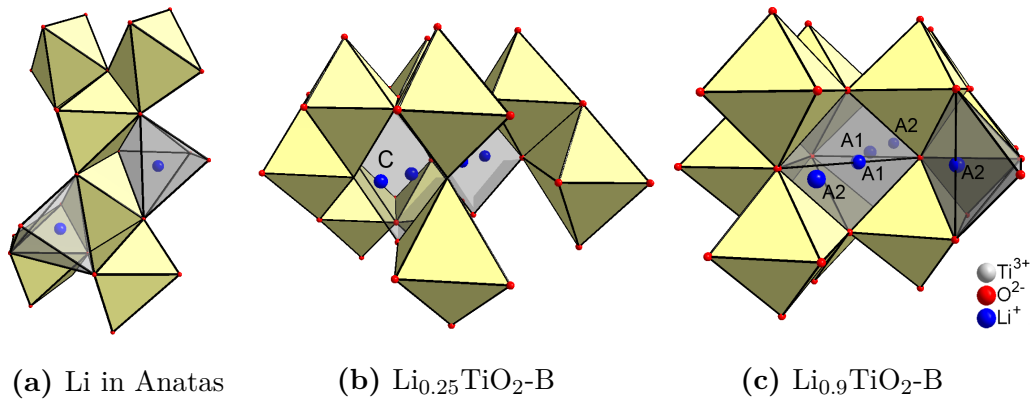
In Abbildung 4.20b ist ein Cyclovoltogramm einer Probe vor dem Glühen, also als



**Abbildung 4.20:** CVs von TiO<sub>2</sub>- und H-Titanat-Nanoröhren im Potentialbereich zwischen 1.1 V – 3.1 V sowie der Ausschnitt eines CVs im niedrigen Potentialbereich bis 0.7 V.

H-Titanat, und nach dem Glühen als TiO<sub>2</sub>-Form zu sehen. Es wird deutlich, dass sich die CVs in ihrer Form stark ähneln. So weisen beide zwei schmale Peaks hoher Intensität für die Li-Insertion und Extraktion auf, die sich jedoch in ihrer Potentiallage voneinander unterscheiden. Beim Abgleich mit der Literatur [35] können die schmalen Peaks  $E_{\text{red,A}} = 1.72$  V und  $E_{\text{ox,A}} = 2.01$  V der Anatas-Phase zugeordnet werden. Der Insertionspeak  $E_{\text{red,A}}$  ist zu kleineren Potentialen und der Extraktionspeak  $E_{\text{ox,A}}$  zu höheren Potentialen im Vergleich zu den H-Titanat-Nanoröhren verschoben. Insgesamt resultiert daraus eine größere Peakaufspaltung  $\Delta E_A = 0.29$  V als beim H-Titanat mit einem Wert von  $\Delta E_H = 0.17$  V. Anhand der Peakaufspaltung und den Peakpotentialen im CV können die Anatas- und die H-Titanat-Phase voneinander unterschieden werden.

Außerdem kann aus der Beobachtung, dass Anatas für Insertion und Extraktion jeweils nur einen Peak aufweist, geschlossen werden, dass dem Li<sup>+</sup>-Ion nur ein Zwischengitterplatz zur Verfügung steht. In Abbildung 4.21a sind die Positionen der Li<sup>+</sup>-Ionen im Anatas-Kristallgitter gezeigt. Dabei wird das Li<sup>+</sup>-Ion fünffach von O<sup>2-</sup>-Ionen koordiniert. Beispielhaft wird die dabei gebildete trigonale Bipyramide für zwei Li<sup>+</sup>-Ionen veranschaulicht, wobei deutlich wird, dass die Li-Positionen equivalent sind. Dies führt, wie oben beschrieben, zu jeweils einem Peak für die In- und Extraktion von Li<sup>+</sup>. Diese Schlussfolgerung stimmt mit der Literatur [35, 125] überein, in der beschrieben wird, dass gemäß der tetragonalen Kristallstruktur das Li<sup>+</sup>-Ion die Hälfte der Zwischengitterplätze einnehmen kann, die alle äquivalent sind,



**Abbildung 4.21:**  $\text{Li}^+$ -Besetzung in Anatas mit der Punktgruppe  $I41/amd$  [125] und  $\text{TiO}_2\text{-B}$  mit der Punktgruppe  $C2/m$  [216].

so dass eine maximale stöchiometrische Zusammensetzung von  $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$  erreicht werden kann.

Neben den schmalen Anatas-Peaks weisen die CVs der H-Titanat-Nanoröhren breite Peaks auf. Für die Reduktion spaltet sich der breite Peak zu einem Doppelpeak auf. Die Doppelpeaks können ebenso bei den  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren beobachtet werden. Diese sind jedoch deutlicher ausgeprägt und werden im Gegensatz zu den H-Titanat-Nanoröhren auch im Oxidationsschritt beobachtet. Diese Doppelpeaks  $E_{\text{red,B}} = 1.55 \text{ V}$ ,  $1.45 \text{ V}$  und  $E_{\text{ox,B}} = 1.53 \text{ V}$ ,  $1.63 \text{ V}$  sind charakteristisch für die  $\text{TiO}_2\text{-B}$ -Phase, wie in der Literatur [35, 216, 217] berichtet wird. Die Peakaufspaltung für  $\text{TiO}_2\text{-B}$  beträgt lediglich  $\Delta E_{\text{B}} = 0.02 \text{ V}$ . Die Form dieser Peaks lässt vermuten, dass  $\text{Li}^+$ -Ionen während der Interkalation zwei unterschiedliche Gitterplätze in der  $\text{TiO}_2\text{-B}$ -Phase einnehmen können. Die große Breite der Peaks weist außerdem darauf hin, dass diese wenig kristallin ist. Dies resultiert aus der Tatsache, dass die  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder stark verzerrt sind. Außerdem fällt auf, dass selbst bei einem Potential von  $1.1 \text{ V}$  die Lithium-Insertion in die  $\text{TiO}_2\text{-B}$ -Phase noch nicht abgeschlossen ist, da noch beträchtliche Ströme fließen und nicht abfallen, wie es im hohen Potentialbereich zwischen  $2.5 \text{ V}$  und  $3.1 \text{ V}$  zu sehen ist. Dies könnte darauf hindeuten, dass noch eine dritte Besetzungsposition für das  $\text{Li}^+$ -Ion in der Kristallstruktur vorhanden ist. *Armstrong et al.* nehmen an, dass in der  $\text{TiO}_2\text{-B}$ -Phase je nach Interkalationsgrad drei unterschiedliche Positionen vom  $\text{Li}^+$  besetzt werden können [216]. Auf Grundlage der Angaben von *Armstrong et al.* werden in den Abbildungen 4.21b und 4.21c die einzelnen  $\text{Li}^+$ -Positionen (C, A1 und A2) veranschaulicht. Im Cyclovoltogramm liegt der C-Peak laut *Armstrong et al.* bei ca.  $1.75 \text{ V}$  für die Reduktion und bei  $1.85 \text{ V}$  für die Oxidation. Die Doppelpeaks von  $\text{TiO}_2\text{-B}$  können der Besetzung der A1-Position zugeordnet werden. Außerdem findet im Potential-

bereich 1 V – 1.3 V die Besetzung der A1- und A2-Position statt. Somit wird der C-Insertionspeak im Cyclovoltogramm der TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren von dem Anatas-Peak überlagert. Bei genauerer Betrachtung fällt jedoch auf, dass der Extraktionspeak von TiO<sub>2</sub>-B vorhanden ist. Er ist in Abbildung 4.20b markiert und liegt bei 1.89 V. Bei Besetzung der C-Position wird das Li<sup>+</sup> quadratisch planar koordiniert (s. Abbildung 4.21b) und befindet sich in der Mitte der Kanäle, die parallel zur b-Achse verlaufen. Das C steht für das englische Wort channel. Die A1- und A2-Positionen ergeben für das Li<sup>+</sup>-Ion eine fünffache Koordination, wobei die Polyeder jeweils unterschiedlich orientiert sind, wie in Abbildung 4.21c zu sehen ist. Bis zu einem Li<sup>+</sup>-Gehalt von  $x = 0.25$  wird die C-Position besetzt, bei Li<sup>+</sup>-Gehalten zwischen  $x = 0.25 - 0.5$  wird die Besetzung der C-Position verdrängt und nur noch die A1-Position besetzt. Bei höheren Li<sup>+</sup>-Beladungen  $x > 0.5$  werden sowohl die A1- als auch die A2-Positionen besetzt [216]. Des Weiteren haben *Armstrong et al.* berechnet, dass die Lithium-Interkalation im niedrigen Potentialbereich unter Besetzung der A1- und A2-Position erst bei  $E = 0.69$  V abgeschlossen wird. Experimentell wird in dieser Arbeit bis zu einer unteren Grenze von  $E = 0.7$  V cyclisiert, um festzustellen, ob der Interkalationsprozess bis dahin abgeschlossen wird. Der Ausschnitt eines CVs, welches bis zu dieser unteren Grenze cyclisiert wird, ist in Abbildung 4.20a zu sehen. Dabei wird festgestellt, dass auch bei Potentialen  $E < 1.1$  V die Lithium-Insertion noch weiter abläuft, wobei die Ströme für den Reduktionsprozess ab  $E = 0.96$  V bis zu 0.7 V sogar noch zunehmen. Dies deutet darauf hin, dass sich ein weiterer Peak bei  $E < 0.7$  V befinden könnte. Dieses Ergebnis deckt sich nicht mit den Voraussagen von *Armstrong et al.* [216]. Es wäre daher nötig, die untere Potentialgrenze bis mindestens  $E = 0.2$  V abzusenken, um das weitere Verhalten der TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren zu untersuchen, wobei jedoch die Gefahr eines Kurzschlusses durch die Bildung von Li-Dendriten steigt, je näher sich das Potential demjenigen der Li-Elektrode annähert.

Aus der Tatsache, dass die breiten Peaks der TiO<sub>2</sub>-B-Phase in ähnlicher Form auch in den H-Titanat-Nanoröhren vorhanden sind, kann der Schluss gezogen werden, dass der Interkalationsprozess nach einem ähnlichen Mechanismus abläuft.

Die wird ebenfalls von *Zukalova et al.* vermutet. Sie gehen davon aus, dass TiO<sub>2</sub>-B ein pseudokapazitives Verhalten aufweist [128, 217], wobei die sehr geringe Aufspaltung, die auch im CV in Abbildung 4.20b beobachtet wird, ein deutlicher Hinweis darauf ist. Bei der Faradayschen Pseudokapazität werden bei den Redoxprozessen an der Elektrode die zu interkalierenden Ionen lediglich an der Elektrodenoberfläche durch Physisorption adsorbiert. Bei Akkumulatoren hingegen werden bei der Interkalation chemische Bindungen gebildet, die dazu führen, dass häufiges Laden und Entladen irreversible Reaktionsprodukte hinterlässt. Dies führt dazu, dass die Cyclenstabilität verringert wird. Pseudokapazitive Reaktionen dagegen sind nicht

nur schneller, sondern auch reversibler, so dass theoretisch ein unbegrenztes Laden und Entladen möglich ist [182, 218].

In Bezug auf das TiO<sub>2</sub>-B werden von *Zukalova et al.* ein makro- und ein mikroskopisches Modell vorgeschlagen [128]. Beim makroskopischen Modell wird davon ausgegangen, dass das Li<sup>+</sup>-Ion unterschiedliche Energiebarrieren überwinden muss. Dabei spielt es eine Rolle, ob dieses radial, also über die Oberfläche, oder entlang der Kanäle der TiO<sub>2</sub>-B-Phase, also durch den Querschnitt der Enden, in die elongierten Partikel interkaliert. Es wird angenommen, dass die radiale Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, da der Li<sup>+</sup>-Transport entlang der offenen Kanäle schnell ist. In dem Fall wird die Kinetik der Lithium-Interkalation in die TiO<sub>2</sub>-B-Phase durch die oberflächenbegrenzte, faradaysche Pseudokapazität bestimmt.

In dem mikroskopischen Modell geht es darum, dass die Li<sup>+</sup>-Ionen zwei unterschiedliche Positionen im Kristallgitter einnehmen können, woraus der Doppelpeak resultiert. Diese Theorie wird dadurch unterstützt, dass laut *Armstrong et al.* ab einem Li<sup>+</sup>-Gehalt von  $x \geq 0.5$  die A1- und A2-Positionen besetzt werden [216].

Eine direkte Abhängigkeit der Peakströme  $I_p$  von der Scanrate  $v$  liefert die Möglichkeit pseudokapazitives Verhalten laut

$$I_p = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dE}{dt} = Cv \quad (4.6)$$

zu detektieren, wobei  $\frac{dQ}{dt}$  die Änderung der voltammetrisch umgesetzte Ladung  $Q$  nach der Zeit  $t$  ist,  $C$  die Kapazität und  $\frac{dE}{dt}$  die Änderung des Potentials  $E$  nach der Zeit  $t$  ist, was gleichbedeutend mit der Scanrate  $v$  ist [217].

Im Gegensatz dazu ist die Li-Interkalation in Anatas diffusionskontrolliert. Dabei sind die Peakströme  $I_p$  proportional zur Wurzel der Scanrate

$$I_p = 2.687 * 10^5 z^{1.5} c_{\text{red}} A \sqrt{v D_{\text{Li}^+}} , \quad (4.7)$$

$z$  ist dabei die Anzahl der umgesetzten Elektronen,  $c_{\text{red}}$  die Konzentration der redoxaktiven Spezies (Ti<sup>4+/3+</sup>-Ionen),  $A$  die Oberfläche der Elektrode,  $D_{\text{Li}^+}$  der Diffusionskoeffizient der Li<sup>+</sup>-Ionen im Festkörper der Elektrode und  $v$  die Scanrate [10, 219]. Die Konstante  $2.687 * 10^5$  besitzt die Einheit  $\frac{\text{C}}{\text{mol}\sqrt{\text{V}}}$ .

Zur Untersuchung dieser beiden Abhängigkeiten werden nacheinander CVs mit variierender Scanrate an einer Arbeitselektrode aufgenommen. Theoretisch wäre es möglich, für jede Scanrate eine andere Arbeitselektrode zu verwenden, jedoch werden die Messfehler dadurch beträchtlich erhöht. Dies liegt am Stanzen der Elektroden, wobei gelegentlich die Schnittkanten der Cu-Folie nicht sauber sind, bzw. die Folie beim Stanzen verzogen wird. Dementsprechend ist das im Voraus bestimmte Leergewicht der Cu-Folie mit einem 10 mm Durchmesser nicht mehr korrekt. Des



Weiteren beeinflusst die Schichtdicke die Li-Diffusion beträchtlich. Da eine exakte Reproduktion der Schichtdicke nicht möglich ist, ist eine Vergleichbarkeit der CVs an unterschiedlichen Arbeitselektroden nicht gegeben.

In Abbildung 4.22a werden die Cyclovoltogramme mit variierenden Scanraten von  $0.1 \frac{\text{mV}}{\text{s}} - 1 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$  gezeigt. Insgesamt fällt auf, dass sich bei Erhöhung der Scanrate das Antwortsignal, in diesem Fall die Stromstärke, erhöht. Dies liegt daran, dass der kapazitive Anteil steigt (siehe S. 61). Bei genauerer Betrachtung der Peaks der Anatas-Phase wird deutlich, dass diese sich bei Erhöhung der Scanrate in Richtung des Potentialvorschubs verlagern. Im Einzelfall betrachtet, bedeutet dies für die Li-Insertion eine leichte Verschiebung zu kleineren Potentialen. Für den Li-Ausbau wird der Peak zu größeren Potentialen verschoben. Die Konsequenz ist eine Erhöhung der Peakseparation  $\Delta E_A$  bei zunehmender Scanrate  $v$ . Da  $\Delta E_A$  eine Funktion der Scanrate ist, wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben, ist die Li-Insertion und Extraktion in die Anatas-Phase der Nanoröhren ein quasireversibler Prozess.

Für die anodische Oxidation, also die Li-Extraktion, werden in Abbildung 4.22b der RANDLES-ŠEVČIK-Plot ( $I_{p,A}$  vs.  $\sqrt{v}$ ) sowie die Plots der TiO<sub>2</sub>-B-Phase  $I_{p,B}$  vs.  $v$  dargestellt.

Im Fall des RANDLES-ŠEVČIK-Plots für die Anatas-Phase ergibt sich eine lineare Abhängigkeit, welches einen Nachweis für eine diffusionskontrollierte anodische Reaktion darstellt. Die Funktion für die erzeugte Trendlinie lautet:

$$I_p = 8.46 * 10^{-5} \frac{\text{mV}^2}{\text{s}^2} + 4.71 * 10^{-6} \mu\text{A}, \quad (4.8)$$

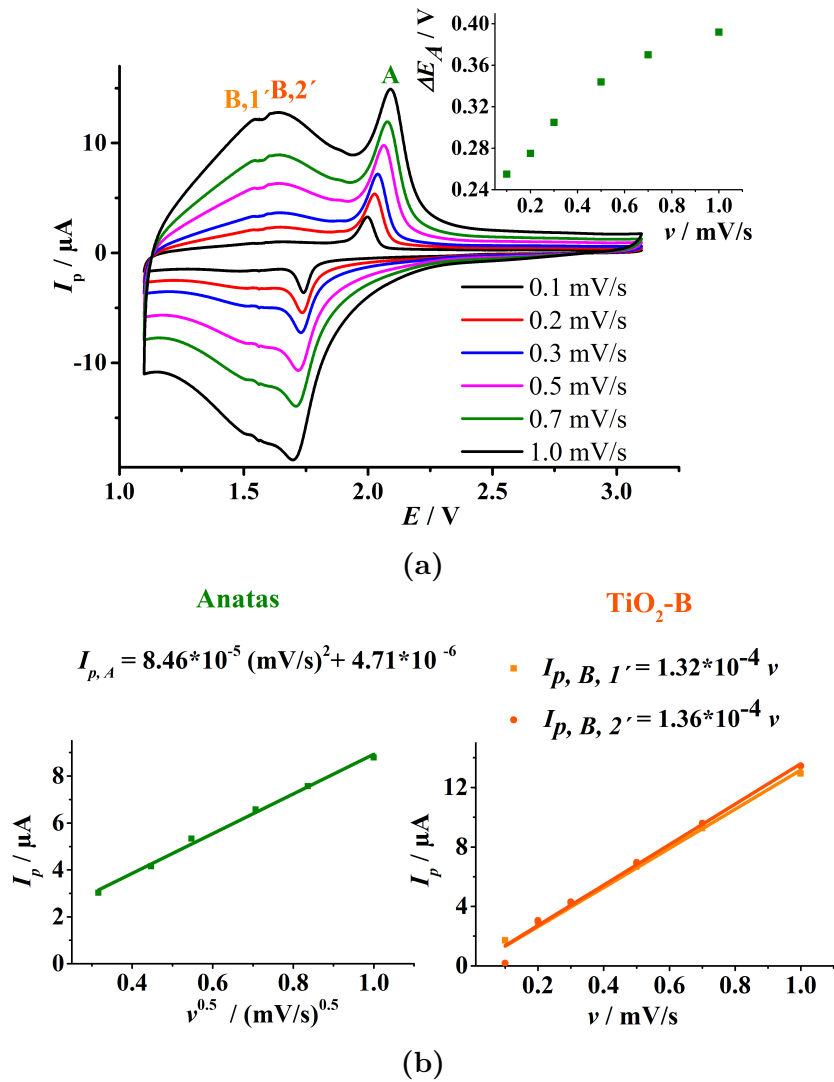
mit der Steigung  $a = 8.46 * 10^{-5} \frac{\text{mV}^2}{\text{s}^2}$  und dem y-Achsenabschnitt  $b = 4.71 * 10^{-6} \mu\text{A}$ . Nach Umstellung von Gleichung 4.7 nach  $D_{\text{Li}^+}$  ergibt sich:

$$D_{\text{Li}^+} = \frac{a^2}{(2.687 * 10^5)^2 z^3 A^2 c_{\text{red}}^2}. \quad (4.9)$$

Gemäß der Redoxreaktion 2.2 ist die Anzahl der umgesetzten Elektronen  $z = 1$ . Die Elektrodenoberfläche  $A$  ergibt sich aus dem Radius der Elektrode  $r = 0.5 \text{ cm}$ :

$$A = \pi r^2 = 7.86 * 10^{-5} \text{ cm}^2. \quad (4.10)$$

Gemäß der Gleichung 4.9 kann der Diffusionskoeffizient der Li<sup>+</sup>-Ionen, bei Kenntnis der Konzentration der Ti<sup>3+</sup>-Ionen ( $c_{\text{red}}$ ), in der Anatas-Phase der Nanoröhren ermittelt werden. Die Konzentration im Festkörper kann aus der Feststoffdichte der TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren berechnet werden, die mittels der He-Pyknometrie gemessen wird. Dabei muss beachtet werden, dass die Proben vor der Dichtemessung im Trockenschrank gelagert werden müssen. Dies entspricht den Lagerungsbedingungen



**Abbildung 4.22:** (a) CVs bei variierenden Scanraten  $\nu$ , mit der Auftragung der Peakseparation  $\Delta E_A$  für Anatas in Abhängigkeit von der Scanrate. (b) Die Abhängigkeit der Peakströme wird aufgezeigt als: Anatas:  $I_{p,A} \propto \sqrt{\nu}$  (Diffusionskontrolle); TiO<sub>2</sub>-B:  $I_{p,B} \propto \nu$  (Faradaysche Pseudokapazität).

der Arbeitselektroden vor dem Einbauen in die Swagelok-Zellen. Eine Lagerung bei Raumtemperatur führt dazu, dass die Nanoröhren Luftfeuchtigkeit adsorbieren und die Poren ins Röhreninnere blockiert werden. Dies führt zu einer fehlerhaften niedrigen Feststoffdichte. In Tabelle 4.4 sind Dichteangaben einer Probe, die vor der Messung unterschiedlichen Lagerbedingungen ausgesetzt war. Die Dichte der TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren wird als  $3.25 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  ermittelt. Dieser Wert ergibt sich als Mittelwert der Messungen, bei denen die Probe bei 55 °C getrocknet wurde. Daraus errechnet sich die Konzentration  $c_{\text{red}} = 41 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ .

**Tabelle 4.4:** Dichte  $\rho_{\text{TiO}_2\text{-NTs}}$  in  $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  für eine Probe, die vor der Messung unterschiedlich gelagert wurde.

Lagerung	$\rho_{\text{TiO}_2\text{-NTs}}$
ca. 24 h bei 55 °C	3.2105
ca. 24 h bei 55 °C <sup>1</sup>	3.2826
ca. 3 d an Luft bei RT	3.1598
ca. 7 d an Luft bei RT	3.1356
mehrere Wochen an Luft bei RT	3.0318

<sup>1</sup> Wiederholungsmessung

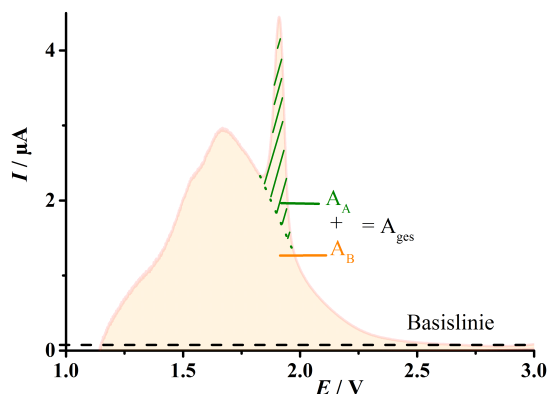
Aus den so erhaltenen Werten berechnet sich der Diffusionskoeffizient zu  $D_{\text{Li}^+} = 1.073 * 10^{-13} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ . Dies ist ein geringer Wert, wobei er aber mit dem einzigen vorhandenen Literaturwert vergleichbar ist, der von *Kavan et al.* mit ca.  $10^{-13} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$  angegeben wird [123].

Analog zum Anatas wird auch für die TiO<sub>2</sub>-B-Phase die Abhängigkeit der Peakströme  $I_{\text{p,B}}$  von der Scanrate  $v$  als Plot in Abbildung 4.22b dargestellt. Auch hier findet sich für beide Peaks von TiO<sub>2</sub>-B eine lineare Abhängigkeit gemäß der Gleichung 4.6. Dies belegt lediglich ein pseudokapazitives Verhalten dieser Phase. Ob die Doppelpeaks auf das makroskopische (unterschiedliche Energiebarrieren) oder das mikroskopische (unterschiedliche Gitterplätze) Modell zurückzuführen sind, kann nicht zweifelsfrei festgestellt werden.

Abschließend kann gesagt werden, dass die elektrochemische Li-Interkalation in den TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren nach zwei unterschiedlichen Mechanismen abläuft, die auf das Phasengemisch aus Anatas und TiO<sub>2</sub>-B zurückgeführt werden können.

Anhand der Auswertung von Cyclovoltagrammen können die Kapazitätsanteile der verschiedenen TiO<sub>2</sub>-Phasen ermittelt werden. Dies spiegelt jedoch nicht die quantitative Phasenzusammensetzung der TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren wider. Die prinzipielle Vorgehensweise kann anhand der Abbildung 4.23 erklärt werden.

Am Beispiel der anodischen Oxidation wird zunächst die Basislinie gezogen. Diese



**Abbildung 4.23:** Schema zur Auswertung der Kapazitätsanteile in der Gesamtprobe.

entspricht der Verlängerung des Stromsignals, welches beim Abschluss der Oxidationsreaktion aufgezeichnet wird. Bis zu dieser Basislinie wird die Gesamtfläche  $A_{\text{ges}}$  unter der CV-Kurve integriert. Nun wird für den Anatas-Peak eine Basislinie (grün schraffiert) gezogen und bis zu dieser Linie die Fläche des Peaks  $A_A$  integriert. Gemäß der folgenden Gleichung ergibt sich die Fläche für die  $\text{TiO}_2$ -B-Phase  $A_B$ :

$$A_B = A_{\text{ges}} - A_A. \quad (4.11)$$

Die umgesetzten Kapazitäten  $Q$  für die jeweilige Phase ergeben sich durch Division durch die Scanrate  $v$ :

$$Q = \frac{A}{v}. \quad (4.12)$$

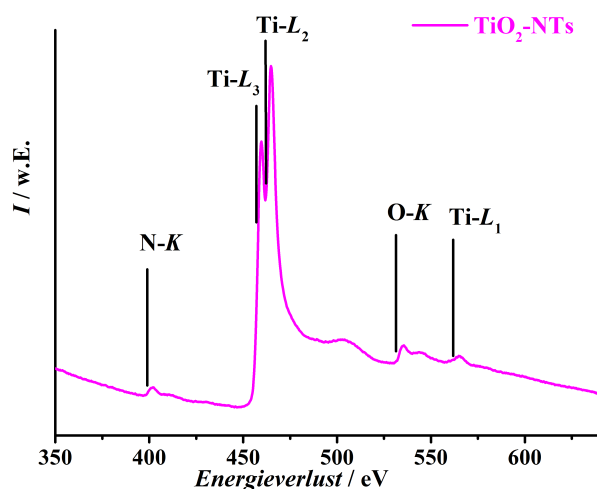
Sowohl aus den Flächen als auch aus den Kapazitäten lassen sich die prozentualen Kapazitätsanteile berechnen. Bei den  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren entfällt ein Kapazitätsanteil von ca. 8 % auf Anatas und 92 % auf  $\text{TiO}_2$ -B. Diese Berechnung ist jedoch nur eine Annäherung. Der Grund dafür ist, dass sich die Peaks der Anatas- und der  $\text{TiO}_2$ -B-Phase stark überlagern und nicht separiert werden können. Dies gelingt selbst dann nicht, wenn die Scanrate einen sehr kleinen Wert von  $0.01 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$  einnimmt. Des Weiteren wird die Basislinie nicht entsprechend der Standardvorgehenweise bei der Integration eines CV-Peaks gelegt. Üblicherweise wird für den anodischen Fall die Basislinie erstellt, indem das Stromsignal vor dem Stattfinden der Oxidation, also im Bereich 1.1 V - 1.2 V, verlängert wird. Da im niedrigen Potentialbereich die elektrochemische Redoxreaktion jedoch noch nicht abgeschlossen ist, steht diese Option nicht zur Verfügung. Insgesamt kann jedoch aus der ermittelten Kapazitätszusammensetzung von 8 % Anatas und 92 %  $\text{TiO}_2$ -B geschlossen werden, dass der Großteil der Kapazität der  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren nicht auf die Anatas-Phase zurückgeführt werden kann, sondern auf die  $\text{TiO}_2$ -B-Phase. Dies bestätigt auch die

Vorhersagen von *Armstrong et al.* [11], die belegen, dass TiO<sub>2</sub>-B deutlich höhere Li-Insertionskapazitäten aufweist als die Anatas-Phase. Sie geben an, dass eine Zusammensetzung von Li<sub>1.01</sub>TiO<sub>2</sub> erreicht wird [11], wohingegen bei Anatas lediglich eine Stöchiometrie von Li<sub>0.5</sub>TiO<sub>2</sub> erreicht wird [35], was in etwa der Hälfte der Kapazität von TiO<sub>2</sub>-B entspricht.

### 4.4.3 Glühbedingungen

Ein Nebeneffekt, der durch das Glühen in Inertgasatmosphäre auftritt, ist die dunkle Einfärbung der vorher rein weißen Proben. Die Pulver nehmen dabei Schattierungen von leicht gräulich bis dunkelgrau an. Eine Elementanalyse mittels der Elektronenverlustspektroskopie ergibt, dass in den in N<sub>2</sub> geglühten Proben das Element Stickstoff gefunden wird. In Abbildung 4.24 ist ein Spektrum der Nanoröhren zu sehen, welches entlang einer Linie mit einer Länge von etwa 20 nm aufgenommen wurde. Das Spektrum zeigt einen Peak bei etwa 400 eV, der der *K*-Schale des Stickstoffs zugeordnet werden kann. Des Weiteren liegt bei 460 eV ein Doppelpeak, der der *L*<sub>2</sub>- bzw. der *L*<sub>3</sub>-Schale des Titans zugeordnet wird. Die *L*<sub>1</sub>-Schale des Titans liegt bei 560 eV und die *K*-Schale des Sauerstoffs bei 530 eV. Es kann ausgeschlossen werden, dass das Material mit Stickstoff dotiert wurde. Denn TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>-Verbindungen weisen eine gelbliche Färbung auf, da sie Licht mit  $\lambda = 400 - 500$  nm absorbieren [220, 221]. Auch die UV-vis-Spektren in Abbildung 4.30 in Kapitel 4.6.1 bestätigen, dass eine Verschiebung der Bandkante in den angegebenen Bereich nicht auftritt. Auf die UV-vis-Spektren wird in Kapitel 4.6 näher eingegangen. Der Stickstoff muss also anderweitig als eine Verunreinigung in den Proben vorliegen. Argon konnte mittels EELS nicht detektiert werden. Da die gräuliche Verfärbung sowohl beim Glühen in Ar als auch in N<sub>2</sub> auftritt, muss es sich um ein alternatives Element handeln. Es besteht die Vermutung, dass es Kohlenstoff sein könnte, der in der reduzierenden Atmosphäre des Röhrenofens nicht zu CO<sub>2</sub> oxidiert werden kann und als elementarer Kohlenstoff in der Probe verbleibt. Ein Nachweis mittels EELS ist nicht möglich, da die Proben auf Trägern vermessen werden, die mit einem Kohlenstoffnetz beschichtet sind.

Beim Glühen muss außerdem darauf geachtet werden, dass nicht zu viel Probenmaterial verwendet wird. Durch die relativ schmale Form des Röhrenofens können nur sehr schmale Tiegel verwendet werden. Dies hat zur Folge, dass bei Verwendung von größeren Probenmengen in der Pulverschüttung ein Restsauerstoffgehalt eingeschlossen bleibt und auch durch ein Vorspülen mit Inertgas vor Beginn der Temperaturbehandlung nicht entfernt werden kann. Dieser Restsauerstoffgehalt führt dazu, dass beim Glühen die Nanoröhren zerstört werden, was relativ einfach anhand eines Röntgendiffraktorgramms erkennbar ist. Bei einer kleinen Probenmenge (unter 1 g) sind



**Abbildung 4.24:** EELS von  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren mit N-Verunreinigung. Der N-K-Peak liegt bei etwa 400 eV.

die Reflexe relativ breit und nicht so deutlich ausgeprägt. So ist der Reflex bei  $25^\circ$  unsymmetrisch und die Doppelreflexe bei  $54^\circ$ ,  $55^\circ$  und  $69^\circ$ ,  $70^\circ$  sind schlecht bzw. fast gar nicht aufgespalten. Es kommt noch hinzu, dass der Untergrund zwischen  $25^\circ - 48^\circ$  deutlich erhöht ist. Wird der Tiegel über zwei Drittel (ca. 5 g) gefüllt, so sind die Anatas-Reflexe symmetrisch, deutlich ausgeprägt und der Untergrund verläuft sehr flach. Dies entspricht dem XRD einer Probe, die an Luft calciniert wurde (s. Abbildung 4.17). Dies deutet darauf hin, dass die  $\text{TiO}_2$ -B-Phase fehlt und reines Anatas in der Probe vorliegt. Diese Resultate legen die Vermutung nahe, dass die Ausbildung der  $\text{TiO}_2$ -B-Phase eng mit der Erhaltung der röhrenförmigen Morphologie und dem Erhalt der wenige Nanometer kleinen Kristallite zusammenhängt. Die Tatsache, dass  $\text{TiO}_2$ -B nicht mit der Röntgendiffraktometrie detektierbar ist, kann ebenfalls darauf zurückgeführt werden, dass die  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder stark verzerrt sind und die kristalline Struktur nicht die Regelmäßigkeit der Anatas-Phase in ihrer Fernordnung aufweist. Da jedoch gut aufgelöste Röntgendiffraktogramme von  $\text{TiO}_2$ -B in der Literatur vorhanden sind [11, 48], kann dies nicht der einzige Faktor sein, der eine Rolle spielt. Weitere Möglichkeiten, die zu den geringen Intensitäten im XRD führen, wären zum einen ein geringer Anteil von  $\text{TiO}_2$ -B in den Proben und zum anderen eine kleinere Kristallitgröße als diejenige der Anatas-Phase. Die Kristallitgröße kann prinzipiell mit Hilfe der Rietveld-Verfeinerung berechnet werden. Da bis zum jetzigen Zeitpunkt die vorhandenen Modelle nach Gauß und Lorentz immer von der Annahme sphärischer Kristallite ausgehen, können für elongierte Partikel wie Nanoröhren die Kristallitgrößen nicht berechnet werden. Dies hat zur Folge, dass die Theorie der Kristallitgrößen weder verworfen, noch verifiziert werden kann.

#### 4.4.4 Raman-Spektroskopie

Neben der Cyclovoltammetrie ist die Raman-Spektroskopie eine wertvolle Methode um unterschiedliche TiO<sub>2</sub>-Phasen in einer Probe zu detektieren. In Abbildung 4.25 werden Raman-Spektren von H-Titanat- und von TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren gezeigt. Es wird deutlich, dass sich die Spektren vor und nach dem Glühen deutlich unterscheiden, was das Auftreten einer Phasenumwandlung belegt. Das Spektrum der TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren weist neun Peaks auf. Sechs aktive Anatas-Gitterschwingungen können zu den fünf Peaks bei 147 cm<sup>-1</sup>, 198 cm<sup>-1</sup>, 398 cm<sup>-1</sup>, 515 cm<sup>-1</sup> und 634 cm<sup>-1</sup> zugeordnet werden. Dabei gibt es drei E<sub>g</sub>-, zwei B<sub>1g</sub>- und eine A<sub>1g</sub>-Schwingung.

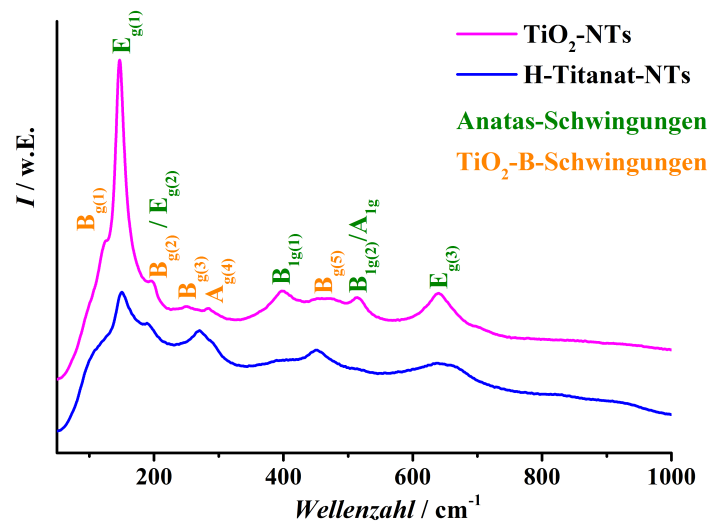


Abbildung 4.25: Raman-Spektren von H-Titanat- und TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren.

Es fällt auf, dass der Peak der ersten E<sub>g</sub>-Schwingung (E<sub>g(1)</sub>) im Vergleich zu den restlichen Peaks deutlich schmaler ist. Laut dem QVRM steigt die Intensität von Raman-Peaks in etwa linear mit der Partikelgröße an. Die Schlussfolgerung ist, dass die Anatas-Kristallite größer als diejenigen der H- und Na-Titanat-Phase sind. Dieser Hypothese widerspricht die Tatsache, dass alle übrigen Peaks der Anatas-Phase recht große Halbwertsbreiten aufweisen und somit auf kleine Kristallite hindeuten. Der Literaturwert dieser ersten E<sub>g</sub>-Schwingung liegt bei 144 cm<sup>-1</sup> [175]. Im Vergleich dazu liegt der Peak der Nanoröhren bei 147 cm<sup>-1</sup> und ist somit leicht zu höheren Wellenzahlen (Blauverschiebung) verschoben. Eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen, also eine Rotverschiebung, tritt beim E<sub>g(3)</sub>-Peak auf. Der Literaturwert liegt bei 639 cm<sup>-1</sup> und derjenige der TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren bei 634 cm<sup>-1</sup>. Die vorliegenden Ergebnisse harmonisieren mit den Beobachtungen von *Swamy et al.* [175], die mithilfe des Phononen-Beschränkungs-Modells nachgewiesen haben, dass

sowohl die Peakform als auch die Peaklage abhängig von der Kristallgröße ist. So findet bei Verringerung der Kristallitgröße eine asymmetrische Peakverbreiterung und eine leichte Peakverschiebung statt. Ob die Peaks eine Blau- oder Rotverschiebung erfahren, hängt von der jeweiligen Gitterschwingung ab. Typischerweise erfahren Anatas-Nanopartikel Blauverschiebungen für die  $E_{g(1)}$ - und die  $E_{g(2)}$ -Schwingungen. Die Erstere ist stark und die Letztere schwächer ausgeprägt. Die Blauverschiebungen der  $B_{1g(1)}$ ,  $B_{1g(2)}$  und  $A_{1g}$ -Schwingungen fallen sehr gering aus. Die  $E_{g(3)}$  erfährt als einzige eine Rotverschiebung. Im vorliegenden Fall können die signifikanten Blau- bzw. Rotverschiebungen des  $E_{g(1)}$ - und des  $E_{g(3)}$ -Peaks beobachtet werden. Alle weiteren Peaks sind nur geringfügig oder gar nicht verschoben.

Die  $TiO_2$ -B-Phase besitzt 18 aktive Ramanschwingungen [222, 223]. Im vorliegenden Spektrum können die restlichen vier Peaks bei  $124\text{ cm}^{-1}$ ,  $250\text{ cm}^{-1}$ ,  $283\text{ cm}^{-1}$  und der sehr breite Peak bei  $465\text{ cm}^{-1}$  dieser Phase zugeordnet werden. Die  $B_{g(1)}$ -Schwingung bei  $124\text{ cm}^{-1}$  ist die intensivste, die  $B_{g(3)}$ - und  $A_{g(4)}$ -Schwingungen weisen geringe Intensitäten auf und der Peak der  $B_{g(5)}$ -Schwingung ist sehr breit. Die Intensitäten entsprechen in etwa denen von *Bewier et al.*, wobei lediglich die  $B_{g(3)}$ -Schwingung bei den Nanoröhren im Gegensatz zur Literatur schwächer ist [223].

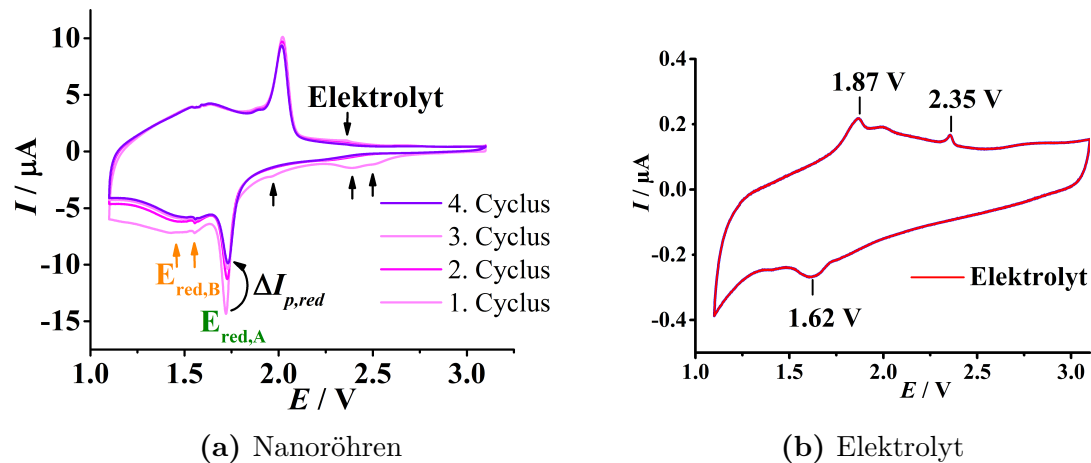
Insgesamt überlagern sich die Peaks der beiden  $TiO_2$ -Phasen zum Teil, so wie der Peak bei  $198\text{ cm}^{-1}$ , der aus der  $E_{g(2)}$ -Schwingung vom Anatas und der  $B_{g(2)}$ -Schwingung der  $TiO_2$ -B-Phase resultiert. Jedoch können die Phasen Anatas und  $TiO_2$ -B in den Nanoröhren mithilfe der Raman-Spektroskopie effektiver als mit der Röntgendiffraktometrie nebeneinander nachgewiesen werden.

Die Bestimmung der quantitativen Phasenzusammensetzung von  $TiO_2$  ist mit der Raman-Spektroskopie theoretisch möglich. *Bewier et al.* ist es gelungen, Anatas- und  $TiO_2$ -B-Nanopartikel in einem Phasengemisch zu quantifizieren. Dazu war es jedoch erforderlich phasenreine Standards aus  $TiO_2$ -B und Anatas herzustellen [223], was im Rahmen dieser Arbeit nicht gelungen ist.

#### 4.4.5 Elektrochemische Cyclenstabilität

Zur Untersuchung der elektrochemischen Cyclenstabilität der  $TiO_2$ -Nanoröhren in Hinsicht auf die wiederholte Li-Insertion und Extraktion werden die Arbeitselektroden bei verschiedenen C-Raten bis zu 200-mal cyclisiert. Des Weiteren dient die GCPL-Messung der Ermittlung der Kapazität. Per SI-Definition (frz. *Système international d'unités*, Internationales Einheitensystem) ist eine Zelle bei einer hohen Potentialdifferenz zwischen Minus- und Pluspol (Li und  $TiO_2$ -Nanoröhren) geladen, so dass die fertig zusammengebaute Zelle vor dem Start der Li-Insertion eine Spannung von ca. 3 V hat. Ausgehend vom  $Li^+$ -Gehalt wird sie zuerst mit diesem beladen, wobei die Spannung der Zelle sinkt. Per SI-Konvention wird sie demnach





**Abbildung 4.26:** Die ersten vier Cyclen eines Cyclovoltagramms von TiO<sub>2</sub>-NTs und im Vergleich dazu das Cyclovoltagramm des Elektrolyten.

entladen, jedoch mit Li<sup>+</sup>-Ionen beladen. Um Missverständnisse zu vermeiden, wird der Ladezustand der Zelle gemäß der SI-Konvention beschrieben, es sein denn, es wird ausdrücklich auf den Li<sup>+</sup>-Gehalt hingewiesen.

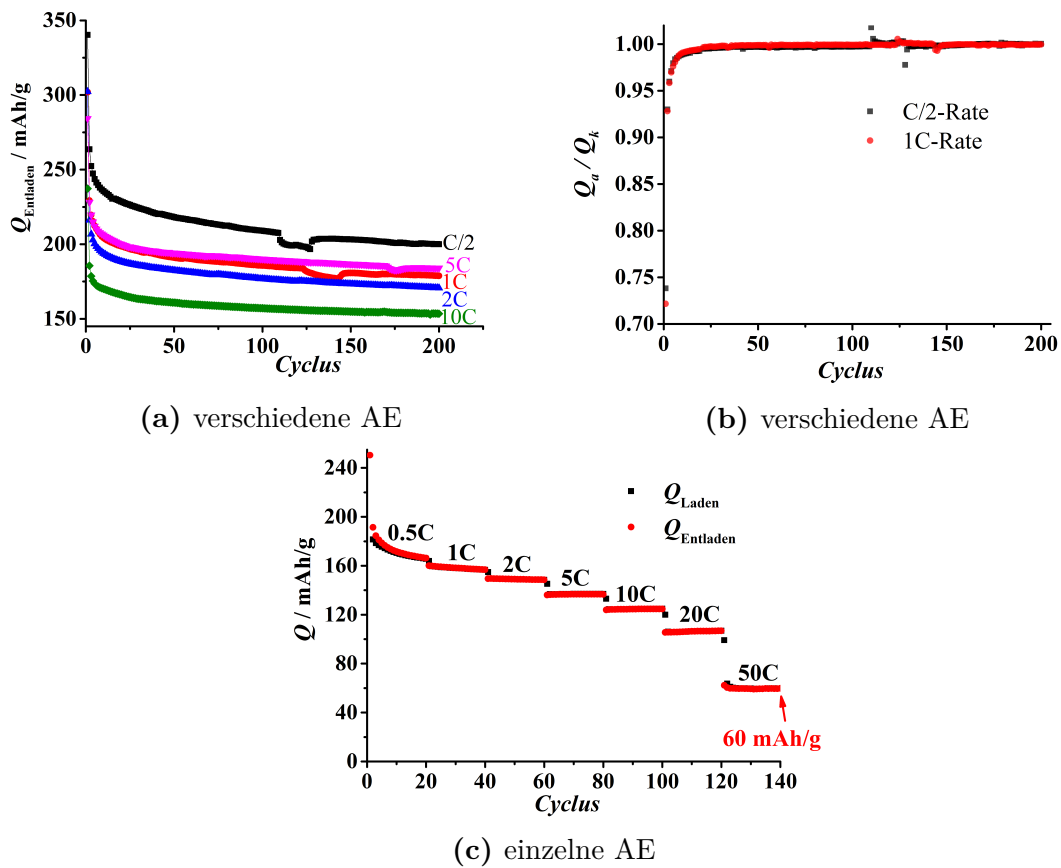
Anhand der Kapazitätsmessungen wird nachgewiesen, dass die TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren reversibel Li<sup>+</sup>-Ionen interkalieren können. In Abbildungen 4.27a und 4.27c sind die Lade- und Entladekapazitäten  $Q_{\text{Laden}}$  und  $Q_{\text{Entladen}}$  der TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren bei variierenden C-Raten in Abhängigkeit von der Anzahl der Cyclen zu sehen. In Abbildung 4.27a wurde für jede C-Rate eine neue Arbeitselektrode verwendet und 200-mal cyclisiert. Innerhalb der ersten vier Cyclen des Entladevorgangs aller untersuchten C-Raten nimmt die Entladekapazität stark ab. Hauptverantwortlich dafür sind irreversible Reaktionen wie die Ausbildung der SEI. Der Nachweis dieser Reaktionen kann anhand der ersten vier Cyclen des Cyclovoltagramms in Abbildung 4.26a erbracht werden. Für die Li-Extraktion, also die Oxidation von Li<sub>x</sub>TiO<sub>2</sub>, sieht das Stromsignal für die ersten vier Cyclen nahezu identisch aus. Für die Li-Insertion hingegen nimmt die Intensität des gesamten Stromsignals vom ersten zum zweiten Cyclus stark und in den nachfolgenden Cyclen nur noch geringfügig ab. Dies wird am Beispiel des Anatas-Reduktionspeaks  $E_{\text{red,A}}$  verdeutlicht, wobei  $\Delta I_{\text{p,red}}$  die Abnahme des Peakstroms anzeigt. Dies entspricht den Beobachtungen der Kapazitätsmessungen in Abbildung 4.27. Dieses Verhalten zeigt auf, dass in die kristallinen Phasen, Anatas und TiO<sub>2</sub>-B Li<sup>+</sup>-Ionen interkaliert wurden und nicht vollständig wieder extrahiert werden konnten. Besonders auffällig sind vier Peaks im ersten Cyclus, die jeweils mit schwarzen Pfeilen markiert sind und in den nachfolgenden Cyclen nicht mehr vorhanden sind. Sie liegen bei 2.5 V, 2.39 V, 1.96 V und 2.36 V. Eine genaue Zuordnung dieser Peaks zu einer bestimmten Reaktion ist schwierig. Es kann

lediglich ausgeschlossen werden, dass sie der Reduktion einer Wasserverunreinigung zugeordnet werden können, da dies im bei einem Potential von 2.22 V stattfindet (siehe S. 35). Der Vergleich mit dem Blind-CV des Elektrolyten in Abbildung 4.26b zeigt eine Übereinstimmung des Peaks bei 2.36 V mit dem Peak des Elektrolyten bei 2.35 V. Zwar ist dieser Peak bei den Nanoröhren intensiver als derjenige des Elektrolyten, jedoch kann dies auf die höhere Scanrate von  $0.2 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$  beim CV der Nanoröhren im Gegensatz zu  $0.1 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$  beim Elektrolyten zurückgeführt werden. Die restlichen vorhandenen Peaks der Probe stimmen nicht mit denjenigen des Elektrolyten überein.

Insgesamt kann mit Sicherheit gesagt werden, dass der Kapazitätsverlust und die Abnahme des Stromsignals im Cyclovoltogramm auf die Ausbildung der SEI zurückzuführen ist, da das  $\text{TiO}_2$  außerhalb des elektrochemischen Stabilitätsfensters des Elektrolyten liegt (siehe Kapitel 2.2.5).

In Abbildung 4.27a wird die Entladekapazität  $Q_{\text{Entladen}}$  der  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren bei unterschiedlichen Entladeraten in Abhängigkeit von der Cyclenzahl gezeigt. In Abbildung 4.27b sind die zur C/2 und 1C-Rate dazugehörigen COULOMB-Effizienzen veranschaulicht. Um die Übersichtlichkeit zu verbessern, werden die Effizienzen der restlichen Entladeraten nicht gezeigt, da die Kurven aller Entladeraten sehr nahe beieinander liegen. Nach dem ersten Cyclus der 1C-Rate beträgt die COULOMB-Effizienz lediglich 72 %, wobei sie nach dem vierten Cyclus bereits bei 97 % liegt. Danach ist der Anstieg der Kapazität deutlich flacher und die Effizienz nimmt zu. Insgesamt beträgt die COULOMB-Effizienz ab dem neunten Cyclus mindestens 99 % und steigt kontinuierlich an, bis sie einen stabilen Wert von 99.7 % nach dem 35. Cyclus erreicht. Gelegentliche Abfälle der Kapazität, wie bei der C/2-Rate zwischen dem 110. und dem 150. Cyclus, sind auf einzelne, fehlerhafte Zellen zurückzuführen und nicht auf das Material selbst. Dies könnte auf einen Verlust der Kontaktierung innerhalb der Zelle zurückgeführt werden, wenn beispielsweise eine Gasblase eingeschlossen ist und die Zelle bewegt wird. Da die Messzellen nicht in einem abgeschirmten Faraday-Käfig vermessen wurden, wäre ebenso eine Störung durch externe Ströme elektronischer Geräte denkbar.

Zusätzlich trat das Problem auf, dass bei variierender Dicke der Beschichtung die Kurve der 5C-Rate zwischen der C/2- und der 1C-Rate positioniert ist (siehe Abbildung 4.27a). Die dafür verwendete Elektrode stammte zwar aus der gleichen Charge wie die Elektroden der C/2-, 1C-, 2C- und 10C-Messungen, jedoch wies sie ein deutlich höheres Gewicht auf. Dies kann bei einer sauber ausgestanzten Elektrode nur durch eine höhere Schichtdicke erreicht werden, welche die  $\text{Li}^+$ -Diffusion und die Kapazität beeinträchtigt. Dieser Zusammenhang kann anhand der Gleichung 4.9 verdeutlicht werden. Sie besagt, dass der Diffusionskoeffizient  $D_{\text{Li}^+}$  proportional zum Kehrwert der geometrischen Fläche der Elektrode  $A^{-2}$  ist. Dies ist eine



**Abbildung 4.27:** (a) Entladekapazitäten von TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren bei unterschiedlichen Entladeraten, sowie (b) die zur C/2- und 1C-Rate dazugehörigen COULOMB-Effizienzen. Für jede Entladerate wurde eine andere Arbeitselektrode verwendet. (c) Entladekapazitäten von TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren bei Benutzung einer einzelnen Arbeitselektrode für die unterschiedlichen Entladeraten.

Vereinfachung, da hier die Beschichtungsdicke der Arbeitselektrode vernachlässigt wird. Die Diffusion der Li<sup>+</sup>-Ionen läuft in Wahrheit jedoch nicht nur zweidimensional entlang der Fläche, sondern dreidimensional ab. Um diesen kaum kontrollierbaren Effekt zu eliminieren, wurde eine einzelne Arbeitselektrode insgesamt 140-mal cyclisiert, wobei für je 20 Cyclen nacheinander mit einer C/2-, 1C-, 2C-, 5C-, 10C-, 20C- und 50C-Rate cyclisiert wurde. Eine analoge Vorgehensweise wurde ebenso bei den RANDES-ŠEVČIK-Messungen durchgeführt, da bei Verwendung jeweils einer neuen Elektrode pro Scanrate, keine lineare Abhängigkeit der Peakströme  $I_{p,A}$  von  $\sqrt{v}$  gefunden werden konnte. Das Resultat der GCPL-Messung an einer einzelnen Elektrode ist in Abbildung 4.27c zu sehen, wobei ein kontinuierlicher Abfall der Entladekapazität mit steigender C-Rate detektiert werden kann. Die Effizienz ist für die C/2-Rate am geringsten. Sie beträgt nach dem neunten Cyclus 99 % und nach dem

20. Cyclus 99.7 %. Die Abweichungen für die ersten Cyclen der C/2-Raten basieren wie bereits erwähnt auf irreversibel stattfindenden Reaktionen. Für die nachfolgenden Entladeraten liegt die COULOMB-Effizienz nahezu bei 100 %.

Anhand der Langzeitcyclisierungen wird deutlich, dass die TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren eine hohe Lebensdauer bei hohen Entladekapazitäten aufweisen. In der Tabelle 4.5 sind die Lade- und Entladekapazitäten für die untersuchten C-Raten nach dem ersten und dem 200. Cyclus zusammengefasst. Die 5C-Rate wird aus den oben genannten Gründen vernachlässigt.

**Tabelle 4.5:** Entlade- ( $Q_{\text{Entladen}}$ ) und Lade-Kapazitäten ( $Q_{\text{Laden}}$ ) der Anatas/TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren in  $\frac{\text{mAh}}{\text{g}}$  nach dem 1. und nach dem 200. Cyclus bei verschiedenen C-Raten.

Rate	$Q_{\text{Entladen}}$		$Q_{\text{Laden}}$	
	1	200	1	200
C/2	340	200	251	200
1C	302	184	218	184
2C	302	171	206	171
10C	237	153	175	154

Die Entladekapazität der gemischtphasigen TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren beträgt bei einer C/2-Rate nach 200 Cyclen  $200 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ . Bei einer 10C-Rate liegt sie bei  $153 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ . Ein direkter Abgleich mit der Literatur ist schwierig, da häufig bei unterschiedlichen C-Raten gemessen wird.

*Gao et al.* haben Anatas-Nanoröhren bei  $640 \frac{\text{mA}}{\text{g}}$  untersucht. Dies entspricht in etwa der 2C-Rate mit  $671 \frac{\text{mA}}{\text{g}}$  [1]. Sie geben eine Entladekapazität von  $224 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$  an, die deutlich unter dem hier vorgestellten Wert von  $302 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$  liegt. Weiterhin muss beachtet werden, dass Bulk-Anatas, im Gegensatz zu Bulk-TiO<sub>2</sub>-B mit  $240 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ , eine deutlich geringere Kapazität von etwa  $150 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$  aufweist [216]. Dies müsste analog auch für die nanostrukturierten Materialien gelten. Jedoch kann es in diesem Fall nicht der Grund für die geringe Kapazität sein, da bei der Betrachtung des von *Gao et al.* angegebenen Cyclovoltagramms die Nanoröhren nachweislich nicht nur aus Anatas, sondern ebenso aus TiO<sub>2</sub>-B bestehen, da das CV die charakteristischen Doppelpeaks aufweist. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Abweichungen auf die Herstellung der Arbeitselektroden zurückzuführen sind, da die Kapazität von der Qualität der Beschichtung und ihrer Dicke abhängt.

*Kim et al.* untersuchten Anatas-Nanoröhren. Anhand der XRD-Daten und den galvanostatischen Entladekurven wurde die Anwesenheit der TiO<sub>2</sub>-B-Phase von den Autoren jedoch ebenfalls nicht erkannt. Dies fällt besonders auf, da *Kim et al.* neben den Anatas/TiO<sub>2</sub>-B-Nanoröhren auch reine Anatas-Nanodrähte untersuchten. Die XRDs und Entladekurven der beiden Proben unterscheiden sich voneinander und

sind ein deutlicher Beweis, dafür, dass die Phasenzusammensetzung von Nanoröhren und Nanodrähten nicht dieselbe ist. Das XRD der Nanodrähte weist symmetrische, deutlich ausgeprägte Anatas-Reflexe auf, wobei der Untergrund nicht verrauscht ist und sehr flach verläuft. Sie bestehen nur aus Anatas. Dies bestätigen die galvanostatischen Entladekurven, die das für Anatas typische Plateau bei 1.8 V aufweisen. Wohingegen das XRD der Nanoröhren einen erhöhten Untergrund, einen unsymmetrischen (101)-Reflex und schlecht separierte (103)-, (004)-, (112)-, (105)- und (211)-Reflexe aufweist. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf die TiO<sub>2</sub>-B-Phase, die von den Autoren übersehen wurde. Die galvanostatischen Entladekurven der Nanoröhren zeigen ein kurzes Anatas-Plateau bei 1.8 V und einen langsamen, aber stetigen Abfall der Kapazität zwischen 1.8 V und ca. 1.3 V, der typisch für die TiO<sub>2</sub>-B-Phase ist. Die Entladekapazitäten der gemischtphasigen Anatas- und TiO<sub>2</sub>-B-Nanoröhren betragen bei Entladeraten von C/2, 1C und 10C nach dem ersten Cyclus 245<sup>1</sup>  $\frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ , 230<sup>1</sup>  $\frac{\text{mAh}}{\text{g}}$  und 180<sup>1</sup>  $\frac{\text{mAh}}{\text{g}}$  [2]. Auch diese Werte liegen deutlich unter den hier vorgestellten Werten von 340  $\frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ , 302  $\frac{\text{mAh}}{\text{g}}$  und 237  $\frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ . Neben dem Herstellungsprozess ist der Anteil der TiO<sub>2</sub>-B-Phase ein weiterer zu beachtende Faktor. Da diese eine höhere Kapazität aufweist, ist es sehr wahrscheinlich, dass ein größerer Anteil an TiO<sub>2</sub>-B an der Gesamtzusammensetzung der Probe wesentlich zur Erhöhung der Entladekapazität beiträgt.

*Armstrong et al.* untersuchten TiO<sub>2</sub>-B-Nanoröhren mit einer Rate von 10  $\frac{\text{mA}}{\text{g}}$ . Dabei lag die Entladekapazität nach dem ersten Cyclus bei 338  $\frac{\text{mAh}}{\text{g}}$  und die Ladekapazität bei 240  $\frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ . Dies entspricht einem Verlust der Kapazität von 29 % [11]. In der Tabelle von Abbildung 4.27a ist die C/2-Rate diejenige die den niedrigsten Wert von 168  $\frac{\text{mA}}{\text{g}}$  einnimmt. Betrachtet man nun die Lade- und Entladekapazität nach dem ersten Cyclus, so kann ein Effizienz-Verlust von etwa 26 % festgestellt werden. Dies liegt etwa in der Größenordnung der von *Armstrong et al.* angegebenen Werte. *Armstrong et al.* untersuchten TiO<sub>2</sub>-B-Nanoröhren ebenfalls bei variierenden Entladeraten, unter anderem bei 100  $\frac{\text{mA}}{\text{g}}$  und 200  $\frac{\text{mA}}{\text{g}}$ . Bei 100  $\frac{\text{mA}}{\text{g}}$  beträgt die Entladekapazität nach dem 1. Cyclus ca. 280  $\frac{\text{mAh}}{\text{g}}$  und bei 200  $\frac{\text{mA}}{\text{g}}$  liegt sie bei etwa 175  $\frac{\text{mAh}}{\text{g}}$  [11]. Dies ist vergleichbar mit der C/2-Entladerate der TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren in dieser Arbeit, die umgerechnet einen Wert von 168  $\frac{\text{mA}}{\text{g}}$  einnimmt. Die dazugehörige Entladekapazität beträgt nach dem 1. Cyclus 340  $\frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ , und liegt deutlich über den Werten von *Armstrong et al.* Nach dem 50. Cyclus beträgt die Entladekapazität der TiO<sub>2</sub>-B-Nanoröhren von *Armstrong et al.* 210  $\frac{\text{mAh}}{\text{g}}$  bzw. 220  $\frac{\text{mAh}}{\text{g}}$  für die beiden untersuchten Entladeraten. Für den Fall der gemischtphasigen TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren dieser Arbeit liegt die Entladekapazität der C/2-Rate nach dem 50. Cyclus bei 218  $\frac{\text{mAh}}{\text{g}}$  und deckt sich somit recht gut mit denjenigen von *Armstrong et al.*

<sup>1</sup>Die Kapazitätswerte wurden aus den Entladekurven (Abbildung 8 der Literatur [2]) geschätzt.

Die galvanostatischen Langzeitcyclisierungen haben eine hohe Cyclenstabilität der hier synthetisierten TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren bewiesen, wobei die Coulomb-Effizienzen abhängig von der Entladerate nach wenigen Cyclen bei über 99 % liegen. Nach 200 Cyclen wurden hohe Entladekapazitäten erreicht, die deutlich über den Kapazitäten von gemischtphasigen TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren in der Literatur [1, 2] liegen. Die Ursachen dafür können vielfältig sein. Unter anderem ist ein wesentlicher Faktor eine homogene und gleichbleibende Beschichtungsdicke der Elektrode. Außerdem ist das Verhältnis der Phasen Anatas und TiO<sub>2</sub>-B von entscheidender Bedeutung, da ein höherer Anteil an TiO<sub>2</sub>-B die Kapazität deutlich erhöht. Um eine fundierte Aussage über eine Erhöhung der Kapazität mit erhöhtem TiO<sub>2</sub>-B-Anteil machen zu können, muss die Phasenzusammensetzung der TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren quantifiziert werden. Mit den bisherigen zur Verfügung stehenden Analysemethoden wie Röntgendiffraktometrie und Raman-Spektroskopie konnte die quantitative Phasenzusammensetzung nicht bestimmt werden. Es gibt jedoch Hinweise auf die tendenzielle Phasenzusammensetzung. Sowohl die geringeren Intensitäten der Reflexe im XRD als auch diejenigen der Peaks im Raman-Spektrum weisen darauf hin, dass der Anteil der TiO<sub>2</sub>-B-Phase in den Nanoröhren geringer ist als der Anteil der Anatas-Phase.

Anhand der elektrochemischen Li-Insertion ist es möglich die einzelnen TiO<sub>2</sub>-Phasen zu identifizieren. *Fattakhova-Rohlfing et al.* ist eine Quantifizierung von Anatas in einem Gemisch aus verschiedenen TiO<sub>2</sub>-Phasen gelungen [35]. Für den Fall der in dieser Arbeit synthetisierten TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren, können lediglich die Kapazitätsanteile von Anatas und TiO<sub>2</sub>-B aus den Cyclovoltogrammen berechnet werden. Dies entspricht nicht der tatsächlichen Phasenzusammensetzung, da das TiO<sub>2</sub>-B gegenüber dem Anatas bei der Li-Insertion wahrscheinlich favorisiert wird. Es wird vermutet, dass sich im Cyclovoltogramm der TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren (Abbildung 4.20b) unter dem Insertionspeak  $E_{\text{red,A}}$  von Anatas der C-Peak von TiO<sub>2</sub>-B befindet. Dass sich diese Peaks der beiden Phasen überlagern, beweist, dass die Li-Insertionsreaktionen in Anatas und TiO<sub>2</sub>-B in Konkurrenz zueinander stehen.

Um eindeutig nachzuweisen, in welche Phase die Li-Insertion bevorzugt stattfindet, ist es notwendig, reine Anatas- bzw. reine TiO<sub>2</sub>-B-Nanoröhren zu synthetisieren und die resultierenden Cyclovoltogramme mit demjenigen der Mischphase zu vergleichen. Da dies in der vorliegenden Arbeit nicht gelang, kann die Hypothese, dass die Li-Insertion in die TiO<sub>2</sub>-B-Phase bevorzugt wird, gegenwärtig nicht eindeutig bewiesen werden.

## 4.5 TiO<sub>2</sub>-B-Nanoröhren

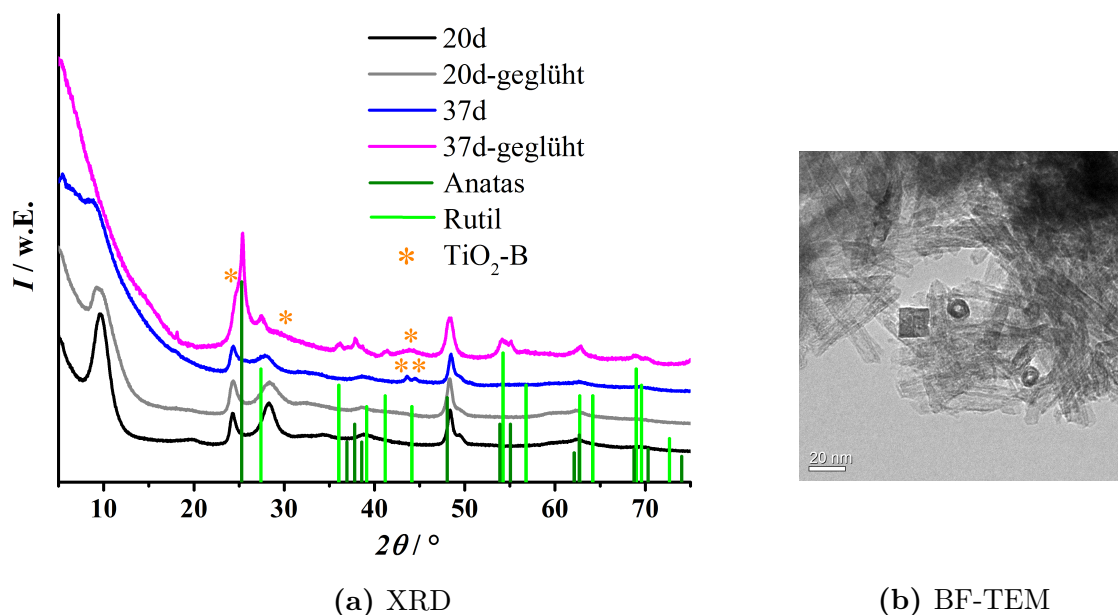
Die TiO<sub>2</sub>-B-Phase wird als TiO<sub>2</sub>-Phase mit der größten Li-Insertionskapazität propagiert [11, 22, 121, 216]. Aus diesem Grund wurde der Versuch unternommen, durch Variation der Bedingungen des Ionenaustausches den Anteil dieser Phase in den Nanoröhren zu erhöhen bzw. reinphasige TiO<sub>2</sub>-B-Nanoröhren herzustellen. *Armstrong et al.* gelang es reine TiO<sub>2</sub>-B-Nanoröhren mit Hilfe einer sehr schwach konzentrierten HCl-Lösung darzustellen [11]. Aus diesem Grund wurde der pH-Wert der HCl-Lösung auf zunächst 4.4 eingestellt. Bei einer Probe wurde der Ionenaustausch über einen Zeitraum von 20 Tagen durchgeführt bis der pH-Wert der Dispersion einen Wert von 6 erreicht hat. Ein Teil dieser Probe wurde unter Ar-Atmosphäre gegläht. Der andere Teil wurde für weitere 17 Tage mit einer höher konzentrierten HCl-Lösung (pH 2.3) gewaschen und anschließend ebenfalls gegläht. Dieser Teil der Probe wurde demnach insgesamt für 37 Tage gewaschen. Im weiteren Verlauf werden diese beiden Proben als 20d- und 37d-Proben bezeichnet.

### 4.5.1 Kristallstruktur und Morphologie

Im Folgenden werden die oben beschriebenen Proben mit der Röntgendiffraktometrie und Transmissionselektronenmikroskopie charakterisiert. In Abbildung 4.28a sind die Diffraktogramme der 20d- und 37d-Proben direkt nach dem Ionenaustausch, also in der Titanat-Form, und nach dem Glühen in der TiO<sub>2</sub>-Form, zu sehen.

Im Diffraktogramm der 20d-Probe (schwarz) ist ein stark ausgeprägter Reflex bei  $2\theta = 9.74^\circ$  zu erkennen. Nach dem Glühen der Probe findet keine Phasenumwandlung statt, da das dazugehörige Röntgendiffraktogramm (grau) unverändert bleibt. Dieser Befund beweist, dass noch große Mengen von Na<sup>+</sup>-Ionen in der Probe vorhanden sind, die die Titanat-Phase stabilisieren.

Im Vergleich zur 20d-Probe fällt bei der 37d-Probe (blau) auf, dass der erste Reflex bei  $2\theta = 9^\circ$  liegt und somit deutlich zu kleineren Winkeln verschoben ist. Dies ist neben dem  $27.8^\circ$ -Reflex, welcher ebenfalls zu kleineren Winkeln verschoben ist, ein deutlicher Hinweis darauf, dass die H-Titanat-Form vorliegt (Vergleiche Kapitel 4.2). Außerdem sind neben den Reflexen der Titanat-Nanoröhren zwei weitere Reflexe bei  $2\theta = 43.6^\circ$  und  $44.5^\circ$  zu erkennen und werden als Vorstufe der TiO<sub>2</sub>-B-Phase interpretiert. Nach dem Glühen der Probe findet eine Phasenumwandlung statt, jedoch sind die Hauptbestandteile Anatas und Rutil wie anhand der Vergleichsreflexe in Abbildung 4.28a zu sehen ist. Der Anteil der TiO<sub>2</sub>-B-Phase ist in einem sehr geringen Maße erhöht, da der  $25.4^\circ$ -Reflex eine deutlich ausgeprägte Schulter aufweist, die dem TiO<sub>2</sub>-B zugeordnet werden kann. Des Weiteren sieht man bei  $29.3^\circ$  und  $44^\circ$  einen erhöhten Untergrund. Der  $44^\circ$ -Reflex ist insgesamt jedoch weniger ausgeprägt



**Abbildung 4.28:** Ausbildung unterschiedlicher  $\text{TiO}_2$ -Phasen in Abhängigkeit des pH-Werts und der Dauer des Ionenaustausches. **(a)** XRDs einer Probe, die zunächst 20 Tage (d) bei pH 4.4 und anschließend 17 Tage (insgesamt 37 d) bei pH 2.3 mit HCl gewaschen wurde. **(b)** BF-TEM-Bild einer Probe, die 16 d bei pH 0 gewaschen wurde und Rutil-Nanopartikel als Verunreinigung enthält.

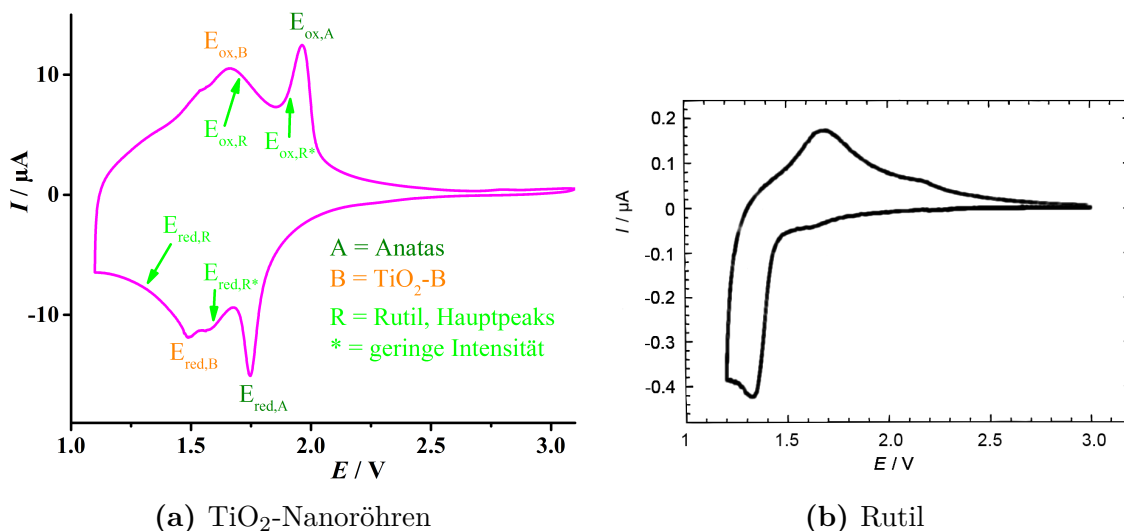
als die zwei mit \* gekennzeichneten Reflexe in der ungeglühten 37d-Probe (blau). Schlussendlich bedeutet dieses Resultat, dass ein zeitintensiver Ionen- und Waschprozess die Rutil-Bildung begünstigt und nicht zu reinen  $\text{TiO}_2$ -B-Nanoröhren führt. Die Rutil-Verunreinigung kann sogar bei intensiv gewaschenen und nicht geglühten Titanat-Nanoröhren beobachtet werden. Während des Waschprozesses bilden sich Rutil-Nanopartikel aus, die mühelos mittels Röntgendiffraktometrie detektiert werden können. Dies liegt daran, dass diese einen recht großen Durchmesser von ca. 20 nm aufweisen. In der Hellfeld-TEM-Abbildung 4.28b ist eine ionenausgetauschte, noch nicht geglühte Probe zu sehen. Die darin befindlichen Rutil-Nanopartikel weisen eine rechteckige Form auf und sind neben den Nanoröhren leicht zu erkennen. Diese Probe wurde 16 Tage mit einer 0.1 M HCl (pH 0) gewaschen. Das Ziel dieser Synthese war es durch intensiven Ionenaustausch bei niedrigem pH-Wert reine Anatas-Nanoröhren herzustellen. Auf Grund der höheren Konzentration der Säure im Vergleich zu derjenigen bei den 20d- und 37d-Proben, fand die Ausbildung der Rutil-Nanopartikel zu einem frühen Zeitpunkt und nicht erst durch das Glühen statt. Dies deckt sich mit den Beobachtungen von *Bavykin et al.*, die die Cyclenstabilität von Titanat-Nanoröhren in 0.1 M wässrigen Lösungen von NaOH, HCl,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und destilliertem Wasser untersuchten [208]. Dabei wurden die H-Titanat-



Nanoröhren in den jeweiligen Lösungen ohne Röhren bei Raumtemperatur gealtert. Es wurde nachgewiesen, dass die H-Titanat-Nanoröhren in basischem und neutralem Medium stabil sind. In HCl und HNO<sub>3</sub> werden sie innerhalb von zwei Monaten teilweise und in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vollständig in kompakte Rutil-Nanopartikel umgewandelt. Dabei hängt die Stabilität im Wesentlichen von der Löslichkeit der Titanate in der entsprechenden Säure ab, wobei sie in der Reihe H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > HNO<sub>3</sub> ≈ HCl abnimmt. [208]

### 4.5.2 Cyclovoltammetrie

Im bisherigen Verlauf dieser Forschungsarbeit hat sich die Cyclovoltammetrie als sehr wertvolle Methode zur Detektion von Anatas und TiO<sub>2</sub>-B erwiesen. Umso erstaunlicher ist, dass sich die Rutil-Verunreinigung, die relativ leicht mittels Röntgendiffraktometrie nachweisen lässt, mit der Cyclovoltammetrie nicht detektieren lässt. Das Cyclovoltogramm der geglühten 37d-Probe ist in Abbildung 4.29a dargestellt. Es können nur Peaks der Anatas- und der TiO<sub>2</sub>-B-Phase gefunden werden. Die Lage der Rutil-Peaks aus der Literatur [23] sind mit Pfeilen markiert, dabei weist Rutil ebenso wie TiO<sub>2</sub>-B Doppelpeaks auf, wobei diese in ihrer Intensität unterschiedlich ausfallen. In Abbildung 4.29b ist vergleichend dazu das CV einer reinen Rutil-Probe von *Kavan et al.* zu sehen [23].



**Abbildung 4.29:** (a) CV der Probe 37d-geglüht mit den Peaks der Anatas- ( $E_{\text{red,A}}$  und  $E_{\text{ox,A}}$ ) und der TiO<sub>2</sub>-B-Phase ( $E_{\text{red,B}}$  und  $E_{\text{ox,B}}$ ). Die grünen Pfeile zeigen die theoretische Lage der Rutil-Peaks aus der Literatur [23] an. (b) Vergleichend dazu ist das Cyclovoltogramm von reinem Rutil zu sehen. Verändert nach *Kavan et al.* [23].

Es ist möglich, Spuren von Rutil neben Anatas als Hauptphase mittels der Cyclovoltammetrie nachzuweisen, wie *Kavan et al.* gezeigt haben [34]. Dabei erschien selbst bei einem sehr geringen Rutil-Anteil, welcher im XRD nicht nachweisbar war, ein Rutil-Peak bei  $E_{\text{red,R}} = 1.39$  V. Dieser Peak gehört zu den beiden intensiveren Rutil-Peaks, wobei der dazugehörige Oxidationspeak  $E_{\text{ox,R}} = 1.7$  V nicht im CV von *Kavan et al.* detektierbar war [34]. Dies ist auf die geringe Reversibilität der Li-Insertion in Rutil zurückführbar.

Im Fall der  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren ist es möglich, dass die Li-Insertion in die  $\text{TiO}_2$ -B-Phase stark bevorzugt wird, so dass kein  $\text{Li}^+$  ins Rutil interkaliert wird. Eine weitere Möglichkeit ist, dass auf Grund der Bevorzugung der  $\text{TiO}_2$ -B-Phase nur sehr geringe  $\text{Li}^+$ -Mengen in das Rutil interkaliert werden, so dass die daraus resultierenden schwachen Peaks von denjenigen der anderen beiden Phasen überlagert werden. Insgesamt führen beide Möglichkeiten dazu, dass im CV der geprüften 37d-Probe keine Rutil-Peaks zu sehen sind.

Zusammenfassend ist die hydrothermale Synthese von reinphasigen  $\text{TiO}_2$ -B-Nanoröhren sehr schwierig, da die Kontrolle des Ionenaustausches nach der Hydrothermalsynthese sehr aufwendig ist. Dabei darf der pH-Wert der HCl-Lösung nicht zu niedrig sein, da sonst die  $\text{TiO}_2$ -B-Bildung unterdrückt wird. Bei einem zu hohen pH-Wert jedoch, dauert der Ionenaustausch deutlich länger, was die Rutil-Bildung begünstigt. Es ist außerdem noch unklar, ob außer dem pH-Wert der HCl-Lösung und der Dauer des Ionenaustausches weitere Reaktionsparameter wie die Temperatur der Hydrothermalsynthese und die Größe der Precursorpartikel die Phasenzusammensetzung beeinflussen. Diese einflussnehmenden Reaktionsparameter müssen in einer weiterführenden Arbeit untersucht werden. Insgesamt ist es im Rahmen dieser Arbeit nicht gelungen, phasenreine  $\text{TiO}_2$ -B-Nanoröhren zu synthetisieren.

## 4.6 $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ -Nanoröhren

Zur Untersuchung struktureller Veränderungen, die aus der elektrochemischen Li-Interkalation ins  $\text{TiO}_2$ -Wirtsgitter der Nanoröhren resultieren, werden Probenmengen von ca. 200 mg – 300 mg benötigt. Dies ermöglicht die Aufnahme gut aufgelöster Röntgendiffraktogramme lithierter Proben unter Ar-Atmosphäre.

Die optische Bandlücke der  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren wird mit der UV-vis-Spektroskopie gemessen, wobei die elektrische Leitfähigkeit unter anderem von der Größe der Bandlücke abhängt.

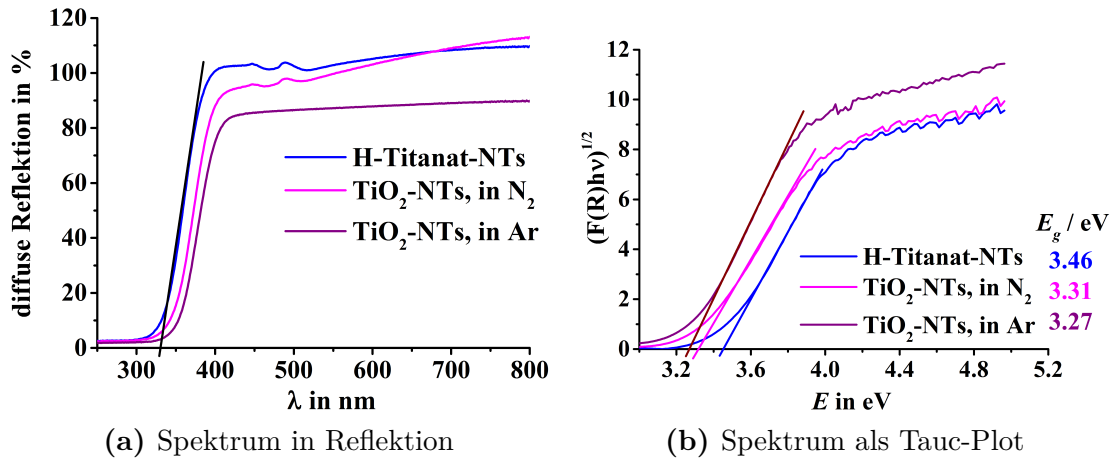
Weiterhin wird in diesem Kapitel auf die Druckstabilität der  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren eingegangen, sowie auf die quantitative Bestimmung des  $\text{Li}^+$ -Gehaltes in den lithiierten Nanoröhren mittels LA-ICP-MS und ICP-OES. Die Elektronenenergieverlust-Spektroskopie kann an den  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ -Nanoröhren nur eingeschränkt durchgeführt werden, da die einzelnen Nanoröhren sehr empfindlich gegenüber dem hochenergetischen Elektronenstrahl des Elektronenmikroskops sind.

### 4.6.1 UV-vis-Spektroskopie und Druckstabilität

Wie bereits in Kapitel 2.1 erwähnt, ist Anatas ein indirekter Halbleiter mit einer Bandlücke von 3.23 eV. Auch die Bandlücke von  $\text{TiO}_2$ -B beträgt 3.2 eV, jedoch wurde von *Thomas et al.* berichtet, dass bei  $\text{TiO}_2$ -B-Nanodrähten die Bandlücke eine Rotverschiebung erfährt und einen Wert von  $E_g = 3.04$  eV aufweist [224]. Dies ist ungewöhnlich, da sich die Bandlücke bei Nanopartikeln im Normalfall vergrößert [70, 71]. *Thomas et al.* erklären die Rotverschiebung mit einer starken Ladungstrennung von Elektronen-Loch-Paaren auf der Oberfläche [224, 225], was verdeutlicht, dass die Bandlücke durch vielfältige Faktoren beeinflusst wird. Um die Auswirkungen auf die Größe der Bandlücke der Nanoröhren zu untersuchen, die aus der Mischphase und dem Vorliegen von Nanopartikeln resultieren, werden UV-vis-Spektren aufgenommen. Dies ermöglicht eine Vorhersage, ob die Leitfähigkeit der reinen  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren ausreichend hoch ist, um bei der Lithiierung auf das Leitfähigkeitsadditiv verzichten zu können.

Die in Reflektion gemessenen UV-vis-Spektren der H-Titanat- und  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren, die in Ar und  $\text{N}_2$  geblüht wurden, sind in Abbildung 4.30a zu sehen. Die dazugehörige Auftragung als Tauc-Plot, aus der die Größe der Bandlücke interpoliert wird, ist in Abbildung 4.30b dargestellt. Das UV-vis-Spektrum der H-Titanat-Nanoröhren wird zu Vergleichszwecken gezeigt, um die Änderung der Bandlücke, die durch die Phasenumwandlung beim Glühen initiiert wird, aufzuzeigen.

Die Bandkante der H-Titanat-Nanoröhren liegt bei etwa  $\lambda = 330$  nm, was einer Bandlücke von  $E_g = 3.46$  eV entspricht. Beim Glühen der Proben verschiebt sich



**Abbildung 4.30:** UV-vis-Spektren der H-Titanat- und TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren in Reflektion und als Tauc-Plot zur Bestimmung der optischen Bandlücke  $E_g$ .

die Absorptionskante auf Grund der Phasenumwandlung zu Anatas und TiO<sub>2</sub>-B zu größeren Wellenlängen und somit zu kleineren Energien von  $E_g$ . Dabei hängt es überraschenderweise vom Medium ab, in dem die Proben gegläht werden. In Stickstoff geglähte Proben haben eine Bandlücke von 3.31 eV und der Wert für in Argon behandelte Proben liegt noch tiefer bei 3.27 eV. Anhand der Energieelektronenverlustspektroskopie (EELS) kann nachgewiesen werden, dass in N<sub>2</sub> geglähte Proben auch Stickstoff enthalten (s. Abbildung 4.24). Es handelt sich jedoch nicht um eine Dotierung von TiO<sub>2</sub> mit Stickstoff, da TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>-Verbindungen gelblich erscheinen und Licht mit Wellenlängen von  $\lambda = 400 \text{ nm} - 500 \text{ nm}$  absorbieren [220, 221]. Da eine solche Verschiebung der Bandkante im Fall der vorliegenden Nanoröhren nicht beobachtet wird, muss der Stickstoff anderweitig in den Proben vorliegen.

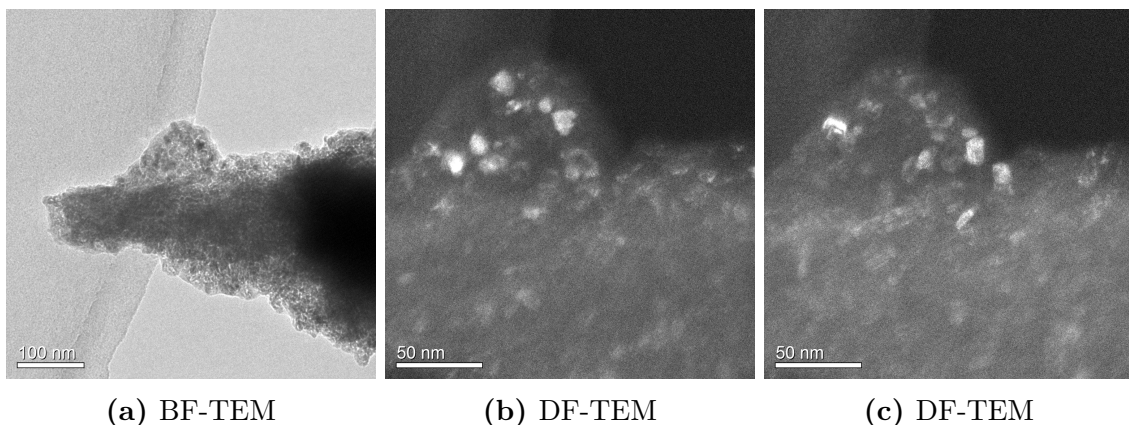
Die TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren können mit dieser Bandlückenenergie als Halbleiter charakterisiert werden, da der Wert unter 4 eV liegt. Im Vergleich zum Anatas und TiO<sub>2</sub>-B ist ihre Bandlücke nur geringfügig um 0.04 eV bis 0.11 eV vergrößert. Diese geringe Änderung der Bandlücke kann nicht dem Größenquantisierungseffekt zugeordnet werden, da die Nanoröhren in nur einer Dimension Nano-Abmessungen aufweisen. Ihre Wanddicken betragen in etwa 2 nm, wobei der Größenquantisierungseffekt erst bei Partikelgrößen unter 2 nm eine Blauverschiebung der Bandlücke um ca. 130 meV verursacht [68]. Die Leitfähigkeit der TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren ist durch die geringe Vergrößerung der Bandlücke im Vergleich zu Anatas kaum verändert.

TiO<sub>2</sub> neigt dazu Sauerstoff-Fehlstellen auszubilden. Mit der Kröger-Vink-Nomenklatur lässt sich folgender Prozess darstellen [10]:



Dies bedeutet, dass  $\text{O}^{2-}$ -Ionen zwei Elektronen mit jeweils einer negativen Ladung  $e^-$  an das Wirtsgitter abgeben, die in das Leitungsband des Titandioxids injiziert werden. Es wird Sauerstoff aus dem Gitter entfernt, so dass eine Vakanz  $V$  mit einer zweifachen positiven Ladung  $2+$  auf der Gitterposition des Sauerstoffs zurückbleibt. Dies hat zur Folge, dass sich im Wirtsgitter nicht nur  $\text{Ti}^{4+}$ -, sondern auch  $\text{Ti}^{3+}$ -Ionen befinden, was auch als n-Dotierung bezeichnet wird [10]. Dies bedeutet, dass sich eine geringe Anzahl an Elektronen im Leitungsband befinden. Die kritische Phase ist daher die Anfangszeit der Lithiierung, in der die Leitfähigkeit des  $\text{TiO}_2$  noch relativ gering ist. Dies hat zur Folge, dass die Lithiierung von reinen  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren ohne Zusatz eines Leitfähigkeitsadditivs mit einer sehr langsamen Geschwindigkeit (C/50-Rate) durchgeführt werden muss. Mit fortschreitender Lithiierung befinden sich immer mehr Elektronen im Leitungsband, wodurch die Leitfähigkeit zunimmt und höhere  $\text{Li}^+$ -Gehalte erreicht werden können.

Der Versuch, Presslinge des Probenmaterials herzustellen, um den Zusatz von Binder und Kohlenstoffnanopartikeln zu vermeiden und größere Probenmengen von  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ -Nanoröhren zu erhalten, scheiterte. Die Ursache liegt darin, dass das Material nicht druckstabil ist. In Abbildung 4.31 sind TEM-Bilder der Proben im Hellfeld- und Dunkelfeld-Modus zu sehen, nachdem diese bei einem Druck von 5 MPa 20 Minuten lang gepresst wurden. Es wird deutlich, dass durch den ausgeübten Druck die röhrenförmige Morphologie verloren gegangen ist. Besonders deutlich ist dieser Sachverhalt im Dunkelfeld-Modus, da die kristallinen Partikel mit einem hellen Kontrast keine elongierten Formen aufweisen.



**Abbildung 4.31:** Zerstörung der Nanoröhren durch Druck.

### 4.6.2 Quantitative Li<sup>+</sup>-Bestimmung

Im Folgenden werden die analytischen Ergebnisse von lithiierten Nanoröhren mit der Zusammensetzung Li<sub>x</sub>TiO<sub>2</sub> präsentiert. Diese wurden unter Verwendung von Pouch-Zellen für den Lithiierungsprozess gewonnen.

Die Li<sup>+</sup>-Gehalte können aus dem Antwortsignal der galvanostatischen Messungen berechnet werden. Es werden jedoch auch weiterführende analytische Methoden wie die ICP-OES und die LA-ICP-MS verwendet, um die Li<sup>+</sup>-Gehalte direkt in den lithiierten Arbeitselektroden zu ermitteln. In Tabelle 4.6 sind die Ergebnisse, die mittels LA-ICP-MS bestimmt wurden, dargestellt. Vergleichend dazu wurde der Li<sup>+</sup>-Gehalt der Arbeitselektrode AE25 mit der ICP-OES gemessen. Die Ergebnisse der Messungen (Li<sup>+</sup>(gesamt)) sind in der ersten Spalte zu sehen. Diese Werte entsprechen den Li<sup>+</sup>-Gehalten die in der jeweiligen Arbeitselektrode insgesamt gemessen wurden. Zusätzlich zum Li<sup>+</sup> wurde der Phosphor-Gehalt bestimmt und auf PF<sub>6</sub><sup>-</sup> umgerechnet. Dies basiert auf der Annahme, dass sich Reste des Leitfähigkeitssalzes LiPF<sub>6</sub> in den Poren der Elektrodenbeschichtung befinden. Die Elektroden wurden zwar mit Propylen- und Dimethylcarbonat gespült, da die Beschichtung jedoch nicht von der Cu-Folie abgekratzt wurde, reichte diese oberflächliche Spülung nicht aus, um das LiPF<sub>6</sub> über die gesamte Beschichtungsdicke hinweg zu entfernen. Bei der Aufarbeitung für die ICP-OES-Messungen wurde die Beschichtung von der Cu-Folie gelöst und das blaue Pulver mehrmals ca. 30 Sekunden in Dimethylcarbonat durch Schwenken gerührt. Auf Grund des gründlicheren Spülens wird angenommen, dass der gemessene Li<sup>+</sup>-Gehalt dem interkalierten Li<sup>+</sup>-Gehalt entspricht.

**Tabelle 4.6:** Die Li<sup>+</sup>-Gehalte in verschiedenen AE der Pouch-Zellen wurden mittels LA-ICP-MS und ICP-OES bestimmt. Aus dem Gesamtgehalt wurde die interkalierte Stoffmenge  $n_{\text{Li}^+(\text{interkaliert})}$  berechnet und die daraus resultierende stöchiometrische Zusammensetzung der Proben mit  $x = \text{Li}^+$  bestimmt.

	Li <sup>+</sup> (gesamt) in % w/w	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> in % w/w	TiO <sub>2</sub> in % w/w	$n_{\text{Li}^+(\text{interkaliert})}$ in mol	Stöchiometrie Li <sub>x</sub> TiO <sub>2</sub>
AE20	13.08	5.72	81.21	1.84	Li <sub>1.81</sub> TiO <sub>2</sub>
AE22	22.04	4.97	72.99	3.14	Li <sub>3.44</sub> TiO <sub>2</sub>
AE25	21.40	15.46	63.14	2.98	Li <sub>3.77</sub> TiO <sub>2</sub>
AE25 <sup>1</sup>	6.9	-	93.1	0.99	Li <sub>0.85</sub> TiO <sub>2</sub>

<sup>1</sup> gemessen mit ICP-OES

Nachfolgend ist die Berechnung der stöchiometrischen Zusammensetzung für das Beispiel AE20 von Tabelle 4.6 aufgeführt.

Werte aus MS-Messung:

$$\text{Li}^+(\text{gesamt}) = 13.08 \text{ \% w/w} \quad (4.14)$$

$$\text{PF}_6^- = 5.72 \text{ \% w/w} \quad (4.15)$$

$$\text{TiO}_2 = 81.21 \text{ \% w/w} \quad (4.16)$$

Berechnung bezogen auf 100 g Probe:

$$m_{\text{Li}^+(\text{gesamt})} = 13.08 \text{ g} \quad (4.17)$$

$$\text{mit } n = \frac{m}{M} \text{ gilt:} \quad (4.18)$$

$$n_{\text{Li}^+(\text{gesamt})} = \frac{13.08 \text{ g}}{6.941 \text{ g/mol}} = 1.884 \text{ mol} \quad (4.19)$$

$$n_{\text{PF}_6^-} = \frac{5.72 \text{ g}}{144.962 \text{ g/mol}} = 0.0395 \text{ mol} \quad (4.20)$$

$$n_{\text{TiO}_2} = \frac{81.21 \text{ g}}{79.88 \text{ g/mol}} = 1.017 \text{ mol} \quad (4.21)$$

$$n_{\text{Li}^+(\text{interkaliert})} = n_{\text{Li}^+(\text{gesamt})} - n_{\text{PF}_6^-} \quad (4.22)$$

$$= (1.884 - 0.0395) \text{ mol} = 1.845 \text{ mol} \quad (4.23)$$

$$x = \frac{n_{\text{Li}^+(\text{interkaliert})}}{n_{\text{TiO}_2}} = \frac{1.845 \text{ mol}}{1.017 \text{ mol}} = 1.81 \quad (4.24)$$

Bei der Betrachtung der resultierenden Stöchiometrien in der letzten Spalte der Tabelle 4.6 fällt auf, dass die Li<sup>+</sup>-Gehalte der LA-ICP-MS-Messungen deutlich über den erwarteten Werten von  $x \leq 1$  liegen. Dies liegt an dem großen Messfehler der Methode, der bei dieser Art der Durchführung bei etwa 20 % liegt. Die Ungenauigkeiten resultieren daraus, dass keines der hier gemessenen Elemente (Li, P, Ti) durch eine weitere Messmethode quantifiziert wurde. Aus diesem Grund erfolgt die Berechnung der Massenanteile durch das Aufsummieren aller Bestandteile auf 100 % w/w. Ist zum Beispiel der Gehalt an Titan genau bekannt, so ist er keine Variable mehr. Bei der hier durchgeführten Berechnungen werden die Elemente Ti, Li und P in ppm gemessen und in Gewichtsprozent umgerechnet. Die Genauigkeit der Berechnung bzw. ihr Fehler hängt im wesentlichen von den Annahmen ab. So müssen die angenommenen Stöchiometrien, TiO<sub>2</sub> und LiPF<sub>6</sub>, exakt zutreffen. Jedoch kann mit Sicherheit davon ausgegangen werden, dass dies nicht den Tatsachen entspricht, da sich vor allem LiPF<sub>6</sub> während der Cyclisierungen auf Grund der SEI-Bildung in andere Verbindungen wie LiF, Li<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und schwerlösliche Li-Alkylcarbonate umwandelt. Weiterhin wird die Tatsache vernachlässigt, dass TiO<sub>2</sub> wie bereits erwähnt, zur Ausbildung von Sauerstofffehlstellen neigt, so dass auch diese Stöchiometrie nicht exakt

zutritt.

Die Vermutung, dass Reste des Elektrolyten in den Beschichtungen verblieben sind, konnten mit der Detektion des Phosphors nachgewiesen werden. Eine weitere Ursache für die hohen  $\text{Li}^+$ -Gehalte in den Proben ist die Tatsache, dass nur an der Oberfläche der Arbeitselektrode gemessen wurde. Dabei wurde die insgesamt  $100\ \mu\text{m}$  –  $150\ \mu\text{m}$  dicke Beschichtung der Elektrode nur wenige  $\mu\text{m}$  tief mit dem Laser ablatiert. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich dort  $\text{Li}^+$ -haltige Zersetzungsprodukte des Elektrolyten befinden, die durch das Spülen der Elektrode mit PC und DMC nicht entfernt wurden und zum  $\text{Li}^+$ -Gesamtgehalt beitragen. Auch der Vergleich der ICP-OES- und ICP-MS-Resultate für die Probe AE25 bestätigt diesen Verdacht. Denn die Probe für die ICP-OES-Messung wurde deutlich intensiver gespült, um das noch anhaftende  $\text{LiPF}_6$  zu entfernen. Im nachfolgenden Extraktionsprozess mit wässriger  $\text{HNO}_3$  wurden die interkalierten  $\text{Li}^+$ -Ionen aus dem Feststoff heraus gelöst. Der deutlich geringere  $\text{Li}^+$ -Gehalt zeigt auf, dass die Entfernung von  $\text{LiPF}_6$ -Resten deutlich effektiver war. Es ist zwar nicht auszuschließen, dass ebenso ein Teil der Zersetzungsprodukte extrahiert wurde, jedoch ist deren Löslichkeit in Wasser relativ gering, wobei sie in 2%iger  $\text{HNO}_3$  wahrscheinlich höher ist. In Wasser beträgt die Löslichkeit für  $\text{LiF}$  lediglich  $1.3\ \frac{\text{g}}{\text{L}}$  und für  $\text{Li}_2\text{CO}_3$   $13\ \frac{\text{g}}{\text{L}}$  [226].  $\text{Li}_2\text{O}$  zerfällt in Wasser zu  $\text{LiOH}$  [36]. Insgesamt gesehen müsste für eine bessere Vergleichbarkeit der  $\text{Li}^+$ -Gehalte, der Phosphor-Gehalt mit der ICP-OES bestimmt werden, um auszuschließen, dass sich  $\text{LiPF}_6$ -Reste in der Probe befinden.

Das Fazit ist, dass die nachträgliche quantitative  $\text{Li}^+$ -Bestimmung in elektrochemisch interkalierten Proben sehr komplex ist und noch optimiert werden muss. Es wäre sinnvoll mit der LA-ICP-MS ein Tiefenprofil zu erstellen, um zu untersuchen, ob sich in den oberflächennahen Schichten mehr  $\text{Li}^+$ -Ionen nachweisen lassen. Dies wäre ein Hinweis darauf, dass sich dort Zersetzungsprodukte des Elektrolyten befinden. Außerdem müssten die Elektroden nach dem Ausbau aus den elektrochemischen Zellen deutlich länger gespült werden, um  $\text{LiPF}_6$ -Reste effektiver zu entfernen.

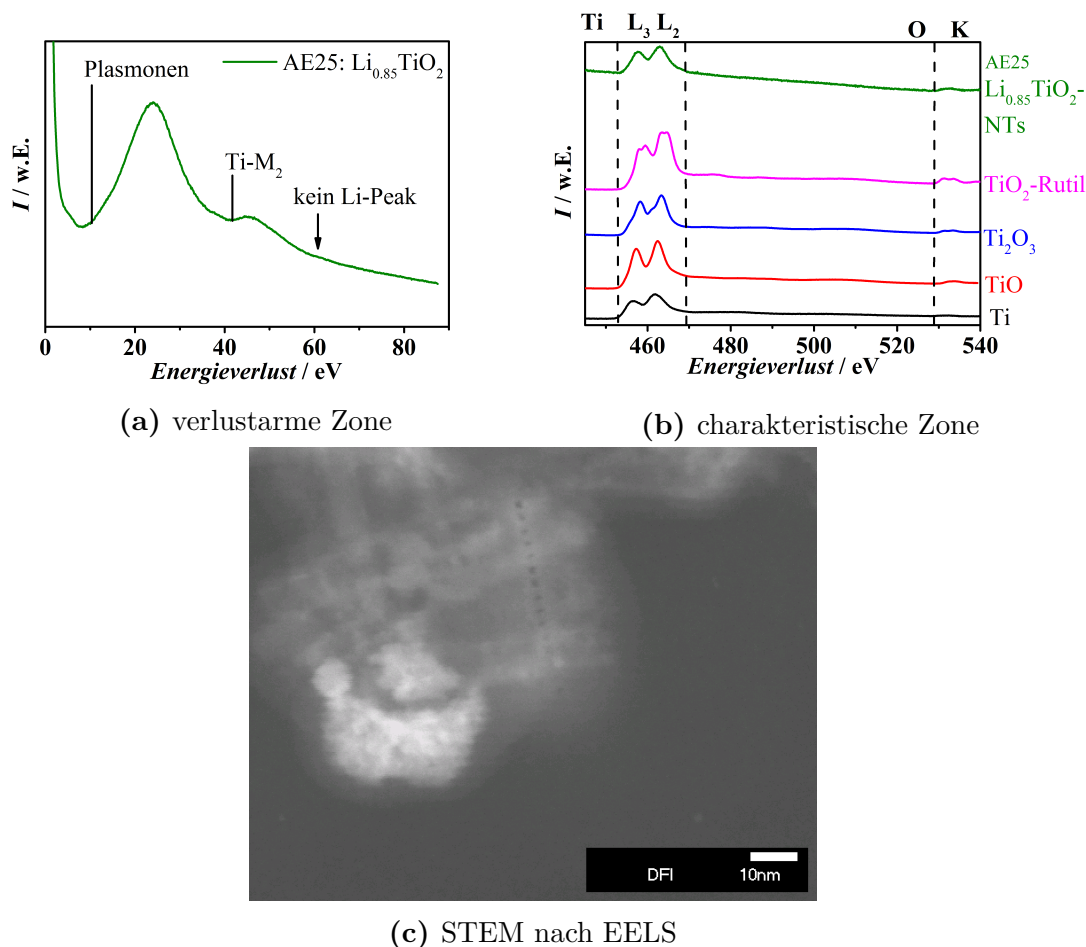


### 4.6.3 Elektronenenergieverlust-Spektroskopie

Eine weitere Methode  $\text{Li}^+$  nachzuweisen, ist die Elektronenenergieverlust-Spektroskopie. Üblicherweise liegt die  $\text{Li-K}$ -Kante bei etwa 60 eV [164]. Die Aufarbeitung der Proben entspricht derjenigen für die ICP-OES-Messung. Unter anderem wurde die Probe AE25 untersucht, bei der mit der ICP-OES eine stöchiometrische Zusammensetzung von  $\text{Li}_{0.85}\text{TiO}_2$  nachgewiesen wurde. In Abbildung 4.32a ist EEL-Spektrum im Bereich niedrigen Energieverlustes zu sehen. Neben dem intensiven Plasmonenpeak bei 10 eV – 30 eV befindet sich ein weiterer Peak. Dieser kann der  $\text{Ti-M}_2$ -Kante zugeordnet werden und liegt bei 42 eV. Ein  $\text{Li}$ -Peak kann in der Probe nicht detektiert werden, obwohl diese Methode besonders für die Detektion von leichten Elementen genutzt wird. Das Fehlen der  $\text{Li}$ -Kante könnte auf mangelnder Auflösung des Gerätes beruhen. Ein zu geringer  $\text{Li}^+$ -Gehalt, der automatisch ein sehr schwaches Signal nach sich ziehen würde, kann ausgeschlossen werden, wie das ICP-OES-Ergebnis zeigt. Insgesamt ist es nicht nachvollziehbar warum  $\text{Li}^+$  nicht nachgewiesen werden kann.

Das EEL-Spektrum in der charakteristischen Zone, d. h. bei hohen Energieverlusten, ist in Abbildung 4.32b zu sehen. Dabei wurde neben den lithiierten Nanoröhren, in dem Titan in der Oxidationsstufe +3 vorliegt, auch Titan in den Oxidationsstufen 0, +1, +2 und +4 untersucht. Das Ziel bestand darin festzustellen, ob durch den kurzen Luftkontakt der Probe von ca. 30 Sekunden das Material beim Einschleusen oxidiert ist. Da sich die  $\text{Ti-L}_2$ - und  $\text{Ti-L}_3$ -Kanten je nach vorliegender Oxidationsstufe des Titans in ihrer Form, Feinstruktur und dem Intensitätsverhältnis zueinander unterscheiden, ist es möglich, die Oxidationsstufe in der vorliegenden Probe zu ermitteln. So weisen die  $L_2$ - und  $L_3$ -Peaks beim  $\text{Ti}^0$  und  $\text{Ti}^{2+}$  keine Aufspaltung auf, diejenigen von  $\text{Ti}^{3+}$  und  $\text{Ti}^{4+}$  hingegen schon. Das Intensitätsverhältnis der aufgespaltenen Peaks ist beim  $\text{Ti}^{4+}$  nahezu gleich, wobei beim  $\text{Ti}^{3+}$  die Peaks eher eine Schulter deutlich geringerer Intensität aufweisen. Problematisch bei der Aufnahme der EEL-Spektren war jedoch die Instabilität der lithiierten Nanoröhren gegenüber dem Elektronenstrahl. Die Aufnahmezeit der Spektren der Vergleichsproben  $\text{Ti}$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  betrug 20 Sekunden. Bei den Nanoröhren wurden jedoch bereits nach acht Sekunden Löcher hinein gebrannt, so dass die Messdauer auf fünf Sekunden verkürzt werden musste. In Abbildung 4.32c ist ein STEM-Bild nach erfolgter EELS-Messung mit einer Dauer von 20 Sekunden zu sehen. Das Spektrum wurde dabei punktuell entlang einer Linie gemessen. An jedem Messpunkt hinterließ der Elektronenstrahl ein Loch, welches deutlich zu erkennen ist.

Aufgrund der kurzen Messzeit bei den lithiierten Nanoröhren ist das resultierende EEL-Spektrum in Abbildung 4.32b weniger gut aufgelöst als die Spektren der Standards. So ist keine Feinstruktur bei den  $\text{Ti-L}_3$  und  $\text{Ti-L}_2$ -Kanten, wie sie bei



**Abbildung 4.32:** EELS an lithiierten Nanoröhren in der Zone mit geringem Energieverlust sowie in der charakteristischen Zone im Vergleich zu Ti-Standards mit den Oxidationsstufen 0, +2, +3 und +4. Das STEM-Bild zeigt den Bereich der Probe nach der Aufnahme der Spektren, wobei der Elektronenstrahl Löcher im Probenmaterial hinterlassen hat.

TiO<sub>2</sub> oder Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vorhanden sind, zu erkennen. Die Feinstruktur ähnelt derjenigen von TiO, so dass der Schluss gezogen werden müsste, dass das Titan in der Oxidationsstufe +2 in den lithiierten Nanoröhren vorliegt. Diese Möglichkeit wird jedoch verworfen, da die Reduktion von Ti<sup>3+</sup> → Ti<sup>2+</sup> bei einem Potential von ca.  $E_f = 2.25 \text{ V vs. } Li^+/Li$  [227] stattfindet. Anhand des Cyclovoltagramms in Abbildung 4.20b lässt sich kein entsprechender Peak finden.

Die Diskussion der genauen Energiewerte der Standards und der lithiierten Probe in Abbildung 4.32b wird hier nicht durchgeführt, da ein Zeitraum von mehreren Wochen zwischen den Messungen lag. Da die Energiewerte jedoch sehr leicht durch äußere Einflüsse wie Erschütterungen (z.B. das Verschieben eines Stuhls) beeinflusst werden, war eine genaue Reproduktion der Messbedingungen nicht gegeben.

Insgesamt gesehen führen die EELS-Ergebnisse weder zum Nachweis von  $\text{Li}^+$ -Ionen in den lithiierten Nanoröhren, noch kann gesagt werden, ob das  $\text{Ti}^{+3}$  während des Einschleusens in das TEM oxidiert ist oder nicht.

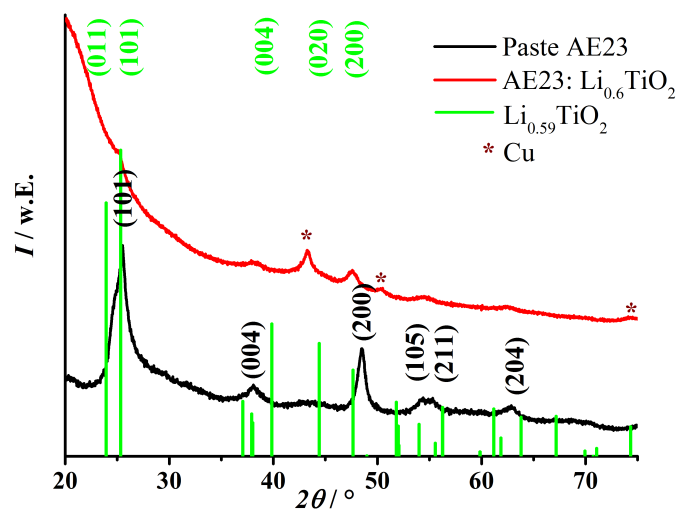
#### 4.6.4 Kristallstruktur

Zur Aufklärung einer Veränderung der Kristallstruktur der  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren nach der Lithiierung, sind in Abbildung 4.33 die Röntgendiffraktogramme der Elektrodenpaste AE23 ( $\text{TiO}_2$ -NTs : SPC : PVDF im Verhältnis 8:1:1) und der gleichen Probe nach erfolgter Lithiierung zu sehen. Am Diffraktogramm der Paste AE23 (schwarzes XRD in Abbildung 4.33) erkennt man, dass auf Grund des niedrigen Gehalts an Leitfähigkeitsadditiv (SPC) und Binder (PVDF), diese Bestandteile im untersuchten Winkelbereich nicht detektierbar sind, obwohl sie als Einzelkomponenten Reflexe aufweisen. Die Röntgendiffraktogramme von PVDF und SPC sind im Anhang als Abbildungen A.6 und A.7 beigefügt.

Bei der lithiierten Probe (rotes XRD in Abbildung 4.33) fallen drei Reflexe bei  $2\theta = 43.2^\circ$ ,  $50.4^\circ$  und  $74.1^\circ$  auf. Diese können durch Abgleich mit der PDF-Datenbank als Cu (PDF 00-004-0836, [228]) identifiziert werden. Da die Elektroden-Beschichtung nach erfolgter Lithiierung von der Cu-Folie abgekratzt wird, auf deren Oberfläche sich galvanostatisch abgeschiedene Cu-Dendriten befinden, ist davon auszugehen, dass sich bei diesem Vorgang nanopartikuläres Cu ablöst. Diese Annahme, dass es sich um Cu-Nanopartikel handelt wird dadurch bestätigt, dass die Cu-Reflexe verbreitert sind und ähnliche Intensitäten aufweisen wie diejenigen der Nanoröhren.

Weiterhin weist das Diffraktogramm der lithiierten Probe im Bereich zwischen  $20^\circ$  und  $35^\circ$  einen starken Abfall der Intensität auf. Dies wird durch den Kuppelträger aus PMMA-Kunststoff verursacht, der unabdingbar für die Messung der luftempfindlichen  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ -Proben unter Ar-Gas ist. Zum Abgleich ist im Anhang in Abbildung A.8 die Leermessung des Trägers zu sehen.

Da die Messergebnisse der  $\text{Li}^+$ -Gehalte mit ICP-OES und LA-ICP-MS zu ungenau waren, wurde die resultierende stöchiometrische Zusammensetzung der lithiierten Probe aus den Daten der galvanostatischen Cyclisierung berechnet. Das Resultat ist  $\text{Li}_{0.6}\text{TiO}_2$ , welches einer vollen Beladung der  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren entspricht. Im Vergleich mit den Anatas-Reflexen der Paste AE23 können die meisten Reflexe auch in der lithiierten Form wiedergefunden werden. Durch die sehr breiten Reflexe der Kuppel wird der erste Reflex der lithiierten Probe  $\text{Li}_{0.6}\text{TiO}_2$  fast vollständig überlagert. Jedoch fällt durch einen Abgleich mit der ursprünglichen Paste AE23 unmittelbar auf, dass dieser (101)-Reflex deutlich zu kleineren Winkeln von  $25.5^\circ$  auf  $25.2^\circ$  verschoben ist. Dies ist äquivalent mit einer Gitteraufweitung von  $3.49 \text{ \AA}$  auf  $3.54 \text{ \AA}$ . Eine weitere signifikante Verschiebung findet beim (200)-Reflex



**Abbildung 4.33:** Diffraktogramme der Paste AE23 vor und nach der elektrochemischen Lithiierung mit Referenzdaten von Cu aus PDF 00-004-0836 [228] und orthorhombischem  $\text{Li}_{0.59}\text{TiO}_2$  aus PDF 01-072-7061 [125].

von  $48.5^\circ$  auf  $47.6^\circ$  statt. Dies entspricht einer Gitteraufweitung von  $1.87 \text{ \AA}$  auf  $1.91 \text{ \AA}$ . Alle übrigen Reflexe der lithiierten Probe sind nur in sehr geringem Maße zu kleineren Winkel verschoben. Es fällt weiterhin auf, dass die (105)- und (211)-Reflexe der  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren bei der lithiierten Form nicht mehr separat aufgelöst werden und nur noch als einzelner Reflex bei  $54.5^\circ$  auftaucht. Beim Abgleich mit dem orthorhombischen  $\text{Li}_{0.59}\text{TiO}_2$  (PDF 01-072-7061 [125]) fallen folgende Übereinstimmungen auf. Der  $47.6^\circ$ -Reflex der lithiierten Probe entspricht in seiner Lage dem (200)-Reflex der orthorhombischen Phase. Ebenso findet sich eine Übereinstimmung des Reflexes bei  $25.2^\circ$  mit dem (101)-Reflex. Das Fehlen des (011)-Reflexes kann auf die Überlagerung der Signalintensität, die durch den Kunststoff verursacht wird, erklärt werden. Fraglich ist das Fehlen der intensiven (004)- und (020)-Reflexe der orthorhombischen Phase in der lithiierten Probe. In der Arbeit von *Ren et al.* [24] wird beschrieben, dass bei der Li-Interkalation in die tetragonale Anatas-Phase sich diese in das orthorhombische  $\text{Li}_{0.59}\text{TiO}_2$  umwandelt. Diese Umwandlung findet bereits ab einem  $\text{Li}^+$ -Gehalt von  $x = 0.12$  statt. Die daraus resultierende Gitterexpansion der Anatas-Phase kann an der Verbreiterung des (101)-Reflexes detektiert werden. Da dieser Reflex jedoch weitgehend vom Kuppelsignal überlagert wird, kann diese Aussage anhand der vorliegenden Daten nicht überprüft werden. Eine eindeutige Detektion der Phasenumwandlung mittels XRD kann erst ab einem  $\text{Li}^+$ -Gehalt von  $x = 0.49$  erfolgen. Dies basiert auf dem ersten Auftauchen des (020)-Reflexes bei  $44.4^\circ$ , der beim Anatas nicht vorkommt. Gerade dieser Reflex fehlt jedoch in den XRD-Daten der lithiierten Nanoröhren. Dies kann darauf

zurückgeführt werden, dass die Nanoröhren aus einem Phasengemisch von Anatas und  $\text{TiO}_2$ -B bestehen. Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit (siehe Kapitel 4.4.2) weisen auf eine hohe Li-Insertionskapazität der  $\text{TiO}_2$ -B-Phase hin, wobei dies durch zahlreiche Veröffentlichungen [11, 22, 216, 229] belegt wird. Bei der Interkalation in  $\text{TiO}_2$ -B findet keine Phasenumwandlung, sondern lediglich eine Gitteraufweitung statt. Dies wurde sowohl für  $\text{TiO}_2$ -B-Nanoröhren als auch für -Nanodrähte nachgewiesen [11]. Wie bereits in Kapitel 4.4 erwähnt, findet die Besetzung der C-Position bei der Li-Interkalation in die  $\text{TiO}_2$ -B-Phase beim gleichen Potential statt wie die Li-Interkalation in die Anatas-Phase. Auf Grund dieser Konkurrenzreaktion wird der  $\text{Li}^+$ -Gehalt von  $x = 0.49$  in der Anatas-Phase nicht erreicht, so dass die Phasenumwandlung von Anatas zur orthorhombischen Phase nicht stattfindet. Jedoch liegt der  $\text{Li}^+$ -Gehalt in der Anatas-Phase bei mindestens  $x = 0.12$  [24], so dass im vorliegenden Röntgendiffraktogramm eine deutliche Gitteraufweitung detektiert werden kann. Im Vergleich zum tetragonalem Anatas mit  $a = b = 3.784 \text{ \AA}$  und  $c = 9.51 \text{ \AA}$  findet beim  $\text{Li}_{0.12}\text{TiO}_2$  eine Verlängerung der Elementarzelle in die  $a$ - bzw.  $b$ -Richtung ( $a = b = 3.797 \text{ \AA}$ ) und eine Verkürzung in die  $c$ -Richtung ( $c = 9.455 \text{ \AA}$ ) statt [24].



---

## Zusammenfassung und Ausblick

Das zentrale Thema dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung von Titanat- und  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren. Diese  $\text{TiO}_2$ -Spezies sind als Li-Interkalationsmaterialien für die Entwicklung von potentiellen Anodenmaterialien in Li-Ionen-Akkumulatoren hoch interessant. Die bisher vorhandenen Materialien sind unter anderem selten, teuer und toxisch, daher müssen neue Ansätze zur Herstellung von Batterien untersucht werden. Besonders interessante Aspekte bei diesen anisotropen Nanopartikeln waren die Steuerung der Synthese, die Phasenzusammensetzung der Proben, sowie die elektrochemischen Eigenschaften wie die Entladekapazität und die Cyclenstabilität.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es erstmals erfolgreich gelungen, hydrothermal Nanoröhren in verschiedenen Modifikationen herzustellen. Dies wurde im Wesentlichen durch die Variation der Reaktionsparameter während des mehrstufigen Herstellungsprozesses erreicht. Die Nanoröhren konnten in einer hohen Ausbeute von etwa 95 % erhalten werden. Sie wiesen Längen von 50 – 100 nm und Durchmesser von 8 – 10 nm auf, wobei sie auch Längen von mehreren Mikrometern erreichen können (Kapitel 4.1.1). Es wurde nachgewiesen, dass für eine erfolgreiche Hydrothermalsynthese eine hohe Konzentration von  $\text{Na}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen essentiell ist. Durch Versuche mit unterschiedlichen Alkalilaugen wie LiOH und KOH wurde bewiesen, dass die Art des Alkali-Kations ebenso eine Rolle bei der Bildung der Nanoröhren spielt wie seine Konzentration (Kapitel 4.3). Bei der Betrachtung von Querschnitten der Nanoröhren im Transmissionselektronenmikroskop konnte ihre Entstehung durch einen Aufrollprozess von Nanosheets nachgewiesen werden (Kapitel 4.1.1).

Na- und H-Titanat-Nanoröhren weisen eine definierte Kristallstruktur einer noch unbekanntes Titanatphase auf, die Ähnlichkeiten mit bereits bekannten Na- und

H-Titanatphasen besitzt. Die Wände der Nanoröhren sind polykristallin, wobei die 0.1 nm-großen länglichen Kristallite entlang der Röhrenachse orientiert sind (Kapitel 4.1.1 und 4.2.1).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Nachweis erbracht, dass der Ionenaustausch maßgeblich zur Darstellung von  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren ist. Diese konnten durch das Glühen von vollständig ionenausgetauschten H-Titanat-Nanoröhren in Inertgasatmosphäre erhalten werden. Bei einem großen  $\text{Na}^+$ -Anteil bleibt die Titanat-Phase nach dem Glühen erhalten, da sie durch die  $\text{Na}^+$ -Ionen stabilisiert wird (Kapitel 4.2.1). Ergänzend zur Röntgendiffraktometrie hat sich die Cyclovoltammetrie als wertvolle Methode bei der qualitativen Detektion der Phasenzusammensetzung und beim Verfolgen des Fortschritts des Ionenaustausches erwiesen. Anhand der Cyclovoltammetrie ist es erstmalig gelungen, die durch den Ionenaustausch hervorgerufene Phasenumwandlung bei den H-Titanat-Nanoröhren direkt nachzuweisen, während die Röntgendiffraktometrie im Vergleich zu den Na-Titanat-Nanoröhren keine Phasenumwandlung, sondern lediglich eine Gitteraufweitung aufzeigte. Die COULOMB-Effizienz, die das Verhältnis von anodisch und kathodisch umgesetzter Ladungsmenge darstellt, belegt, dass die H-Titanat-Nanoröhren insgesamt kristalliner als die Na-Titanat-Nanoröhren sind, obwohl beide neben den kristallinen beträchtliche amorphe Bestandteile aufweisen (Kapitel 4.2.2).

Neben der Phasenumwandlung lieferte die Cyclovoltammetrie des Weiteren erstmals den Beweis, dass die Wände der H-Titanat- und  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren aus einem Phasengemisch bestehen (Kapitel 4.2 und 4.4). Dabei konnten in den  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren die Phasen Anatas und  $\text{TiO}_2$ -B erfolgreich nebeneinander detektiert werden, was darüber hinaus durch Raman-Spektren bestätigt wurde. In den Röntgendiffraktogrammen hingegen fanden sich neben den Anatas-Reflexen lediglich Hinweise auf eine zweite Kristallphase in Form eines erhöhten Untergrundes und asymmetrischen Reflexen. Bei einem Drei-Phasen-Gemisch, in dem Verunreinigungen durch Rutil-Nanopartikel, die durch Röntgendiffraktometrie und TEM-Aufnahmen nachgewiesen wurden, vorhanden waren, war es hingegen nicht möglich die Rutil-Phase im Cyclovoltogramm zu erkennen (Kapitel 4.5). Dies wird darauf zurückgeführt, dass die Li-Insertion in  $\text{TiO}_2$ -B und Anatas stark bevorzugt stattfindet und kein  $\text{Li}^+$  ins Rutil eingebaut wird.

Die wesentlichen Unterschiede zwischen der Anatas- und  $\text{TiO}_2$ -B-Phase im Cyclovoltogramm sind die Peakaufspaltung, die Form und Breite der Peaks sowie ein deutlich höherer Kapazitätsanteil der  $\text{TiO}_2$ -B-Phase im Vergleich zum Anatas (Kapitel 4.4.2). Die Peakaufspaltung von Anatas beträgt  $\Delta E_A = 0.29$  V und diejenige von  $\text{TiO}_2$ -B  $\Delta E_B = 0.02$  V. Anatas weist jeweils einen schmalen Peak für die Insertion und Extraktion auf, da die  $\text{Li}^+$ -Ionen nur eine Position im Kristallgitter besetzen können [35, 125].  $\text{TiO}_2$ -B hingegen weist Doppelpeaks auf, wobei die  $\text{Li}^+$ -Ionen ins-



---

gesamt drei verschiedene Besetzungspositionen einnehmen können: die A1-, die A2- und die C-Position [216]. Die Besetzung der C-Position wird im Cyclovoltogramm vom Anatas-Insertionspeak überlagert.

Laut den Berechnungen von *Armstrong et al.* soll die Li-Insertion in die TiO<sub>2</sub>-B-Phase bei einem Potential von 0.69 V abgeschlossen sein [216]. In dieser Arbeit wurde bis 0.7 V cyclisiert, dabei stieg die Stromstärke im Bereich zwischen 0.9 V bis 0.7 V deutlich an. Dies ist ein Hinweis darauf, dass sich ein weiterer Peak jenseits von 0.7 V aufbaut. Somit kann bezweifelt werden, ob die Berechnungen von *Armstrong et al.* zutreffen.

Eine weitere wichtige Erkenntnis, die erstmalig mit Hilfe der RANDLES-ŠEVČIK-Methode gewonnen wurde, war der Ablauf von zwei unterschiedlichen Mechanismen der Li-Extraktion in den gemischtphasigen TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren. Eine lineare Abhängigkeit der Peakströme  $I_{p,B}$  von der Scanrate  $v$  lieferte den Beweis, dass die TiO<sub>2</sub>-B-Phase ein pseudokapazitives Verhalten aufweist, wobei die Li<sup>+</sup>-Ionen lediglich an der Oberfläche physisorbiert werden. Im Fall der Anatas-Phase konnte durch die lineare Abhängigkeit der Peakströme  $I_{p,A}$  von  $\sqrt{v}$  ein diffusionskontrollierter Mechanismus nachgewiesen werden. Der Wert von  $D_{Li^+} = 1.073 * 10^{-13} \frac{cm^2}{s}$  zeigt eine langsame Diffusion der Li<sup>+</sup>-Ionen in der Anatas-Phase auf, wobei in der Literatur nur ein einziger Vergleichswert von *Kavan et al.* [123] existiert und ebenfalls in dieser Größenordnung liegt.

Galvanostatische Langzeitmessungen, bei denen die TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren bis zu 200-mal cyclisiert wurden, haben wichtige Eckdaten geliefert, die eine positive Beurteilung des Materials in Hinblick auf seine Verwendung als Anodenmaterial ermöglichen (Kapitel 4.4.5). Es wurde eine hohe Cyclenstabilität mit COULOMB-Effizienzen, die nach wenigen Cyclen bei über 99 % liegen, nachgewiesen. Die Werte der Entladekapazitäten liegen nach Ablauf von 200 Cyclen je nach Entladerate zwischen 200  $\frac{mAh}{g}$  und 153  $\frac{mAh}{g}$ . Damit liegen die erreichten Kapazitäten der hier synthetisierten Nanoröhren deutlich über den Kapazitäten von gemischtphasigen TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren in der Literatur [1, 2].

Die elektrochemische Lithiierung der TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren war durch den Einsatz von Swagelok- und Pouch-Zellen möglich. Mit Hilfe der Swagelok-Zellen konnten nur wenige Milligramm hergestellt werden. Ein Upscaling gelang durch den Einsatz von Pouch-Zellen, so dass größere Probenmengen für weiterführende Analytik wie die Röntgendiffraktometrie zur Verfügung standen (Kapitel 4.6). Dadurch gelang der Nachweis der Gitterexpansion der Anatas-Phase in die *a*- bzw. *b*-Richtung in einer Probe der stöchiometrischen Zusammensetzung Li<sub>0.6</sub>TiO<sub>2</sub>. Es konnte keine Umwandlung zur orthorhombischen Phase Li<sub>0.59</sub>TiO<sub>2</sub> beobachtet werden. Diese lässt sich üblicherweise bei der Li-Insertion in Anatas ab einem Li<sup>+</sup>-Gehalt von  $x = 0.49$  mit der Röntgendiffraktometrie nachweisen [24]. Auf Grund der Konkurrenz der

Anatas- und  $\text{TiO}_2$ -B-Phase bei der Li-Insertion, wurde der für eine Phasenumwandlung mindestens erforderliche  $\text{Li}^+$ -Gehalt in der Anatas-Phase nicht erreicht. Da die  $\text{TiO}_2$ -B-Phase im Röntgendiffraktogramm nicht detektiert werden konnte, war die Untersuchung der Gitterexpansion dieser Kristallstruktur nicht möglich.

Insgesamt konnten durch die Kombination sich ergänzender Charakterisierungsmethoden in dieser Arbeit zahlreiche erstmalige Erkenntnisse in Bezug auf die Phasenzusammensetzung, die Kapazität und Cyclenstabilität, die unterschiedlichen Mechanismen der Li-Interkalation in den gemischtphasigen  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren sowie die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten in der Anatas-Phase, gewonnen werden. Dabei muss der Einsatz der elektrochemischen Methoden und die Verwendung der Swagelok-Zelle hervorgehoben werden. Es ist daher äußerst sinnvoll weiterführende Optimierungen dieser bereits erprobten Methoden durchzuführen.

Nach den Erkenntnissen aus der Cyclovoltammetrie und den galvanostatischen Messungen ist bei RANGLES-ŠEVČIK-Messungen eine Vorcyclisierung von mindestens neun Cyclen erforderlich, um den Effekt der SEI-Bildung zu unterdrücken. Diese Anzahl an Cyclen ergibt sich aus den galvanostatischen Langzeitcyclisierungen mit einer 1C-Rate an  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren, wobei die COULOMB-Effizienz nach dem neunten Cyclus bei 99 % liegt. Auf diesem Wege ist es möglich, das pseudokapazitive Verhalten der  $\text{TiO}_2$ -B-Phase und die Diffusionskontrolle der Anatas-Phase für den Li-Einbau nachzuweisen. Dies konnte bislang nur anhand des Oxidations-schrittes, also der Extraktionsreaktion nachgewiesen werden, da dort die Intensität der Peakströme nur von der Diffusion bzw. der Pseudokapazität abhängen und der irreversible Li-Verbrauch, der einen wesentlichen Beitrag zur Stromstärke der Interkalationsreaktion hat, keine Rolle spielt.

Zusätzlich sollten RANGLES-ŠEVČIK-Messungen, die in dieser Arbeit nur an  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren durchgeführt wurden, ebenfalls an den H-Titanat-Nanoröhren durchgeführt werden. Da die breiten Peaks der H-Titanat-Nanoröhren Ähnlichkeiten mit den Peaks der  $\text{TiO}_2$ -B-Phase aufweisen, besteht die Möglichkeit, dass sie eine Vorstufe dieser Phase sind und die Li-Interkalation nach einem ähnlichen Mechanismus abläuft. Diese Hypothese kann bestätigt werden, wenn eine lineare Abhängigkeit der Peakströme von der Scanrate gefunden wird, die den Beweis für Pseudokapazität liefert.

Weiterführende cyclovoltammetrische Untersuchungen an  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren mit einer unteren Potentialgrenze von  $< 0.7$  V sollten klären, ob die Vermutung, dass sich jenseits dieser Grenze ein weiterer Peak der  $\text{TiO}_2$ -B-Phase befindet, zutrifft. Dabei muss die Potentialgrenze deutlich abgesenkt werden, um festzustellen, bei welchem Potential die elektrochemische Li-Insertion in die  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren abgeschlossen sein wird. Bei der Wahl der unteren Potentialgrenze ist jedoch die Gefahr der Aus-

---

bildung von Li-Dendriten zu bedenken, die sich bei der Annäherung an 0 V *vs.*  $Li^+/Li$  erhöht. Als untere Potentialgrenze wären etwa 0.2 V denkbar.

Die Frage nach einer reproduzierbaren Methode zur Quantifizierung der Phasenanteile von Anatas und  $TiO_2$ -B in den  $TiO_2$ -Nanoröhren ist besonders wichtig und noch offen. Die genaue Kenntnis der Phasenzusammensetzung der gemischtphasigen  $TiO_2$ -Nanoröhren ist die Basis zum Verständnis zahlreicher experimenteller Ergebnisse dieser Arbeit. Ist die Phasenzusammensetzung bekannt und kann diese gesteuert werden, so können Röntgendiffraktogramme mit variierenden Phasenanteilen aufgenommen werden, die Aufschluss darüber liefern ab welchem  $Li^+$ -Gehalt die Reflexe der  $TiO_2$ -B-Phase detektierbar sind. Auf diese Weise kann anhand der Röntgendiffraktogramme in Kapitel 4.5.1 besser abgeschätzt werden, ob eine lange Waschprozedur bei einem pH-Wert von 2.3 tatsächlich zu einem erhöhten Phasenanteil von  $TiO_2$ -B führt. Die Röntgendiffraktometrie und eine anschließende Rietveld-Verfeinerung sind für eine Phasenquantifizierung nicht einsetzbar, da die  $TiO_2$ -B-Phase nur sehr schwache Reflexe aufweist und in den Proben elongierte und keine sphärischen Partikel vorliegen. Aus dem Cyclovoltogramm der  $TiO_2$ -Nanoröhren lassen sich nur die Kapazitätsanteile der Phasen und nicht ihre quantitativen Anteile berechnen. Ist genau bekannt, wie viel Anatas und wie viel  $TiO_2$ -B vorliegt, so kann ein Abgleich stattfinden, ob die Phasenzusammensetzung mit den Kapazitätsanteilen in den cyclovoltametrischen und galvanostatischen Messungen korreliert. Es ist jedoch auch denkbar, dass egal wie hoch der Anteil der  $TiO_2$ -B-Phase ist, die Li-Insertion in die  $TiO_2$ -B-Phase stets bevorzugt stattfindet.

Eine vielversprechende Methode zur Quantifizierung der Phasenzusammensetzung ist die Raman-Spektroskopie. *Beuquier et al.* konnten diese erfolgreich dazu nutzen, Anatas- und  $TiO_2$ -B-Nanopartikel zu quantifizieren [223]. Zur Umsetzung dieses Ansatzes müssen jedoch als Standards phasenreines Anatas und  $TiO_2$ -B zur Verfügung stehen. In dieser Arbeit ist es nicht gelungen, phasenreine Anatas- bzw.  $TiO_2$ -B-Nanoröhren herzustellen, da die Kontrolle der verschiedenen Reaktionsparameter wie pH-Wert und Dauer des Ionenaustausches sehr aufwendig war. Alternativ kann es gelingen, reinphasige, isotrope Anatas-Nanopartikel als Standard herzustellen. Eine hydrothermale Herstellung von  $TiO_2$ -B-Nanopartikeln ist schwierig, kann jedoch durch die Festkörpersynthese von *Marchand et al.* [45] und *Feist et al.* [48] bewerkstelligt werden.

Die Verwendung von Pouch-Zellen zur Lithierung von mehreren hundert Milligramm von  $TiO_2$ -Nanoröhren und die anschließende röntgendiffraktometrische Untersuchung unter Inertgas liefert einen ausgereiften Weg zur Untersuchung der Kristallstrukturveränderung bei elektrochemischer Lithierung des Probenmaterials.

Weiterhin ist es nach demselben Prinzip möglich, Proben mit unterschiedlichen  $Li_xTiO_2$ -Stöchiometrien zu synthetisieren, um die Veränderung der Kristallstruk-

tur in Abhängigkeit des  $\text{Li}^+$ -Gehaltes zu verfolgen.

Eine weitere Optimierung der Synthese reinphasiger Nanoröhren wäre ebenfalls erstrebenswert, um die Änderung der Kristallstrukturen Anatas und  $\text{TiO}_2\text{-B}$  isoliert und in Abhängigkeit des  $\text{Li}^+$ -Gehaltes zu untersuchen. Wie bereits erwähnt, ist dies auf Grund der schwierigen Kontrolle der Syntheseparameter in dieser Arbeit nicht gelungen. Die Kapazität der gemischtphasigen  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren ist im Vergleich zu reinem Anatas deutlich höher, was eine Anwendung als Anodenmaterial theoretisch möglich macht. Lediglich die Kapazität reinphasiger  $\text{TiO}_2\text{-B}$ -Nanoröhren könnte diejenige der gemischtphasigen übersteigen und wäre daher besser zur Anwendung in Batterien geeignet. Die Herstellung von  $\text{TiO}_2\text{-B}$ -Nanoröhren ist jedoch sehr viel aufwendiger als diejenige der gemischtphasigen  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren. Die gemischtphasigen  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren mit ihrer hohen Kapazität und Cyclenstabilität stellen daher eine gute Alternative für die Verwendung als Batteriematerial dar.

# Literaturverzeichnis

- [1] X. P. GAO, Y. LAN, H. Y. ZHU, J. W. LIU, Y. P. GE, F. WU, and D. Y. SONG, *Electrochemical and Solid-State Letters* **8**, A26 (2005).
- [2] J. KIM and J. CHO, *Journal of the Electrochemical Society* **154**, A542 (2007).
- [3] M. TAGUCHI, T. SASAKI, and H. TAKAHASHI, *Materials Transactions* **55**, 327 (2014).
- [4] R. KORTHAUER, *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [5] T. SAKAI, I. UEHARA, and H. ISHIKAWA, *Journal of Alloys and Compounds* **293-295**, 762 (1999).
- [6] H. HELMS, J. RISTAU, and W. JANSEN, *Chemkon* **6**, 178 (1999).
- [7] H. HELMS, J. RISTAU, H. KUNZ, and W. JANSEN, *Monatshefte für Chemie Chemical Monthly* **131**, 165 (2000).
- [8] W. LI, C. LI, C. ZHOU, H. MA, and J. CHEN, *Angewandte Chemie International Edition* **45**, 6009 (2006).
- [9] C. H. HAMANN and W. VIELSTICH, *Elektrochemie*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [10] I. HANZU, T. DJENIZIAN, and P. KNAUTH, *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 5989 (2011).
- [11] G. ARMSTRONG, A. R. ARMSTRONG, J. CANALES, and P. G. BRUCE, *Electrochemical and Solid-State Letters* **9**, A139 (2006).
- [12] H. SIBUM, V. GÜTHER, and O. ROIDL, Titanium, Titanium Alloys, and Titanium Compounds, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2000.

- [13] A. WEIR, P. WESTERHOFF, L. FABRICIUS, K. HRISTOVSKI, and N. VON GOETZ, *Environmental Science & Technology* **46**, 2242 (2012).
- [14] M. C. E. LOMER, R. P. H. THOMPSON, J. COMMISSO, C. L. KEEN, and J. J. POWELL, *The Analyst* **125**, 2339 (2000).
- [15] R. LANDSIEDEL, L. MA-HOCK, A. KROLL, D. HAHN, J. SCHNEKENBURGER, K. WIENCH, and W. WOHLLEBEN, *Advanced Materials* **22**, 2601 (2010).
- [16] R. DITTMAYER, W. KEIM, G. KREYSA, and A. OBERHOLZ, *Winnacker-Küchler: Chemische Technik: Prozesse und Produkte. Band 2: Neue Technologien*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2003.
- [17] R. NESPER and H.-J. MUHR, *Advanced Materials in Switzerland* **52**, 571 (1998).
- [18] G. R. PATZKE, F. KRUMEICH, and R. NESPER, *Angewandte Chemie* **114**, 2554 (2002).
- [19] G. R. PATZKE, F. KRUMEICH, and R. NESPER, *Angewandte Chemie International Edition* **41**, 2446 (2002).
- [20] T. KASUGA, M. HIRAMATSU, A. HOSON, T. SEKINO, and K. NIIHARA, *Langmuir* **14**, 3160 (1998).
- [21] L. KAVAN, M. GRÄTZEL, S. GILBERT, C. KLEMENZ, and H. SCHEEL, *Journal of the American Chemical Society* **118**, 6716 (1996).
- [22] A. R. ARMSTRONG, G. ARMSTRONG, J. CANALES, and P. G. BRUCE, *Angewandte Chemie International Edition* **43**, 2286 (2004).
- [23] L. KAVAN, D. FATTAKHOVA, and P. KRTEL, *Journal of the Electrochemical Society* **146**, 1375 (1999).
- [24] Y. REN, L. HARDWICK, and P. BRUCE, *Angewandte Chemie International Edition* **49**, 2570 (2010).
- [25] N. DUBROVINSKAIA, L. DUBROVINSKY, R. AHUJA, V. PROKOPENKO, V. DMITRIEV, H.-P. WEBER, J. OSORIO-GUILLEN, and B. JOHANSSON, *Physical Review Letters* **87**, 275501 (2001).
- [26] M. MATTESINI, J. DE ALMEIDA, L. DUBROVINSKY, N. DUBROVINSKAIA, B. JOHANSSON, and R. AHUJA, *Physical Review B* **70**, 212101 (2004).

- 
- [27] L. S. DUBROVINSKY, N. A. DUBROVINSKAIA, V. SWAMY, J. MUSCAT, N. M. HARRISON, R. AHUJA, B. HOLM, and B. JOHANSSON, *Nature* **410**, 653 (2001).
- [28] M. LATROCHE, L. BROHAN, R. MARCHAND, and M. TOURNOUX, *Journal of Solid State Chemistry* **81**, 78 (1989).
- [29] J. AKIMOTO, Y. GOTOH, Y. OOSAWA, N. NONOSE, T. KUMAGAI, and K. AOKI, *Journal of Solid State Chemistry* **113**, 27 (1994).
- [30] P. Y. SIMONS and F. DACHILLE, *Acta Crystallographica* **23**, 334 (1967).
- [31] H. SATO, S. ENDO, M. SUGIYAMA, T. KIKEGAWA, O. SHIMOMURA, and K. KUSABA, *Science* **251**, 786 (1991).
- [32] N. GREENWOOD and A. EARNSHAW, *Chemie der Elemente*, 1. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1990.
- [33] B. O'REGAN and M. GRÄTZEL, *Nature* **353**, 737 (1991).
- [34] L. KAVAN, A. ATTIA, F. LENZMANN, S. H. ELDER, and M. GRÄTZEL, *Journal of the Electrochemical Society* **147**, 2897 (2000).
- [35] D. FATTAKHOVA-ROHLFING, M. WARK, T. BREZESINSKI, B. SMARSLY, and J. RATHOUSKÝ, *Advanced Functional Materials* **17**, 123 (2007).
- [36] N. WIBERG and A. F. HOLLEMAN, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, 2007.
- [37] U. MÜLLER, *Anorganische Strukturchemie*, 4. Auflage, Vieweg und Teubner Verlag, 2004.
- [38] M. GRÄTZEL and F. P. ROTZINGER, *Chemical Physics Letters* **118**, 474 (1985).
- [39] D. T. CROMER and K. HERRINGTON, *Journal of the American Chemical Society* **77**, 4708 (1955).
- [40] R. J. MEYER, F. PETERS, L. GMELIN, E. H. E. PIETSCH, and M. BECKE-GOEHRING, *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System-Nr. 41. Titan*, 8. völlig neu bearb. Auflage, Verlag Chemie, 1951.
- [41] H. ZHANG and J. F. BANFIELD, *Journal of Materials Chemistry* **8**, 2073 (1998).

- [42] E. SANCHEZ, T. LOPEZ, and R. GOMEZ, *Journal of Solid State Chemistry* **122**, 309 (1996).
- [43] E. P. MEAGHER and G. A. LAGER, *Canadian Mineralogist* **17**, 77 (1979).
- [44] R. WEYL, *Zeitschrift für Kristallographie* **111**, 401 (1959).
- [45] R. MARCHAND, L. BROHAN, and M. TOURNOUX, *Materials Research Bulletin* **15**, 1129 (1980).
- [46] J. F. BANFIELD, D. R. VERBLEN, and D. J. SMITH, *American Mineralogist* **76**, 343 (1991).
- [47] S. ANDERSSON and A. D. WADSLEY, *Acta Crystallographica* **15**, 201 (1962).
- [48] T. P. FEIST and P. K. DAVIES, *Journal of Solid State Chemistry* **101**, 275 (1992).
- [49] P. G. BRUCE, *Solid State Sciences* **7**, 1456 (2005).
- [50] W. LI, C. LIU, Y. ZHOU, Y. BAI, and X. FENG, *The Journal of Physical Chemistry C* **112**, 20539 (2008).
- [51] W. OSTWALD, *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen: Eine Einführung in die moderne Kolloidchemie mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendungen*, Steinkopff-Verlag, Dresden, 1915.
- [52] R. P. FEYMAN, There's plenty of room at the bottom, in *Engineering and Science*, 1960.
- [53] M.-C. DANIEL and D. ASTRUC, *Chemical Reviews* **104**, 293 (2004).
- [54] I. FREESTONE, N. MEEKS, M. SAX, and C. HIGGITT, *Gold Bulletin* **40**, 270 (2007).
- [55] D. P. BOYD and Z. SLANINA, *Journal of Molecular Graphics and Molecular Modelling* **19**, 181 (2001).
- [56] H. W. KROTO, J. R. HEATH, S. C. O'BRIEN, R. F. CURL, and R. E. SMALLEY, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [57] W. KRÄTSCHMER, *Nanostructured Materials* **6**, 65 (1995).
- [58] K. S. NOVOSELOV, A. K. GEIM, S. V. MOROZOV, D. JIANG, Y. ZHANG, S. V. DUBONOS, I. V. GRIGORIEVA, and A. A. FIRSOV, *Science* **306**, 666 (2004).



- 
- [59] R. SEITZ, B. P. MOLLER, A. THIELMANN, A. SAUER, M. MEISTER, M. PERRO, O. KLEINE, C. ROHDE, A. BIERWISCH, M. DE VRIES, and V. KAYSER, Nanotechnology in the sectors of solar energy and energy storage, Technical report, Fraunhofer Institute for Systems and Innovation Research (ISI), Germany and International Electrotechnical Commission (IEC), Geneva, Switzerland, 2013.
- [60] D. MI, J. B. PARK, F. XU, H. U. KIM, J.-H. KIM, and D.-H. HWANG, *Bulletin of the Korean Chemical Society* **35**, 1647 (2014).
- [61] V. H. R. DE SOUZA, M. M. OLIVEIRA, and A. J. G. ZARBIN, *Journal of Power Sources* **260**, 34 (2014).
- [62] Y. LIN, C. DIMITRAKOPOULOS, K. JENKINS, D. FARMER, H.-Y. CHIU, A. GRILL, and P. AVOURIS, *Science* **327**, 662 (2010).
- [63] A. JORDAN, R. SCHOLZ, K. MAIER-HAUFF, M. JOHANNSEN, P. WUST, J. NADOBNY, H. SCHIRRA, H. SCHMIDT, S. DEGER, S. LOENING, W. LANKSCH, and R. FELIX, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **225**, 118 (2001).
- [64] A. A. GRIBB and J. F. BANFIELD, *American Mineralogist* **82**, 717 (1997).
- [65] B. XIA, H. HUANG, and Y. XIE, *Materials Science and Engineering B* **57**, 150 (1999).
- [66] H. WELLER, *Angewandte Chemie International Edition* **32**, 41 (1993).
- [67] N. SERPONE, D. LAWLESS, and R. KHAIRUTDINOV, *The Journal of Physical Chemistry* **99**, 16646 (1995).
- [68] L. KAVAN, T. STOTO, M. GRÄTZEL, D. FITZMAURICE, and V. SHKLOVER, *The Journal of Physical Chemistry* **97**, 9493 (1993).
- [69] C. KORMANN, D. W. BAHNEMANN, and M. R. HOFFMANN, *The Journal of Physical Chemistry* **92**, 5196 (1988).
- [70] Y. LI, T. WHITE, and S. LIM, *Journal of Solid State Chemistry* **177**, 1372 (2004).
- [71] K. MADHUSUDAN REDDY, C. GOPAL REDDY, and S. MANORAMA, *Journal of Solid State Chemistry* **158**, 180 (2001).

- [72] A. T. KUPFFER, Illmenit, ein neues Fossil (samt Spielarten des Zirkon und Gadolinit) aus Sibirien, in *Archiv für die gesamte Naturlehre*, 10. Band, Kastner, Nürnberg, 1827.
- [73] T. A. KANDIEL, A. FELDHOFF, L. ROBBEN, R. DILLERT, and D. W. BAHNEMANN, *Chemistry of Materials* **22**, 2050 (2010).
- [74] B. OHTANI, J.-I. HANDA, S.-I. NISHIMOTO, and T. KAGIYA, *Chemical Physics Letters* **120**, 292 (1985).
- [75] I. KEESMANN, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **346**, 30 (1966).
- [76] Q. DENG, M. WEI, X. DING, L. JIANG, B. YE, and K. WEI, *Chemical Communications* **31**, 3657 (2008).
- [77] R. BUONSANTI, V. GRILLO, E. CARLINO, C. GIANNINI, T. KIPP, R. CINGOLANI, and P. D. COZZOLI, *Journal of the American Chemical Society* **130**, 11223 (2008).
- [78] B. ZHAO, F. CHEN, Q. HUANG, and J. ZHANG, *Chemical Communications* **34**, 5115 (2009).
- [79] C. WESSEL, L. ZHAO, S. URBAN, R. OSTERMANN, I. DJERDJ, B. M. SMARSLY, L. CHEN, Y.-S. HU, and S. SALLARD, *Chemistry A European Journal* **17**, 775 (2011).
- [80] M. KOBAYASHI, V. PETRYKIN, M. KAKIHANA, K. TOMITA, and M. YOSHIMURA, *Chemistry of Materials* **19**, 5373 (2007).
- [81] S. IJIMA, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [82] E. BENGU and L. MARKS, *Physical Review Letters* **86**, 2385 (2001).
- [83] B. C. SATISHKUMAR, A. GOVINDARAJ, K. R. HARIKUMAR, J.-P. ZHANG, A. CHEETHAM, and C. N. R. RAO, *Chemical Physics Letters* **300**, 473 (1999).
- [84] Y. LI, J. WANG, Z. DENG, Y. WU, X. SUN, D. YU, and P. YANG, *Journal of the American Chemical Society* **123**, 9904 (2001).
- [85] C. J. BRUMLIK and C. R. MARTIN, *Journal of the American Chemical Society* **113**, 3174 (1991).

- [86] J. BAO, C. TIE, Z. XU, Q. ZHOU, D. SHEN, and Q. MA, *Advanced Materials* **13**, 1631 (2001).
- [87] B. C. SATISHKUMAR, A. GOVINDARAJ, E. M. VOGL, L. BASUMALLICK, and C. N. R. RAO, *Journal of Materials Research* **12**, 604 (1997).
- [88] C. HIPPE, M. WARK, E. LORK, and G. SCHULZ-EKLOFF, *Microporous and Mesoporous Materials* **31**, 235 (1999).
- [89] C. H. RÜSCHER, I. BANNAT, A. FELDHOFF, L. REN, and M. WARK, *Microporous and Mesoporous Materials* **99**, 30 (2007).
- [90] E. J. W. WHITTAKER, *Acta Crystallographica* **9**, 855 (1956).
- [91] R. DOLL, *British Journal of Industrial Medicine* **12**, 81 (1955).
- [92] H. NAKAMURA and Y. MATSUI, *Journal of the American Chemical Society* **117**, 2651 (1995).
- [93] A. GHICOV and P. SCHMUKI, *Chemical Communications* **20**, 2791 (2009).
- [94] G. F. ORTIZ, I. HANZU, P. KNAUTH, P. LAVELA, J. L. TIRADO, and T. DJENIZIAN, *Electrochimica Acta* **54**, 4262 (2009).
- [95] L. DONG, Y. MA, Y. WANG, Y. TIAN, G. YE, X. JIA, and G. CAO, *Materials Letters* **63**, 1598 (2009).
- [96] O. WITTICH, *Lithium-Insertion in Titandioxid-Nanoröhren*, Diplomarbeit, Leibniz Universität Hannover, 2010.
- [97] P. G. BRUCE, B. SCROSATI, and J.-M. TARASCON, *Angewandte Chemie International Edition* **47**, 2930 (2008).
- [98] A. KUKOVECZ, M. HODOS, E. HORVÁTH, G. RADNÓCZI, Z. KÓNYA, and I. KIRICSI, *The Journal of Physical Chemistry B Letters* **109**, 17781 (2005).
- [99] D. V. BAVYKIN, V. N. PARMON, A. A. LAPKINA, and F. C. WALSH, *Journal of Materials Chemistry* **14**, 3370 (2004).
- [100] N. VIRIYA-EMPIKUL, N. SANO, T. CHARINPANITKUL, T. KIKUCHI, and W. TANTHAPANICHAKOON, *Nanotechnology* **19**, 035601 (2008).
- [101] D. V. BAVYKIN and F. C. WALSH, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, 977 (2009).

- [102] D. WANG, F. ZHOU, Y. LIU, and W. LIU, *Materials Letters* **62**, 1819 (2008).
- [103] D. L. MORGAN, H.-Y. ZHU, R. L. FROST, and E. R. WACLAWIK, *Chemistry of Materials* **20**, 3800 (2008).
- [104] J. YANG, Z. JIN, X. WANG, W. LI, J. ZHANG, S. ZHANG, X. GUO, and Z. ZHANG, *Dalton Transactions* **20**, 3898 (2003).
- [105] T. KASUGA, M. HIRAMATSU, A. HOSON, T. SEKINO, and K. NIIHARA, *Advanced Materials* **11**, 1307 (1999).
- [106] C.-C. TSAI and H. TENG, *Chemistry of Materials* **16**, 4352 (2004).
- [107] C.-C. TSAI and H. TENG, *Chemistry of Materials* **18**, 367 (2006).
- [108] X. SUN and Y. LI, *Chemistry A European Journal* **9**, 2229 (2003).
- [109] L. REN, X. QI, Y. LIU, X. ZOU, Z. HUANG, J. LI, L. YANG, and J. ZHONG, *Crystal Research and Technology* **47**, 738 (2012).
- [110] H. ZHANG and J. F. BANFIELD, *Chemistry of Materials* **17**, 3421 (2005).
- [111] M.-J. LI, Z.-Y. CHI, and Y.-C. WU, *Journal of the American Ceramic Society* **95**, 3297 (2012).
- [112] D. WU, J. LIU, X. ZHAO, A. LI, Y. CHEN, and N. MING, *Chemistry of Materials* **18**, 547 (2006).
- [113] X. WU, Q.-Z. JIANG, Z.-F. MA, M. FU, and W.-F. SHANGGUAN, *Solid State Communications* **136**, 513 (2005).
- [114] X. WU, Q.-Z. JIANG, Z.-F. MA, and W.-F. SHANGGUAN, *Solid State Communications* **143**, 343 (2007).
- [115] Q. CHEN, W. ZHOU, G. DU, and L.-M. PENG, *Advanced Materials* **14**, 1208 (2002).
- [116] G. ERIKSSON and A. PELTON, *Metallurgical Transactions B* **24B**, 795 (1993).
- [117] R. S. ROTH, T. NEGAS, and L. P. COOK, Metal Oxides Systems, in *Phase Diagramm for Ceramists*, Volume IV, The American Ceramic Society, INC., 1981.
- [118] M. WHITTINGHAM and M. DINES, *Journal of the Electrochemical Society* **124**, 1387 (1977).

- [119] N. I. SCHWARZBURGER, R. KNOBEL, H. BEHRENS, M. BINNEWIES, I. HORN, A. PELSTER, H. F. ARLINGHAUS, L. DÖRRER, and H. SCHMIDT, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **226**, 461 (2012).
- [120] J. HEINZE, *Angewandte Chemie* **11**, 823 (1984).
- [121] B. ZACHAU-CHRISTIANSEN, K. WEST, T. JACOBSEN, and S. ATLUNG, *Solid State Ionics* **28-30**, 1176 (1988).
- [122] L. KAVAN, K. KRATOCHVILOVÁ, and M. GRÄTZEL, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **394**, 93 (1995).
- [123] L. KAVAN, *The Chemical Record* **12**, 131 (2012).
- [124] T. DJENIZIAN, I. HANZU, and P. KNAUTH, *Journal of Materials Chemistry* **21**, 9925 (2011).
- [125] M. WAGEMAKER, G. J. KEARLEY, A. A. VAN WELL, H. MUTKA, and F. M. MULDER, *Journal of the American Chemical Society* **125**, 840 (2003).
- [126] Y.-K. ZHOU, L. CAO, F.-B. ZHANG, B.-L. HE, and H.-L. LI, *Journal of the Electrochemical Society* **150**, A1246 (2003).
- [127] L. KAVAN, M. ZUKALOVAA, M. KALBAC, and M. GRAETZEL, *Journal of the Electrochemical Society* **151**, A1301 (2004).
- [128] M. ZUKALOVA, M. KALBAC, L. KAVAN, I. EXNAR, and M. GRAETZEL, *Chemistry of Materials* **17**, 1248 (2005).
- [129] J. FALBE and M. REGITZ, *Römpp Chemie Lexikon, Cm - G*, 10. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1997.
- [130] P. W. ATKINS and L. JONES, *Chemie - einfach alles*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [131] P. W. ATKINS, *Physikalische Chemie*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 1996.
- [132] G. C. ZOSKI, *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [133] H. LI, X. HUANG, L. CHEN, Z. WU, and Y. LIANG, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2**, 547 (1999).

- [134] N. S. HOCHGATTERER, M. R. SCHWEIGER, S. KOLLER, P. R. RAIMANN, T. WÖHRLE, C. WURM, and M. WINTER, *Electrochemical and Solid-State Letters* **11**, A76 (2008).
- [135] A. TAGUET, B. AMEDURI, and B. BOUTEVIN, *Advances in Polymer Science* **184**, 127 (2005).
- [136] Z. CHEN, L. CHRISTENSEN, and J. R. DAHN, *Electrochemistry Communications* **5**, 919 (2003).
- [137] Z. CHEN, L. CHRISTENSEN, and J. R. DAHN, *Journal of the Electrochemical Society* **150**, A1073 (2003).
- [138] J. LI, R. B. LEWIS, and J. R. DAHN, *Electrochemical and Solid-State Letters* **10**, A17 (2007).
- [139] T. MARKS, S. TRUSSLER, A. J. SMITH, D. XIONG, and J. R. DAHN, *Journal of the Electrochemical Society* **158**, A51 (2011).
- [140] M. WINTER and J. . BESENHARD, *Chemie unserer Zeit* **33**, 252 (1999).
- [141] J. B. GOODENOUGH and Y. KIM, *Chemistry of Materials* **22**, 587 (2010).
- [142] Z. WANG, Y. SUN, L. CHEN, and X. HUANG, *Journal of the Electrochemical Society* **151**, A914 (2004).
- [143] K. EDSTRÖM, T. GUSTAFSSON, and J. O. THOMAS, *Electrochimica Acta* **50**, 397 (2004).
- [144] J. MUN, T. YIM, C. Y. CHOI, J. H. RYU, Y. G. KIM, and S. M. OH, *Electrochemical and Solid-State Letters* **13**, A109 (2010).
- [145] S. E. SLOOP, J. K. PUGH, S. WANG, J. B. KERR, and K. KINOSHITA, *Electrochemical and Solid-State Letters* **4**, A42 (2001).
- [146] H. DUMONT, S. QIAN, and B. CONWAY, *Journal of Applied Electrochemistry* **27**, 267 (1997).
- [147] A. K. VIJH, *Surface Technology* **4**, 401 (1976).
- [148] B. MARKOVSKY, F. AMALRAJ, H. E. GOTTLIEB, Y. GOFER, S. K. MARTHA, and D. AURBACH, *Journal of the Electrochemical Society* **157**, A423 (2010).

- [149] C. A. MELENDRES and C. C. SY, *Journal of the Electrochemical Society* **125**, 727 (1978).
- [150] LiOH-Eintrag in der GESTIS-Stoffdatenbank der IFA: <http://gestis.itrust.de>, abgerufen am 30.07.2014.
- [151] NaOH-Eintrag in der GESTIS-Stoffdatenbank der IFA: <http://gestis.itrust.de>, abgerufen am 30.07.2014.
- [152] KOH-Eintrag in der GESTIS-Stoffdatenbank der IFA: <http://gestis.itrust.de>, abgerufen am 30.07.2014.
- [153] D. A. SKOOG, F. J. HOLLER, and S. R. CROUCH, *Instrumentelle Analytik*, 6. Auflage, Springer-Verlag, Heidelberg, 2013.
- [154] V. PECHARSKY and P. ZAVALIJ, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Springer, New York, 2005.
- [155] P. SCHERRER, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* **1918**, 98 (1918).
- [156] U. HOLZWARTH and N. GIBSON, *Nature Nanotechnology* **6**, 534 (2011).
- [157] P. J. GODDHEW and F. J. HUMPHREYS, *Elektronenmikroskopie - Grundlagen und Anwendungen*, 1. Auflage, McGraw-Hill Book Company (UK) Limited, London, 1991.
- [158] A. FELDHOFF, *Vorlesung: Fortgeschrittene Materialanalytik*, Leibniz Universität Hannover, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, SS, 2011.
- [159] H. NISHIYAMA, T. OHSHIMA, and H. SHINADA, *Applied Surface Science* **146**, 382 (1999).
- [160] N. REID, Ultramicrotomy, in *Practical Methods in Electron Microscopy*, chapter II, Elsevier, Amsterdam, 1974.
- [161] D. SHINDO and T. OIKAWA, *Analytical Electron Microscopy for Material Science*, 1st edition, Springer, Tokyo, 2002.
- [162] D. C. JOY and D. M. MAHER, *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **13**, 260 (1980).
- [163] E. STOYANOV, F. LANGENHORST, and G. STEINLE-NEUMANN, *American Mineralogist* **92**, 577 (2007).

- [164] J. KIKKAWA, T. AKITA, M. TABUCHI, M. SHIKANO, K. TATSUMI, and M. KOHYAMA, *Electrochemical and Solid-State Letters* **11**, A183 (2008).
- [165] V. E. COSSLETT and P. DUNCUMB, *Nature* **177**, 1172 (1956).
- [166] D. E. NEWBURY and N. W. M. RITCHIE, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **28**, 973 (2013).
- [167] H. H. PERKAMPUS, *UV-VIS-Spektroskopie und ihre Anwendungen*, Springer-Verlag, Berlin, 1986.
- [168] E. PLŠKO, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **23**, 455 (1968).
- [169] K. CAMMANN, *Instrumentelle Analytische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2010.
- [170] J. TAUC, R. GRIGOROVICI, and A. VANCU, *Physica Status Solidi B* **15**, 627 (1966).
- [171] J. R. FERRARO, K. NAKAMOTO, and C. W. BROWN, Basic Theory, in *Introductory Raman Spectroscopy*, Elsevier, 2003.
- [172] J. FALBE and M. REGITZ, *Römpp Chemie Lexikon, M - Pk*, 10. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998.
- [173] H. RICHTER, Z. P. WANG, and L. LEY, *Solid State Communications* **39**, 625 (1981).
- [174] S. KELLY, F. H. POLLAK, and M. TOMKIEWICZ, *Journal of Physical Chemistry B* **101**, 2730 (1997).
- [175] V. SWAMY, A. KUZNETSOV, L. S. DUBROVINSKY, R. A. CARUSO, D. G. SHCHUKIN, and B. C. MUDDLE, *Physical Review B* **71**, 184302 (2005).
- [176] J. FALBE and M. REGITZ, *Römpp Chemie Lexikon, Pl - S*, 10. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998.
- [177] M. VIANA, P. JOUANNIN, C. PONTIER, and D. CHULIA, *Talanta* **57**, 583 (2002).
- [178] B. SPEISER, *Chemie in unserer Zeit* **15**, 21 (1981).
- [179] G. G. AMATUCCI, F. BADWAY, A. DU PASQUIER, and T. ZHENG, *Journal of the Electrochemical Society* **148**, A930 (2001).



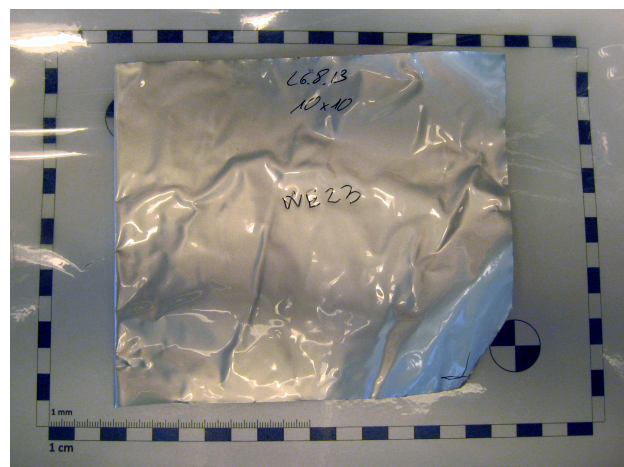
- 
- [180] R. S. NICHOLSON, *Analytical Chemistry* **37**, 1351 (1965).
- [181] R. S. NICHOLSON and I. SHAIN, *Analytical Chemistry* **36**, 706 (1964).
- [182] S. TRASATTI and P. KURZWEIL, *Platinum Metals Review* **38**, 46 (1994).
- [183] E. FRACKOWIAK and F. BÉGUIN, *Carbon* **39**, 937 (2001).
- [184] M. FARADAY, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **124**, 77 (1834).
- [185] R. K. WINGE, V. A. FASSEL, V. J. PETERSON, and M. A. FLOYD, *Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy: an Atlas of Spectral Information*, Elsevier, Amsterdam, 1985.
- [186] C. B. BOSS and K. J. FREDEEN, *Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, 2nd edition, Perkin-Elmer Corporation, 1997.
- [187] S. A. WISE and R. L. WATTERS, Certificate of Analysis, Reference Material 610, 2012.
- [188] P. D. COZZOLI, A. KORNOWSKI, and H. WELLER, *Journal of the American Chemical Society* **125**, 14539 (2003).
- [189] C.-S. KIM, B. K. MOON, J.-H. PARK, B.-C. CHOI, and H.-J. SEO, *Journal of Crystal Growth* **257**, 309 (2003).
- [190] S. ANDERSSON and A. D. WADSLEY, *Acta Crystallographica* **14**, 1245 (1961).
- [191] W. ENGLAND, J. GOODENOUGH, and P. WISEMAN, *Journal of Solid State Chemistry* **49**, 289 (1983).
- [192] S. ZHANG, Q. CHEN, and L.-M. PENG, *Physical Review B* **71**, 014104 (2005).
- [193] Q. CHEN, G. H. DU, S. ZHANG, and L.-M. PENG, *Acta Crystallographica Section B* **58**, 587 (2002).
- [194] D. FATTAKHOVA and P. KRTEL, *Journal of the Electrochemical Society* **149**, A1224 (2002).
- [195] D. FATTAKHOVA, V. PETRYKIN, J. BRUS, T. KOSTLANOVA, J. DEDECEK, and P. KRTEL, *Solid State Ionics* **176**, 1877 (2005).

- [196] D. V. BAVYKIN, B. A. CRESSEY, and F. C. WALSH, *Australian Journal of Chemistry* **60**, 95 (2007).
- [197] R. D. SHANNON and C. T. PREWITT, *Acta Crystallographica Section B* **25**, 925 (1969).
- [198] P. A. GIGUERE, *Journal of Chemical Education* **56**, 571 (1979).
- [199] E. MORGADO, M. A. DE ABREU, G. T. MOURE, B. A. MARINKOVIC, P. M. JARDIM, and A. S. ARAUJO, *Materials Research Bulletin* **42**, 1748 (2007).
- [200] G. H. DU, Q. CHEN, R. C. CHE, Z. Y. YUAN, and L.-M. PENG, *Applied Physics Letters* **79**, 3702 (2001).
- [201] S. ZHANG, L.-M. PENG, Q. CHEN, G. H. DU, G. DAWSON, and W. Z. ZHOU, *Physical Review Letters* **91**, 256103 (2003).
- [202] R. MA, Y. BANDO, and T. SASAKI, *Chemical Physics Letters* **380**, 577 (2003).
- [203] T. SASAKI, Y. KOMATSU, and Y. FUJIKI, *Journal of the Chemical Society Chemical Communications* **12**, 817 (1991).
- [204] T. SASAKI, M. WATANABE, H. HASHIZUME, H. YAMADA, and H. NAKAZAWA, *Journal of American Chemical Society* **118**, 8329 (1996).
- [205] A. NAKAHIRA, W. KATO, M. TAMAI, T. ISSHIKI, and K. NISHIO, *Journal of Materials Science* **39**, 4239 (2004).
- [206] M. SUGITA, M. TSUJI, and M. ABE, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **63**, 1978 (1990).
- [207] H. IZAWA, S. KIKKAWA, and M. KOIZUMI, *The Journal of Physical Chemistry* **86**, 5023 (1982).
- [208] D. V. BAVYKIN, J. M. FRIEDRICH, A. A. LAPKIN, and F. C. WALSH, *Chemistry of Materials* **18**, 1124 (2006).
- [209] T. BEUVIER, M. RICHARD-PLOUET, and L. BROHAN, *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 7660 (2010).
- [210] B. C. VIANA, O. P. FERREIRA, A. G. SOUZA FILHO, J. M. FILHO, and O. L. ALVES, *Journal of the Brazilian Chemical Society* **20**, 167 (2009).

- 
- [211] H. M. KIM, F. MIYAJI, T. KOKUBO, and T. NAKAMURA, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **8**, 341 (1997).
- [212] F. MIYAJI, T. YOKO, H. KOZUKA, and S. SAKKA, *Journal of Materials Science* **26**, 248 (1991).
- [213] T. GAO, H. FJELLVAG, and P. NORBY, *The Journal of Physical Chemistry B* **112**, 9400 (2008).
- [214] A. LECERF, *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* **254**, 2003 (1962).
- [215] R. RESTORI and D. SCHWARZENBACH, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* **B43**, 251 (1987).
- [216] A. R. ARMSTRONG, C. ARROUVEL, V. GENTILI, S. C. PARKER, S. M. ISLAM, and P. G. BRUCE, *Chemistry of Materials* **22**, 6426 (2010).
- [217] M. ZUKALOVÁ, M. KALBÁČ, L. KAVAN, I. EXNAR, A. HAEGER, and M. GRAETZEL, *Progress in Solid State Chemistry* **33**, 253 (2005).
- [218] B. E. CONWAY, *Journal of the Electrochemical Society* **138**, 1539 (1991).
- [219] M. G. HOSSEINI and M. M. MOMENI, *Electrochimica Acta* **70**, 1 (2012).
- [220] R. ASAHI, T. MORIKAWA, T. OHWAKI, K. AOKI, and Y. TAGA, *Science* **293**, 269 (2001).
- [221] C. BURDA, Y. LOU, X. CHEN, A. C. S. SAMIA, J. STOUT, and J. L. GOLE, *Nanoletters* **3**, 1049 (2003).
- [222] M. BEN YAHIA, F. LEMOIGNO, T. BEUVIER, J.-S. FILHOL, M. RICHARD- PLOUET, L. BROHAN, and M.-L. DOUBLET, *The Journal of Chemical Physics* **130**, 204501 (2009).
- [223] T. BEUVIER, M. RICHARD-PLOUET, and L. BROHAN, *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 13703 (2009).
- [224] J. THOMAS and M. YOON, *Applied Catalysis B: Environmental* **111-112**, 502 (2012).
- [225] Y. WANG and N. HERRON, *The Journal of Physical Chemistry* **95**, 525 (1991).

- [226] Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Eintrag in der GESTIS-Stoffdatenbank der IFA: <http://gestis.itrust.de>, abgerufen am 31.07.2014.
- [227] L. LEGRAND, A. CHAUSSE, and R. MESSINA, *Electrochimica Acta* **46**, 2407 (2001).
- [228] H. E. SWANSON and E. TATGE, *Journal of Research of the National Bureau of Standards (US)* **359**, 15 (1953).
- [229] T. OKUMURA, T. FUKUTSUKA, A. YANAGIHARA, Y. ORIKASA, H. ARAI, Z. OGUMI, and Y. UCHIMOTO, *Journal of Materials Chemistry* **21**, 15369 (2011).

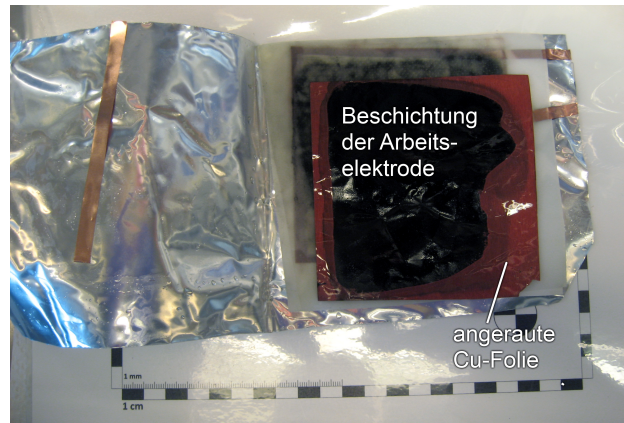
## A.1 Fotos der Pouch-Zelle



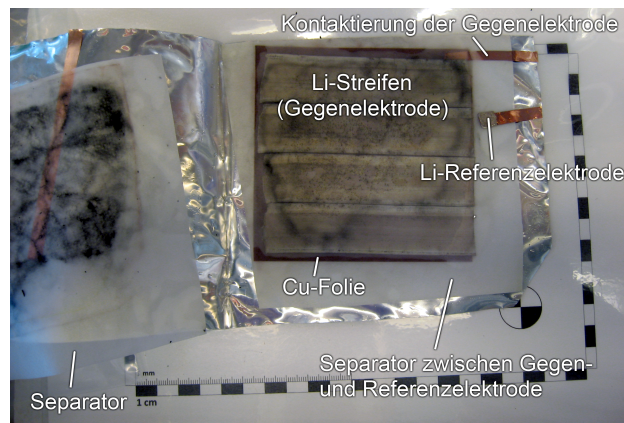
**Abbildung A.1:** Fertig montierte Pouch-Zelle mit einer Elektrodengröße von  $10 \times 10 \text{ cm}^2$ .



**Abbildung A.2:** Die geöffnete Pouch-Zelle nach erfolgter Lithiierung mit Blick auf die Rückseite der Arbeitselektrode.



**Abbildung A.3:** Die geöffnete Pouch-Zelle nach erfolgter Lithiierung mit Blick auf die Vorderseite der Arbeitselektrode.



**Abbildung A.4:** Die geöffnete Pouch-Zelle nach erfolgter Lithiierung mit Blick auf die Referenz- und Gegenelektrode.

## A.2 Zusätzliche Abbildungen

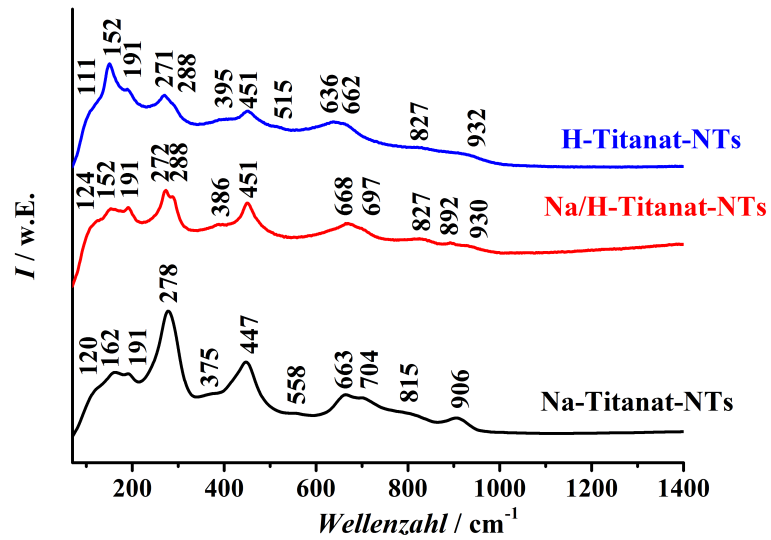


Abbildung A.5: Ramanspektren von Na-, H/Na- und H-Titanat-Nanoröhren mit Zuordnung der Wellenzahl zu den entsprechenden Peaks.

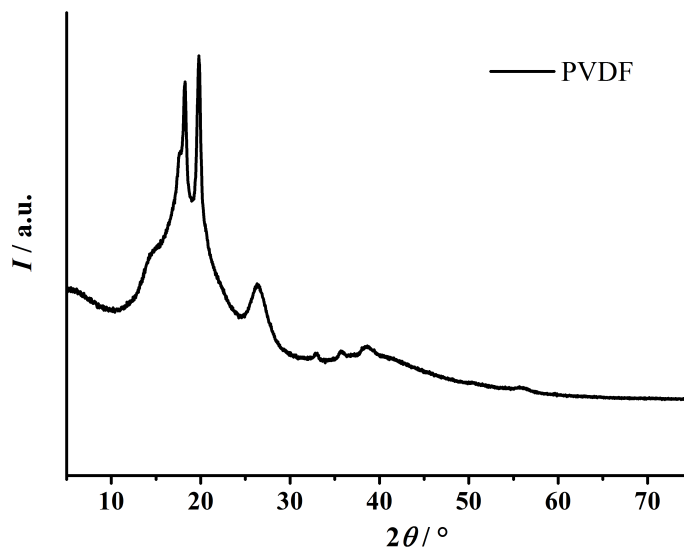


Abbildung A.6: XRD des Binders PVDF.

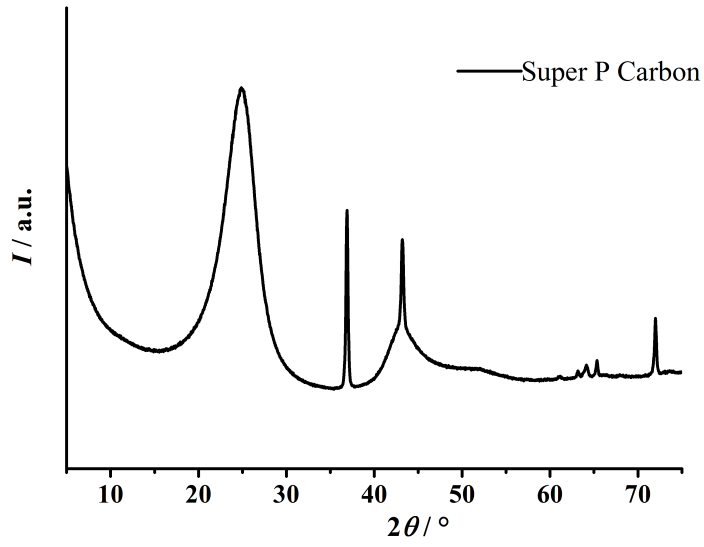


Abbildung A.7: XRD des Leitfähigkeitsadditivs SPC.

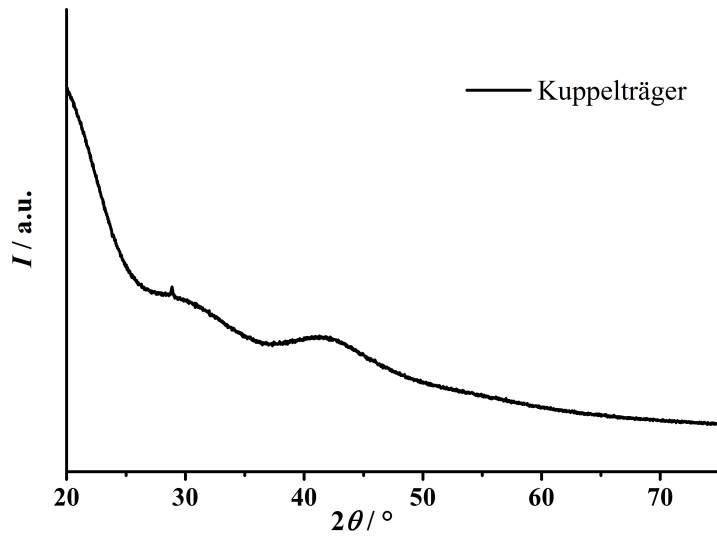


Abbildung A.8: Leermessung des XRD-Kuppelträgers A100B33 von Bruker.



# Symbolverzeichnis

## Abkürzungen

AE	Arbeitselektrode, engl. working electrode (WE)
a	anodisch
appl.	appliziert, engl. applied
a.u.	beliebige Einheit, engl. arbitrary unit
BF	Hellfeld-Abbildung im Transmissionselektronenmikroskop, engl. bright field
CV	Cyclovoltammetrie
CNT	Kohlenstoff-Nanoröhren, engl. carbon nanotubes
dest.	destilliert
DF	Dunkelfeld-Abbildung im TEM, engl. dark field
EELS	Elektronenenergieverlust-Spektroskopie, engl. engl. electron energy loss spectroscopy
EDXS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie, engl. energy dispersive X-ray spectroscopy
Eq.	Equivalent
FE-REM	Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop
GCPL	Galvanostatische Cyclisierung mit Potentiallimitierung, engl. galvanostatic cycling with potential limitation
GE	Gegenelektrode, engl. counter electrode (CE)
HR	hochaufgelöste Abbildung im Transmissionselektronenmikroskop, engl. high resolution
ICDD	engl. International Center for Diffraction Data

ICP	induktiv gekoppeltes Plasma, engl. inductively coupled plasma
k	kathodisch
LA	Laserablation
LB	Leitungsband
MS	Massenspektrometrie
NHE	Normal-Wasserstoffelektrode, engl. normal hydrogen electrode
NTs	Nanoröhren, engl. nanotubes
OES	Optische Emissionsspektroskopie
PDF	engl. Powder Diffraction File of the Joint Committee on Powder Diffraction Standards
QVRM	q Vektor Relaxations Model, engl. q vector relaxation model
red	reduziert
RE	Referenzelektrode, engl. reference electrode
rev	revesibel
RS	RANDLES-ŠEVČIK
SEI	engl. solid electrolyte interphase
SI	Internationales Einheitensystem, frz. Système international d'unités
STEM	Raster-Transmissionselektronenmikroskop, engl. scanning transmission electron microscope
TEM	Transmissionselektronenmikroskop engl. transmission electron microscope
UV	Ultraviolette Licht
VB	Valenzband
vis	sichtbares Licht, engl. visible light
XRD	Röntgendiffraktogramm, engl. X-ray diffraction pattern

## Chemikalien

DEC	Diethylcarbonat
DMC	Dimethylcarbonat
EC	Ethylencarbonat

EMC	Ethylmethylcarbonat
LiBOB	Lithium-bis(oxalato)borat
LiFAP	Lithium[tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat]
LiFSI	Lithium-bis(floursulfonyl)imid
LiTFSI	Lithium-bis(trifluormethyl)sulfonylimid
LP 40	Batterieelektrolyt: 1 M LiPF <sub>6</sub> in Ethylencarbonat : Diethylcarbonat 1:1 w/w, SelectiLite™
NMP	1-Methyl-2-pyrrolidon
PC	Propylencarbonat
PFA	Perfluoralkoxy-Polymer
PMMA	Polymethylmethacrylat, auch bekannt als Acrylglas oder Plexiglas
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PVDF-TFE-P	Poly(vinylidenfluoride-tetra-fluoroethylenpropylen)
Se-Cu58	Kupfer Folie zur Herstellung von Arbeitselektroden
SPC	Carbon black, Super P® Conductive
TiO <sub>2</sub> -B	TiO <sub>2</sub> -Bronze, eine Kristallphase von TiO <sub>2</sub>

## Symbole

$c$	Konzentration
$c_{\text{red}}$	Konzentration der reduzierten Spezies
$C$	Kapazität eines Kondensators
$d$	Netzebenenabstand
$d$	Abstand zwischen zwei Punkten, die separat aufgelöst werden (Auflösungsvermögen des Mikroskops)
$D_{\text{Li}^+}$	Diffusionskoeffizient der Li <sup>+</sup> -Ionen
$E$	Energie
$E$	Potential
$E_{\text{F}}$	Fermi-Energie
$E_{\text{g}}$	Bandlücke, engl. band gap
$F$	Faraday Konstante = 96 485.34 C/mol
$h$	Planck'sches Wirkungsquantum = $6.626 \cdot 10^{-34}$ Js

$h, k, l$	röntgenographische Indizes
$I$	Intensität
$I$	Stromstärke
$I_{\text{appl}}$	applizierte Stromstärke an einer elektrochemischen Zelle
$I_{\text{p}}$	Peak-Stromstärke
$K$	Absorptionskoeffizient
$L$	Kristallitgröße
$m$	Masse
$m_{\text{Beschichtung}}$	Masse der Beschichtung auf einer Arbeitselektrode
$m_{\text{Cu-Folie}}$	Masse einer Cu-Folie mit 10 mm Durchmesser
$m_{\text{Elektrode}}$	Masse einer Arbeitselektrode bestehend aus Cu-Folie und Beschichtung
$m_{\text{TiO}_2\text{-NTs}}$	Anteil von $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren in einer Arbeitselektrode
$M$	molare Masse
$n$	Stoffmenge
$p$	Druck
$q$	Phononenwellenvektor
$Q$	Ladungsmenge bzw. Kapazität
$Q_{\text{a}}$	anodisch umgesetzte Kapazität
$Q_{\text{k}}$	kathodisch umgesetzte Kapazität
$Q_{\text{rev}}$	reversible Kapazität
$Q_{\text{theor}}$	theoretische Kapazität einer Arbeitselektrode
$Q_{\text{Ziel}}$	benötigte Ladungsmenge um Lithium-Zielgehalt $x_{\text{Ziel}}$ zu erhalten
$R$	Reflektion
$S$	Streuungskoeffizient
$t$	Zeit
$t_{\text{Ziel}}$	benötigte Zeitspanne, in der die Stromstärke $I_{\text{appl}}$ angelegt werden muss, um Lithium-Zielgehalt $x_{\text{Ziel}}$ zu erreichen
$v$	Scanrate eines Cyclovoltagramms
$V$	Volumen
$x$	Lithiumanteil

$x_{\text{rev}}$	reversibel interkaliertes Lithium
$x_{\text{Ziel}}$	Lithium-Zielgehalt in einer Probe
$z$	Anzahl elektrochemisch umgesetzter Elektronen
$\beta$	Halbwertsbreite
$\Delta$	Änderung einer Größe
$\Gamma$	Peakbreite
$\lambda$	Wellenlänge
$\nu$	Frequenz der Strahlung
$\theta$	BRAGG-Winkel
$\rho$	Dichte
$\tau$	Kristallgröße



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Kristallstrukturen von Rutil und Anatas. . . . .	7
2.2	Kristallstrukturen von Brookit und TiO <sub>2</sub> -B. . . . .	7
2.3	Bandlücken $E_g$ bei Isolatoren, Halbleitern und elektrischen Leitern. . . . .	10
2.4	Bildungsmechanismus der Nanoröhren. . . . .	15
2.5	Partikel vor und nach der Reaktion bei 80 °C. . . . .	15
2.6	Bildungsmechanismus nach <i>Viriya-Empikul et al.</i> . . . . .	16
2.7	STEM-Bild und XRD einer mikrowellensynthetisierten Probe. . . . .	20
2.8	Die galvanische und elektrolytische Zelle. . . . .	25
2.9	Schema der elektrochemischen Li-Interkalation in TiO <sub>2</sub> -NTs. . . . .	32
2.10	Potentiallage von LP40, TiO <sub>2</sub> , Li, H <sub>2</sub> O, H <sup>+</sup> , Cu und Al <i>vs.</i> Li <sup>+</sup> /Li. . . . .	35
3.1	Wechselwirkungsvolumen des Primärelektronenstrahls in der Probe. . . . .	45
3.2	Schematische Darstellung des Dünnschnittes an einem Ultramikrotom. . . . .	46
3.3	Wechselwirkung des Primärelektronenstrahls mit der Probe im TEM. . . . .	47
3.4	Wechselwirkung des TEM-Primärelektronenstrahls mit einem Atom. . . . .	50
3.5	$E-t$ -Verlauf im CV, $I-t$ -Verlauf im GCPL. . . . .	55
3.6	Aufbau einer 3-Elektroden-Swagelok Zelle. . . . .	56
3.7	Aufbau einer Pouch-Zelle. . . . .	67
4.1	TEM- und STEM-Bilder von Na-Titanat-NTs. . . . .	73
4.2	EDXS-Elementverteilung in Na-Titanat-NTs. . . . .	73
4.3	DF-TEM-Bilder von Na-Titanat-NTs mit Kristalliten in den Wänden. . . . .	74
4.4	HR-TEM-Bild und XRD von Na-Titanat-NTs. . . . .	76
4.5	TEM-Querschnitte in Harz eingebetteter Na-Titanat-NTs. . . . .	77
4.6	CV von Na-Titanat-NTs. . . . .	78
4.7	BF- und DF-TEM von H-Titanat-NTs. . . . .	79
4.8	XRDs von Na-, Na/H- und H-Titanat-NTs. . . . .	80
4.9	XRDs von von Na-Titanat-NTs vor und nach dem Glühen. . . . .	82

4.10	XRD der H-Titanat-NTs im Vergleich zu $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ und $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/2}\square_{x/4}\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ .	83
4.11	XRD der H-Titanat-NTs im Vergleich zu $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9\cdot\text{H}_2\text{O}$ .	84
4.12	CVs und COULOMB-Effizienz von Na- Na/H- und H-Titanat-NTs.	86
4.13	Raman-Spektren von Na- Na/H- und H-Titanat-NTs.	88
4.14	Produkt nach der Hydrothermalsynthese in LiOH.	93
4.15	REM-Bild des Produktes nach der Hydrothermalsynthese in KOH.	94
4.16	XRD des Produktes nach der Hydrothermalsynthese in KOH.	95
4.17	XRD von $\text{TiO}_2$ -NTs nach unterschiedlichen Glühbedingungen.	97
4.18	TEM-Bilder von Anatas-Nanopartikeln nach der Calcination an Luft.	97
4.19	TEM-Bilder von $\text{TiO}_2$ -NTs.	98
4.20	CVs von H-Titanat und $\text{TiO}_2$ -NTs im Bereich von 0.7 V – 3.1 V.	99
4.21	$\text{Li}^+$ -Besetzung in Anatas und $\text{TiO}_2$ -B.	100
4.22	CVs von $\text{TiO}_2$ -NTs bei variierenden Scanraten.	104
4.23	Schema zur Auswertung der Kapazitätsanteile in der Gesamtprobe.	106
4.24	EELS von $\text{TiO}_2$ -NTs, die in $\text{N}_2$ geglüht wurden.	108
4.25	Raman-Spektren von H-Titanat- und $\text{TiO}_2$ -NTs.	109
4.26	Cyclovoltogramm von $\text{TiO}_2$ -NTs und von LP40.	111
4.27	Entladekapazitäten von $\text{TiO}_2$ -NTs bei variierenden Entladeraten.	113
4.28	Ausbildung unterschiedlicher $\text{TiO}_2$ -Phasen in Abhängigkeit des pH-Werts und der Dauer des Ionenaustausches.	118
4.29	CVs von $\text{TiO}_2$ -NTs und Rutil.	119
4.30	UV-vis-Plot von H-Titanat- und $\text{TiO}_2$ -NTs in diffuser Reflektion und als Tauc-Plot.	122
4.31	Zerstörung der Nanoröhren durch Druck.	123
4.32	EELS an lithiierten Nanoröhren.	128
4.33	Diffraktogramme einer Paste vor und nach der elektrochemischen Lithiierung.	130
A.1	Foto einer Pouch-Zelle.	155
A.2	Geöffnete Pouch-Zelle 1.	155
A.3	Geöffnete Pouch-Zelle 2.	156
A.4	Geöffnete Pouch-Zelle 3.	156
A.5	Ramanspektren von Na-, H/Na- und H-Titanat-Nanoröhren.	157
A.6	XRD des Binders PVDF.	157
A.7	XRD des Leitfähigkeitsadditivs SPC.	158
A.8	Leermessung des XRD-Kuppelträgers.	158



# Tabellenverzeichnis

3.1	Pastenzusammensetzung für eine AE. . . . .	64
4.1	Vergleich der Ionengrößen von $H^+$ , $H_3O^+$ und $Na^+$ . . . . .	81
4.2	Vergleich der Raman-Spektren von Na-Titanat-NTs mit <i>Bavykin et al.</i>	89
4.3	Vergleich der Raman-Spektren von Na-Titanat-NTs mit bekannten Titanatphasen. . . . .	91
4.4	Dichte von $TiO_2$ -NTs. . . . .	105
4.5	Entlade- und Lade-Kapazitäten der $TiO_2$ -NTs bei unterschiedlichen C-Raten. . . . .	114
4.6	$Li^+$ -Gehalte in verschiedenen AE der Pouch-Zellen. . . . .	124



# Lebenslauf

## Olga Wittich

geb. am 05.10.1981 in Satobolsk, Kasachstan

### Berufspraxis

- 02/2013 – 01/2014    Wissenschaftliche Mitarbeiterin  
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie (PCI)  
Leibniz Universität Hannover (LUH)
- 12/2011 – 01/2013    Wissenschaftliche Mitarbeiterin  
Institut für Technische Chemie, Ruhr-Universität Bochum
- 02/2010 – 11/2011    Wissenschaftliche Mitarbeiterin am PCI der LUH

### Schule & Studium

- 02/2010 – 03/2015    Leibniz Universität Hannover  
Promotionsstudium der Chemie  
Titel der Dissertation:  
*Elektrochemische Charakterisierung von lithiierten  
Titandioxid-Nanoröhren*
- 08/2009 – 01/2010    Diplomarbeit:  
*Lithium-Insertion in Titandioxid-Nanoröhren*
- 11/2002 – 01/2010    Leibniz Universität Hannover  
Diplomstudium der Chemie
- 02/1994 – 06/2002    Städtisches Gymnasium Goch  
Allgemeine Hochschulreife

## Preise & Stipendien

- 08/2013 – 01/2014 Förderung des Promotionsabschlusses durch das Gleichstellungsbüro der LUH
- 09/2011 Bester Posterbeitrag  
*Preparation and Characterisation of Titanate Nanotubes*  
Olga Wittich, Armin Feldhoff, Michael Wark  
German French Summer School on Electrochemistry & Nanotechnologies, Porquerolles, Frankreich

## Publikationen

*Theoretical and Experimental Study of Anatase Nanotube Formation via Sodium Titanate Intermediates*, Marie-Christine Runkel, Olga Wittich, Armin Feldhoff, Michael Wark, and Thomas Bredow, *The Journal of Physical Chemistry C*, **119**, 5048 (2015).

DOI:10.1021/jp5110399

*Picosecond Laser Fabrication of Functional Gold-Antibody Nanoconjugates for Biomedical Applications*, Annette Barchanski, Dominik Funk, Olga Wittich, Christoph Tegenkamp, Boris N. Chichkov, and Csaba L. Sajti, *The Journal of Physical Chemistry C* (2015).

DOI:10.1021/jp511162n, accepted

## Posterbeiträge

*Preparation and Characterisation of TiO<sub>2</sub> Nanotubes*

Olga Wittich, Patrick Bottke, Martin Wilkening, Michael Wark

NanoDay des Laboratoriums für Nano- und Quantenengineering (LNQE) in Hannover, Posterbeitrag, Sept. 2012

*Li Diffusion in TiO<sub>2</sub> Nanotubes as Probed by NMR*

Patrick Bottke, Olga Wittich, Michael Wark, Martin Wilkening, Yu Ren, Peter G. Bruce

Bunsenkolloquium in Hannover, Posterbeitrag, Okt. 2011

*Preparation and Characterisation of Titanate Nanotubes*

Olga Wittich, Armin Feldhoff, Michael Wark

German French Summer School on Electrochemistry & Nanotechnologies,

Porquerolles, Frankreich, Bester Posterbeitrag, Sept. 2011

*Lithium Diffusion in Interface-dominated Anodes of Titanium Dioxide*

Olga Wittich, Patrick Bottke, Armin Feldhoff, Martin Wilkening, Michael Wark

Bunsenkolloquium in Goslar, Posterbeitrag, März 2011



# Danksagung

Ich möchte meinem Doktorvater Prof. Dr. Michael Wark herzlich für die Betreuung meiner Dissertation und die zahlreichen fruchtbaren Diskussionen danken. Prof. Dr. Detlef Bahnemann danke ich für seine Tätigkeit als Zweitgutachter. Des weiteren möchte ich mich bei Prof. Dr. Jürgen Caro dafür bedanken, dass er mir einen Arbeitsplatz im Labor sowie im Büro zur Verfügung stellte. Prof. Dr. Armin Feldhoff danke ich für die Unterstützung und Einweisung in die Transmissionselektronenmikroskopie. Frank Steinbach danke ich für die Hilfe bei REM und TEM. Bei Alexander Schulz bedanke ich mich für die Aufnahme der Raman-Spektren sowie für die Hilfe mit dem XRD und für die Anfertigung der Zeichnungen der Kristallstrukturen mit der Diamond-Software. Stefan Klink aus dem Arbeitskreis von Prof. Schuhmann der RUB danke ich für die erste Einweisung in die Verwendung von Swagelok-Zellen. Dr. Ilie Hanzu danke ich für seine enorme Hilfe in der Elektrochemie, darunter seine zahlreichen praktischen Tipps beim Zusammenbau der Swagelok-Zellen und der Programmierung der elektrochemischen Experimente mit dem Autolab sowie EC-Lab. Außerdem danke ich Prof. Dr. Martin Wilkening der TU Graz für die Möglichkeit unter der Anleitung von Ilie Hanzu in Graz die Pouch-Zellen bauen zu dürfen sowie für die Nutzung der Cyclisierer. Kerstin danke ich für die vielen Mittagspausen und die aufbauenden Gespräche wenn es mal nicht so gut lief. Rieke Heinze und Christina Vollmer, meinem Kompetenzteam, danke ich für die Möglichkeit mal über den Tellerrand des chemischen Instituts hinauszusehen sowie für ihre Hilfestellung und Unterstützung bei „typischen“ Doktorandenproblemen. Ich danke ihnen auch für das Korrekturlesen, was für Nicht-Chemiker sicherlich kein Zuckerschlecken war. Olga Kufelt danke ich für ihre Freundschaft seit dem ersten Semester unseres Chemiestudiums und für das Korrekturlesen. Claudia Gasch und Brendan Ffrench danke ich für das Korrekturlesen des Abstracts.

Zuletzt möchte ich meiner Familie danken. Meinen Eltern danke ich dafür, dass sie mir ein Studium ermöglicht haben und mich auch finanziell unterstützt haben. Meinem Mann Andreas danke ich dafür, dass er die Geduld hatte meine zahlreichen Skizzen in die elektronische Form zu überführen. Außerdem danke ich ihm für seine Unterstützung und den Rückhalt in den Jahren meiner Doktoradenzeit. Meiner Schwiegermutter danke ich dafür, dass sie bereitwillig jahrelang die Betreuung unseres Sohnes übernommen hat und die Anfertigung meiner Doktorarbeit erst ermöglicht hat.