

# Darstellung und Oberflächenmodifizierung anorganischer Partikel zum Einsatz in Elastomeren und Lithium-Ionen- Batterien

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Gottfried Wilhelm Leibniz  
Universität Hannover

zur Erlangung des Grades  
**Doktor der Naturwissenschaften**  
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation von

Dipl.-Chem. Frank Jöge  
geboren am 01.02.1982 in Neuwied

2010

---

Referent: Professor Dr. M. Binnewies  
Korreferent: Professor Dr. F. Renz  
Tag der Promotion: 12.11.2010

---

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation selbständig durchgeführt und keine unerlaubten Hilfen in Anspruch genommen zu haben. Die aus fremden Quellen übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die vorliegende Arbeit wurde nicht bereits als Diplomarbeit oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2007 bis August 2010 unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. Micheal Binnewies am Institut für Anorganische Chemie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover angefertigt.

Hannover, 3. August 2010

-----

Frank Jöge

## **Danksagung**

Ich danke Herrn Professor Dr. Michael Binnewies für die interessante, anwendungsorientierte Aufgabenstellung, die mir zuteil gewordene Unterstützung und Hilfsbereitschaft sowie die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis.

Herrn Professor Dr. Franz Renz danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Allen Mitarbeitern des Instituts und im Besonderen Claudia Schulze und Marc Krey bin ich für ihre Unterstützung sehr dankbar.

Weiterhin bedanke ich mich bei allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises für die außergewöhnliche Arbeitsatmosphäre und viele hilfreiche Diskussionen.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Christoph Hoge für die vielen anregenden Debatten, die fortwährende Hilfsbereitschaft, die einmalige Arbeitsatmosphäre sowie die Durchsicht meiner Arbeit.

Auch meinen studentischen Hilfskräften und Praktikanten sei an dieser Stelle herzlich für ihre Mitarbeit gedankt. Dies gilt besonders für Jan-Kirsten Gratwohl, Dominik Klein und Fabian Homeyer.

Bei allen Beteiligten des LiVe-Projekts und insbesondere bei Simon Lux und Tobias Placke bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit.

Meinen Eltern, Maria und Dr. Hans Dieter Jöge, und meinem Bruder, Dr. Thomas Jöge, gebührt mein besonderer Dank für ihren Beistand und ihre Unterstützung während meines gesamten Studiums und Lebens.

Meiner Frau, Sandra Monique Bauer, und meinen beiden Kindern, Benjamin Peter und Lilly Mercedes Jöge, danke ich für ihre Liebe und Unterstützung sowie die vielen schönen Erlebnisse.

## Danksagung

---

Widmen möchte ich diese Arbeit meinem kürzlich verstorbenen Großvater, Heinrich Josef Jöge (1920-2010).

## **Kurzzusammenfassung**

Die Eigenschaften neuartiger Füllstoffpartikel (Chlorsiloxan-Partikel) wurden in Abhängigkeit der Syntheseparameter untersucht. Die gewonnenen Erkenntnisse wurden verwendet, um 200 g dieser Partikel zu synthetisieren, um ihre verstärkenden Eigenschaften in Elastomeren in Kooperation mit der Continental AG zu testen.

Eine Modifizierung der Partikeloberfläche nach einem in unserer Arbeitsgruppe entwickelten Verfahren wurde an verschiedenen Füllstoffen erfolgreich durchgeführt. Hierbei werden die Partikel mit Siliciumtetrachlorid und einer definierten Wassermenge behandelt, wodurch sie einerseits mit einer kieselsäureartigen Oberfläche ausgestattet oder andererseits mit fast beliebigen nukleophilen Reagenzien organofunktionalisiert werden können. Der Einfluss der Versuchsbedingungen auf die physikalischen Eigenschaften der Teilchen wurde untersucht. Das Verfahren soll im Rahmen unserer Kooperation mit der Continental AG zur Verbesserung der verstärkenden Eigenschaften bestehender Füllstoffe und zur vollständigen oder teilweisen Substitution teurer Füllstoffe und Additive durch billigere modifizierte Füllstoffe in Elastomeren dienen. Hierzu werden die Ergebnisse von vollständig beschichtetem Industrieruß (N339) vorgestellt.

Im Rahmen des BMBF-Projekts LiVe wurden Graphite nach dem in unserer Arbeitsgruppe entwickelten Verfahren modifiziert, um ihre Lebensdauer in Lithium-Ionen-Batterien zu erhöhen. Der Einfluss der Syntheseparameter auf die physikalischen Eigenschaften der Teilchen wurde untersucht. Es wurden in Lösung und in der Gasphase beschichtete sowie funktionalisierte graphitische Kohlenstoffe zum Test in elektrochemischen Zellen synthetisiert. Neben Siliciumtetrachlorid wurde Titantetrachlorid zur Beschichtung verwendet. Die Ergebnisse der in der Arbeitsgruppe von Professor Winter in Münster durchgeführten elektrochemischen Untersuchungen zeigen, dass die Lebensdauer der Elektrodenmaterialien durch die Beschichtung stark erhöht wird. Zudem erhöht sich in einigen Fällen die reversibel entnehmbare spezifische Ladung deutlich. Durch die Organofunktionalisierung lässt sich die Benetzbarkeit der Elektroden stark verbessern. Dies führt dazu, dass die maximale reversibel entnehmbare spezifische Ladung nach nur drei Lade- und Entladezyklen erreicht wird, wohingegen sie bei unfunktionalisierten Elektrodenmaterialien erst nach etwa zehn Zyklen zur Verfügung steht.

**Stichworte:** Lithium-Ionen-Batterien, Partikelsynthese, Partikelfunktionalisierung, Partikelbeschichtung, Füllstoffe

## **Abstract**

A new type of filler (chlorosiloxane-particles) was synthesized and the correlation between its properties and the synthesis parameters were examined. 200 g of these particles were produced in order to test their reinforcing behavior in elastomers, in cooperation with Continental AG.

Different commercial fillers were surface modified by a simple two step process, which was developed in our group. Firstly, the fillers were treated with siliciumtetrachloride and defined amounts of water. Secondly these materials were hydrolyzed in buffer-solution or functionalized with organic nucleophiles to obtain silica coated hydrophilic surfaces, or functionalized hydrophobic surfaces, respectively. The correlation between the physical properties and the synthesis parameters of these materials was examined. The process was used in cooperation with Continental AG to enhance the reinforcing behavior of carbon black (N339) in elastomers in order to reduce or substitute the amount of more expensive fillers and additives without compromising the performance of the final product.

Within the BMBF funded research project LiVe we applied this process to graphitic carbon to enhance its electrochemical properties and cycle life in lithium-ion batteries. The graphitic carbons were modified in a solution or in a gas phase apparatus. The correlation between the physical properties and the synthesis parameters of these materials were examined and their electrochemical performance was tested in the group of Professor Winter at the University of Münster. The surface modification leads to an increase in cycle life and in some cases to an increase of the reversible capacity. Additionally, the carbons functionalized with organic substances were easier to process and exhibited a better wettability.

**Keywords:** lithium-ion batteries, particle synthesis, particle functionalization, particle coating, fillers

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
1.1	ZIEL DER OBERFLÄCHENMODIFIZIERUNG	1
1.2	INDUSTRIERUßE UND GRAPHITISCHER KOHLENSTOFF	2
1.2.1	<i>Darstellung</i>	3
1.2.2	<i>Struktur und Oberfläche</i>	4
1.2.3	<i>Konventionelle Funktionalisierungsmethoden</i>	8
1.3	PYROGENE KIESELSÄUREN	11
1.3.1	<i>Darstellung</i>	11
1.3.2	<i>Struktur und Oberfläche</i>	12
1.3.3	<i>Konventionelle Funktionalisierungsmethoden</i>	14
1.4	OBERFLÄCHENMODIFIZIERUNG MIT SILICIUMTETRACHLORID	16
1.4.1	<i>Einfache Umsetzung</i>	16
1.4.2	<i>Reaktionskaskade</i>	17
1.4.3	<i>Mit Zusatz von Nukleophilen</i>	18
1.4.4	<i>In der Gasphase</i>	19
1.5	DARSTELLUNG VON PARTIKELN MIT REAKTIVEN OBERFLÄCHEN	21
1.5.1	<i>Entdeckung</i>	21
1.5.2	<i>Darstellung</i>	22
<b>2</b>	<b>FÜLLSTOFFE</b>	<b>24</b>
2.1	EINLEITUNG	24
2.1.1	<i>Historie</i>	24
2.1.2	<i>Füllstoffe</i>	24
2.2	OBERFLÄCHENFUNKTIONALISIERUNG VON RUßEN	27
2.2.1	<i>Oberflächenfunktionalisierung von N234</i>	27
2.2.2	<i>Charakterisierung von oberflächenfunktionalisiertem N234</i>	27
2.2.3	<i>Oberflächenfunktionalisierung von N339</i>	28
2.2.4	<i>Charakterisierung von oberflächenfunktionalisiertem N339</i>	29
2.2.5	<i>Oberflächenfunktionalisierung von N339 im Gasphasenreaktor</i>	31
2.2.6	<i>Gasphasenreaktor: Variation der Reaktortemperatur</i>	32
2.2.7	<i>Gasphasenreaktor: Variation der SiCl<sub>4</sub>-Bad-Temperatur</i>	35
2.2.8	<i>Gasphasenreaktor: Variation des Argonvolumenstroms</i>	35



## Inhaltsverzeichnis

---

2.2.9	<i>Gasphasenreaktor: Variation des Wassergehalts</i>	36
2.2.10	<i>Kurzzusammenfassung</i>	38
2.3	OBERFLÄCHENFUNKTIONALISIERUNG WEITERER FÜLLSTOFFE	39
2.3.1	<i>Oberflächenfunktionalisierung von Aerosil A200</i>	39
2.3.2	<i>Oberflächenbeschichtung weiterer Füllstoffe</i>	42
2.3.3	<i>Kurzzusammenfassung</i>	45
2.4	FÜLLSTOFFDARSTELLUNG	46
2.4.1	<i>Darstellung der Versuchsreihen I und II</i>	46
2.4.2	<i>Auswertung der Versuchsreihen I und II</i>	47
2.4.3	<i>Versuche zum Einfluss der Raumtemperatur</i>	50
2.4.4	<i>Darstellung der Versuchsreihen III und IV</i>	51
2.4.5	<i>Auswertung der Versuchsreihen III und IV</i>	53
2.4.6	<i>Kurzzusammenfassung</i>	57
2.5	KONZEPTION UND TESTERGEBNISSE DER DARGESTELLTEN UND MODIFIZIERTEN FÜLLSTOFFE IN ELASTOMERENMISCHUNGEN	57
2.5.1	<i>Zielsetzung</i>	58
2.5.2	<i>Konzept</i>	58
2.5.3	<i>Darstellung der CSN-Partikel</i>	59
2.5.4	<i>Darstellung von beschichtetem N339</i>	60
2.5.5	<i>Ergebnisse der Testmischung des modifizierten N339</i>	61
2.5.6	<i>Ausblick</i>	62
<b>3</b>	<b>LITHIUM-IONEN-BATTERIEN</b>	<b>63</b>
3.1	EINLEITUNG	63
3.1.1	<i>Motivation</i>	63
3.1.2	<i>Historische Entwicklung</i>	66
3.2	AUFBAU UND FUNKTIONSPRINZIP	69
3.2.1	<i>Aufbau und Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batterie</i>	69
3.2.2	<i>Solid electrolyte interphase (SEI)</i>	69
3.3	ANODENMATERIALIEN	71
3.3.1	<i>Lithium</i>	71
3.3.2	<i>Metalloxide</i>	72
3.3.3	<i>Legierungen</i>	72
3.3.4	<i>Kohlenstoffreiche Materialien (Ruße und Graphite)</i>	72

## Inhaltsverzeichnis

---

3.4	OBERFLÄCHENMODIFIZIERUNG VON ANODENMATERIALIEN	75
3.4.1	<i>Oberflächenbeschichtung von SLP30</i>	75
3.4.2	<i>Charakterisierung von oberflächenbeschichtetem SLP30</i>	76
3.4.3	<i>Oberflächenbeschichtung von SLP30 mit Titan-tetrachlorid</i>	79
3.4.4	<i>Charakterisierung von mit Titan-tetrachlorid beschichtetem SLP30</i>	79
3.4.5	<i>Oberflächenbeschichtung von SLP30 mit Ethan- und Hexandiol</i>	81
3.4.6	<i>Oberflächenbeschichtung von SLP30 in der Gasphase</i>	81
3.4.7	<i>Oberflächenbeschichtung von KS6L mit <math>\text{SiCl}_4</math> und <math>\text{TiCl}_4</math></i>	82
3.4.8	<i>Oberflächenbeschichtung von Nano-Silicium mit Silicium-tetrachlorid</i>	83
3.4.9	<i>Oberflächenfunktionalisierung von SLP30 und Nano-Silicium</i>	83
3.4.10	<i>Kurzzusammenfassung</i>	86
3.5	ELEKTROCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN	86
3.5.1	<i>Allgemein</i>	86
3.5.2	<i>Ergebnisse der Versuche 1, 4 und 6 aus Tabelle 3.2 mit PVdF als Binder</i>	88
3.5.3	<i>Ergebnisse der Versuche 1, 4 und 6 aus Tabelle 3.2 mit Na-CMC als Binder</i>	91
3.5.4	<i>Ergebnisse der Versuche 3 und 4 aus Tabelle 3.6 mit PVdF als Binder</i>	93
3.5.5	<i>Schlussfolgerungen und Ausblick</i>	94
4	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>	<b>97</b>
5	<b>ANHANG</b>	<b>99</b>
5.1	ANALYSEGERÄTE UND METHODEN	99
5.1.1	<i>Rasterelektronenmikroskopie (REM)</i>	99
5.1.2	<i>BET-Methode</i>	99
5.1.3	<i>C/S-Analyse</i>	99
5.1.4	<i>Infrarotspektroskopie (IR)</i>	99
5.1.5	<i>Rücktitration zur Bestimmung des Chlorgehalts</i>	100
5.1.6	<i>SEARS-Titration</i>	100
5.1.7	<i>Röntgenfluoreszenzanalyse</i>	100
5.2	VERWENDETE CHEMIKALIEN	101
5.3	ALLGEMEINE VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	102
5.3.1	<i>Allgemeine Versuchsdurchführung in Lösung</i>	102
5.3.2	<i>Allgemeine Versuchsdurchführung in der Gasphase</i>	102
5.3.3	<i>Hydrolyse in Lösung</i>	103

## Inhaltsverzeichnis

---

5.3.4	<i>Hydrolyse in der Wirbelschicht</i>	103
5.3.5	<i>Partikelfunktionalisierung in Lösung</i>	103
5.4	CSN-PARTIKEL: PROBENBEZEICHNUNGEN, VERSUCHSBEDINGUNGEN, MESSWERTE UND MESSFEHLER	104
<b>6</b>	<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS</b>	<b>108</b>
<b>7</b>	<b>TABELLENVERZEICHNIS</b>	<b>111</b>
<b>8</b>	<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</b>	<b>112</b>
<b>9</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>113</b>
<b>10</b>	<b>LEBENS LAUF</b>	<b>117</b>

# **1 Einleitung**

## **1.1 Ziel der Oberflächenmodifizierung**

Das Ziel einer Oberflächenmodifizierung besteht allgemein darin, die Oberfläche den Anwendungsbedingungen anzupassen. Hierbei gibt es zwei Möglichkeiten, dieses Ziel zu erreichen. Man kann eine Oberfläche ganz oder teilweise mit einem Material beschichten oder mit organischen Verbindungen funktionalisieren.

Die Beschichtung einer Oberfläche dient in der Technik zum Beispiel zum Schutz der Oberfläche vor Umwelteinflüssen oder umgekehrt zum Schutz der Umgebung. Außerdem lässt sich die Oberflächenaktivität an die umgebende Matrix anpassen.

Die Funktionalisierung von Oberflächen kann ebenfalls zur Anpassung der Oberflächenaktivität oder zur Verankerung von funktionellen Gruppen an der Oberfläche dienen. Diese ermöglichen eine gezielte Wechselwirkung mit der umgebenden Matrix. Anwendung finden diese Techniken zum Beispiel bei der Oberflächenbeschichtung von Blechen und Stählen, der Darstellung protonenleitender Membranen in Brennstoffzellen<sup>1</sup> und in der Biomedizintechnik. Im letztgenannten Fall können Implantate mit Silica (Silicium-Sauerstoffverbindungen) beschichtet werden, um das unkontrollierte Aufwachsen von Narbengewebe zu verhindern, welches die Implantate zerstören kann. Die Silica-Schicht kann anschließend funktionalisiert werden um gezielt Wirkstoffe im Bereich des Implantats freizusetzen.<sup>2</sup>

Im Fall sehr kleiner Partikel, deren Oberfläche im Verhältnis zum Volumen besonders groß ist und die daher eine besonders hohe Kontaktfläche mit der sie umgebenden Matrix besitzen, ist die Oberflächenbeschaffenheit maßgeblich für das chemische Verhalten des Kompositmaterials.

In dieser Arbeit sollen Partikel mit reaktiver Oberfläche synthetisiert und ihre Eigenschaften sowie ihr Verhalten in Elastomeren in Kooperation mit der Continental AG untersucht werden. Ziel ist es, neue Materialien für die Reifenherstellung zu testen bzw. bekannte Materialien durch günstigere zu ersetzen. Hierzu sollen nicht kommerziell erhältliche Chlorsiloxanpartikel (CSN-Partikel) dargestellt und Industrieruße und weitere Füllstoffe beschichtet und teilweise funktionalisiert werden. Damit die Materialien gezielt und reproduzierbar dargestellt werden können, soll der Einfluss der Syntheseparameter auf die physikalischen Eigenschaften untersucht werden.

Im Rahmen des BMBF-Projekts LiVe, welches sich mit der Verbesserung von Materialien zum Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien beschäftigt, sollen graphitische Kohlenstoffe mit dem Ziel beschichtet und funktionalisiert werden, ihre Langzeitstabilität in elektrochemischen Zellen zu erhöhen. Außerdem soll der Einfluss der Beschichtung auf die reversibel entnehmbare spezifische Ladung untersucht werden.

Vor den Tests im Anwendungsmedium soll der Einfluss der Beschichtung und Funktionalisierung auf die physikalischen Eigenschaften der behandelten Partikel untersucht werden, um Rückschlüsse auf den Wirkmechanismus ziehen zu können. Zur Beurteilung sollen die BET-Oberfläche, der Chlorgehalt, der Kohlenstoff- und/oder Schwefelgehalt, IR-Spektren, REM- und TEM-Bilder, Röntgenfluoreszenzspektren und ICP-OES Messungen aufgenommen / durchgeführt und ausgewertet werden. Bei den dargestellten CSN-Partikeln sollen außerdem der mittlere Partikeldurchmesser und die SEARS-Zahl bestimmt werden.

Die gewonnenen Erkenntnisse sollen eine zielgenaue Modifizierung der Partikel für bestehende und neue Anwendungsgebiete ermöglichen.

### **1.2 Industrieruße und graphitischer Kohlenstoff**

Industrieruße und graphitischer Kohlenstoff bestehen aus  $sp^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff der Graphen-Schichten ausbildet. Innerhalb der Schichten sind die Kohlenstoffatome durch  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen verknüpft, während zwischen den Schichten lediglich Van-der-Waals-Wechselwirkungen auftreten. Die Materialien unterscheiden sich durch die Anordnung und Ausdehnung der Graphen-Schichten.

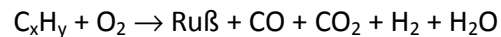
Im Folgenden werden Industrieruße auch als Ruße<sup>a</sup> bezeichnet. Bei graphitischen Kohlenstoffen handelt es sich um Materialien, die einen Abstand der Graphen-Schichten zwischen dem des idealen Graphits (0,3354 nm) und dem des nicht-graphitischen Kohlenstoffs (0,344 nm) aufweisen.<sup>3</sup> Diese werden nachfolgend auch als Graphite bezeichnet.

---

<sup>a</sup> Hiermit sind nicht die bei der Verbrennung kohlenstoffhaltiger Materialien erhaltenen Nebenprodukte, sondern ausschließlich gezielt synthetisierte Industrieruße gemeint.

### 1.2.1 Darstellung

Industrieruße werden durch thermische Zersetzung oder thermisch oxidative Zersetzung von Kohlenwasserstoffen erzeugt. Das bedeutendste Verfahren zur Ruß-Herstellung ist das Furnace-Verfahren nach dem 95 % des Industrierußes weltweit produziert werden. Hierbei wird Erdöl in eine Erdgasflamme eingesprüht und zusammen mit zugeführtem Luftsauerstoff bei Temperaturen von 1300 bis 1900°C zur Reaktion gebracht.<sup>4</sup>



Zunächst bilden sich Radikale, die anschließend zu Polymeren oder polyzyklischen Verbindungen rekombinieren. Durch deren Kondensation kommt es zur Bildung von Reaktionskeimen, an deren Oberfläche Graphen-Schichten aufwachsen. Es bilden sich sphärische Primärpartikel, die sich zu anisotropen Agglomeraten zusammenlagern, welche durch Aufwachsen weiterer Graphen-Schichten fest verbundene Aggregate bilden.<sup>5</sup> Die gebildeten Rußpartikel werden durch eingesprühtes Wasser schlagartig auf ca. 700 °C abgekühlt, um Nebenreaktionen zu vermeiden. Durch die Variation der Prozeßparameter lassen sich die Primärpartikelgröße, die Partikelgrößenverteilung, die spezifische Oberfläche, sowie die Aggregation der Ketten (welche auch als Primärstruktur bezeichnet wird) einstellen. Zu den Prozessparametern gehören die Reaktionstemperatur, die Verweilzeit, die Zugabe von Alkalimetallsalzen und der Reaktortyp. Außerdem werden die oben genannten Eigenschaften auch durch das verwendete Ausgangsmaterial (Feedstock) beeinflusst. Dieses ist ebenfalls maßgeblich für die funktionellen Gruppen, die sich zumeist an den Kanten der Graphen-Schichten befinden, und die Farbe des synthetisierten Rußes verantwortlich.<sup>4</sup> Elemente, die häufig in Rußen vorkommen, sind Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel. Die industriellen Anwendungen von Industrierußen sind vielseitig. So werden Ruße für Leitfähigkeits-, Farb- und Lack-, sowie Gummianwendungen großtechnisch eingesetzt, wobei jährlich allein 10<sup>7</sup> Tonnen Gummiruße für die Reifenproduktion hergestellt werden. Leitfähigkeitsruße werden zum Teil durch die thermische Zersetzung von Acetylen dargestellt und zeichnen sich durch eine besonders hohe Reinheit und Leitfähigkeit aus.<sup>5,6</sup>

Graphit wird in natürlichen Lagerstätten abgebaut oder synthetisch aus graphitisierbarem Kohlenstoff (z.B. Koks) bei erhöhter Temperatur und zum Teil auch erhöhten Drücken in einer Inertgasatmosphäre hergestellt. Kohlenstoffreiche Materialien lassen sich

graphitisieren, wenn sie während der thermischen Zersetzung (Pyrolyse) flüssig oder gasförmig werden. Bleibt das kohlenstoffreiche Material unter den Pyrolysebedingungen fest, so kann es sich nicht zum Graphit umlagern. Während der Pyrolyse der graphitisierbaren kohlenstoffreichen Materialien werden zunächst Bindungen gebrochen und Radikale gebildet. Diese lagern sich um und es kommt zu thermischen Polymerisationen und Polykondensationen. Die entstandenen Zwischenprodukte werden aromatisiert und aliphatische Kohlenwasserstoffe werden abgespalten oder dehydrogeniert. Im Anschluss an die Pyrolyse werden Stickstoff- und Schwefelatome (ab 1670 K und 1870 K) abgespalten. Bei Temperaturen von 2500 K kommt es zur Graphitisierung, wobei Gitterdefekte beseitigt werden, wodurch sich die Graphen-Schichten parallel anordnen können und sich ihr Abstand verringert. Außerdem erhöht sich die Anzahl der parallel angeordneten Graphen-Schichten, sowie deren Größe. Die industriell am meisten genutzte Methode zur Darstellung synthetischer Graphite ist die Graphitisierung in elektrischen Öfen bei etwa 2500 K. Weitere Verfahren sind die Gasphasenabscheidung flüchtiger Kohlenstoffverbindungen sowie die Kondensation von Kohlenstoffdampf (pyrolytischer Graphit).<sup>3</sup>

Graphit wird als Elektrodenmaterial, in Schmiermitteln und als Graphit-Ton-Mischung in Bleistiften verwendet. Aufgrund seiner dem Blei ähnlichen optischen Eigenschaften wurde Graphit im 16. Jahrhundert plumbago genannt, was so viel bedeutet wie „schreibt wie Blei“. Diesem Umstand verdankt der Bleistift seinen Namen.<sup>3</sup>

### **1.2.2 Struktur und Oberfläche**

Industrieruße bestehen aus sphärischen Primärpartikeln. Diese bestehen aus einem ungeordneten (Nukleations-)Kern, auf dem Graphen-Schichten parallel zur Oberfläche aufgewachsen sind. Die Ordnung der polykristallinen Primärpartikel nimmt hierbei von innen nach außen zu. Kristalline Bereiche kann man mittels Röntgendiffraktometrie erkennen, wenn diese aus drei oder mehr parallel angeordneten Graphen-Schichten bestehen. Industrieruße haben kristalline Bereiche von 1,5 bis 2 nm Länge und 1,2 bis 1,5 nm Breite was 4 bis 5 parallel angeordneten Graphen-Schichten entspricht. Der Anteil der kristallinen Bereiche liegt zwischen 60 und 90 %.<sup>4,5</sup> Der mittlere Abstand der Graphen-Schichten ist größer als im Graphit, kann aber durch thermische Behandlung verringert werden.

Die Primärpartikel sind über chemische Bindungen zu anisotropen Aggregaten verknüpft, welche als Primärstruktur bezeichnet werden. Diese werden beim Einmischen in eine Gummimischung nicht zerstört. Die Aggregate lagern sich zu Agglomeraten zusammen, welche durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen verknüpft sind und als Sekundärstruktur bezeichnet werden. Diese wird beim Einmischen in Polymere teilweise, aber nicht vollständig zerstört, da die dafür notwendige Energie auch Gummibestandteile zersetzen würde.

Industrieruße bestehen je nach Herstellungsverfahren zu 97 bis 99,7 % aus Kohlenstoff und zu 0,3 bis 3 % aus Fremdatomen wie Sauerstoff, Schwefel, Wasserstoff und Stickstoff, sowie metallischen Verunreinigungen im ppm Bereich. Sie werden nach der ASTM D 1765 klassifiziert. Hierbei beschreibt der Buchstabe ihren Einfluss auf die Vernetzungsgeschwindigkeit. Es wird zwischen normal (N: normal) und langsam vernetzenden (S: slow) Rußen unterschieden. Die erste Ziffer teilt die Industrieruße nach Primärpartikelgrößen- und BET-Größenbereichen auf. Die in dieser Arbeit verwendeten Ruße sind in Tabelle 1.1 aufgeführt.

**Tabelle 1.1: Charakterisierung der Industrieruße N234 und N339<sup>4</sup>**

Ruß	BET (m <sup>2</sup> /g)	CTAB-Zahl (m <sup>2</sup> /g)	DBP (ml/100 g)	24M4DBP (ml/100 g)	Anwendungen
N234	126	119	125	100	Reifenlauffläche Reifenlauffläche
N339	96	95	120	101	und abriebfeste Gummiprodukte

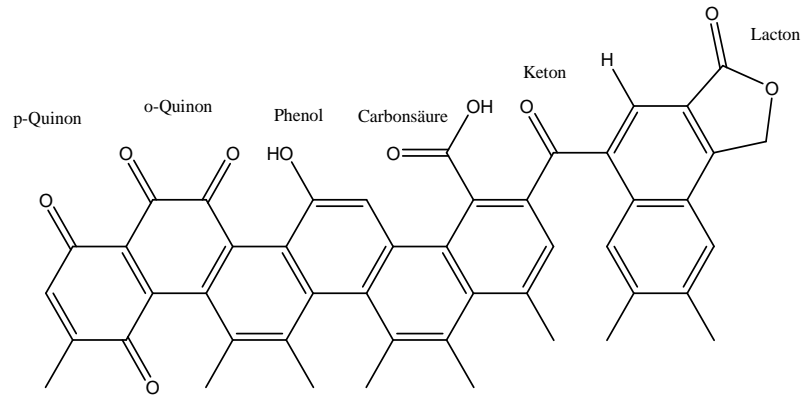
Die Charakterisierungsmethoden aus Tabelle 1.1 geben Aufschluss über verschiedene Eigenschaften der Rußpartikel. Durch die Adsorption von Stickstoffmolekülen an der Partikeloberfläche und die Auswertung der daraus resultierenden Isothermen im Bereich der linearen Steigung bei geringen Stickstoffpartialdrücken lässt sich die spezifische Oberfläche der Rußpartikel bestimmen. Diese Methode wurde von Brunauer, Emmet und Teller entwickelt und wird daher als BET-Messung bezeichnet.<sup>7, 8</sup> Die spezifische Oberfläche wird durch die innere Oberfläche (Poren der Partikel) und die äußere Oberfläche (geometrische Oberfläche der Partikel) verursacht. Durch die Auswertung der



BET-Isothermen lassen sich die Größe, die Größenverteilung und das Porenvolumen der Poren der Rußpartikel bestimmen.<sup>9</sup> Die geometrische Oberfläche lässt sich durch die CTAB-Adsorption (Cetyltrimethylammoniumbromid) aus wässriger Lösung nach ASTM D 3765 bestimmen. Entscheidend hierfür ist, dass das verwendete Reagenz zu groß ist, um in die Poren einzudringen und nicht mit der Oberfläche reagiert. Misst man im Rasterelektronenmikroskop (REM) oder im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) den Durchmesser der Primärpartikel, sowie die Größenverteilung aus, so kann man daraus unter der Annahme, dass es sich um kugelförmige Partikel handelt, die geometrische Oberfläche berechnen. Aus den Bildern der Elektronenmikroskopie lassen sich auch Abschätzungen über die Struktur und das Leervolumen der Rußpartikelagglomerate treffen. Das Leervolumen der Agglomerate, welches für die Eigenschaften einer Gummimischung von Bedeutung ist (siehe 2.1.2), lässt sich ebenfalls durch die DBP-Zahl nach ASTM D 2414 ausdrücken. Hierbei wird zum Industrieruß in einem Messknetter kontinuierlich Dibutylphthalat hinzugegeben, bis sich das Drehmoment drastisch ändert. An diesem Punkt ist das Leervolumen durch das Reagenz vollständig ausgefüllt. Beim Einmischen der Rußpartikel in Gummimischungen werden die Agglomerate teilweise abgebaut, wodurch das Leervolumen reduziert wird. Dies wird bei der 24M4 Methode zur Messung der DBP-Zahl simuliert. Die Ruße werden hierbei vor der Messung vier Mal mit einem Druck von 165,5 MPa vorverdichtet, um die Agglomerate teilweise abzubauen.<sup>4,5</sup> Die Wechselwirkungen von Polymeren mit Füllstoffen hängen neben der Struktur und dem Leervolumen sehr stark vom Primärpartikeldurchmesser (und damit der geometrischen Oberfläche) sowie dem Aufbau der Oberfläche und der dort vorhandenen funktionellen Gruppen ab. Die funktionellen Gruppen an der Rußpartikeloberfläche enthalten zum größten Teil Sauerstoffatome und befinden sich an den Kanten der Graphen-Schichten. Furnace Ruße haben einen Sauerstoffanteil von 0,2 bis 2 w%<sup>b</sup> und haben basische funktionelle Gruppen an der Partikeloberfläche. Der Sauerstoffanteil kann durch eine Nachbehandlung mit Sauerstoff, Ozon oder anderen Oxidationsmitteln auf bis zu 15 w% gesteigert werden. Hierbei werden überwiegend saure funktionelle Gruppen an der Partikeloberfläche erzeugt und der pH-Wert in wässriger Lösung sinkt von größer als 7 auf ca. 2 bis 4.<sup>5</sup> Eine schematische Darstellung der funktionellen Gruppen an der Oberfläche von Industrierußen ist in Abbildung 1.1 gezeigt.

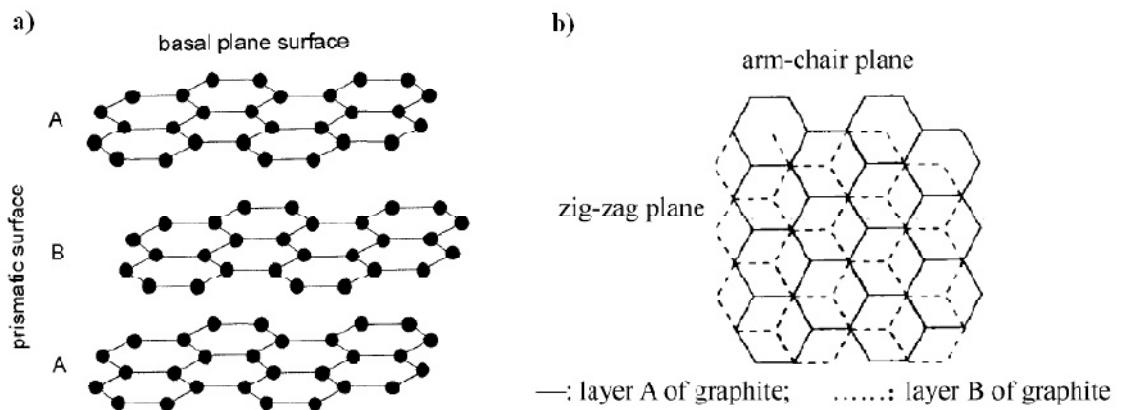
---

<sup>b</sup> Für die Einheit Gewichtsprozent / Massenprozent für die es kein genormtes Zeichen gibt wird in dieser Arbeit die Abkürzung w% verwendet.



**Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der funktionellen Gruppen an der Oberfläche von Industrierußen<sup>5,10</sup>**

Die Graphen-Schichten von Graphiten und graphitischen Kohlenstoffen haben einen geringeren Abstand und besitzen eine größere Ausdehnung als bei den Industrierußen. Die Oberfläche besteht aus der Oberfläche der Schichten (basal plane surface) und den Kanten der Schichten (edge plane oder prismatic surface). Die Kanten der Schichten beim hexagonalen Graphit haben zwei verschiedene Anordnungen. Diese werden "zig-zag" und "arm-chair plane" (Ebene) genannt. Dies ist in Abbildung 1.2 dargestellt.<sup>11</sup>



a) Struktur und Oberflächen von hexagonalem Graphit b) Anordnungen der Kantenfläche von hexagonalem Graphit  
**Abbildung 1.2: Struktur von hexagonalem Graphit<sup>11-13</sup>**

Die Oberfläche der Graphen-Schichten ist im Graphit weitestgehend frei von Defekten und Fremdatomen. An den Kanten sind wie beim Industrieruß die funktionellen Gruppen, die Sauerstoffatome enthalten, entscheidend für die Eigenschaften. Sie bestimmen den pH-Wert, den Grad der Benetzung der Oberfläche durch verschiedene Lösungsmittel und die Reaktivität gegenüber verschiedenen Funktionalisierungsreagenzien.

In Lithium-Ionen-Batterien werden Graphite als Anodenmaterialien verwendet, da sie reversibel Lithium-Ionen ein- und auslagern können. Die funktionellen Gruppen an den Kanten der Graphite sind mitverantwortlich für die Einlagerungsgeschwindigkeit und das

Einlagerungsvermögen von Lithium-Ionen sowie der Ausbildung der "solid electrolyte interphase" (SEI), welche das Zyklierungsverhalten von graphitischen Anodenmaterialien stark beeinflusst (siehe Abschnitt 3.2.2). Da der Anteil der Kantenflächen der Graphenschichten in graphitischen Kohlenstoffen geringer ist als bei den Industrierußen, ist es im Allgemeinen schwieriger sie zu funktionalisieren.

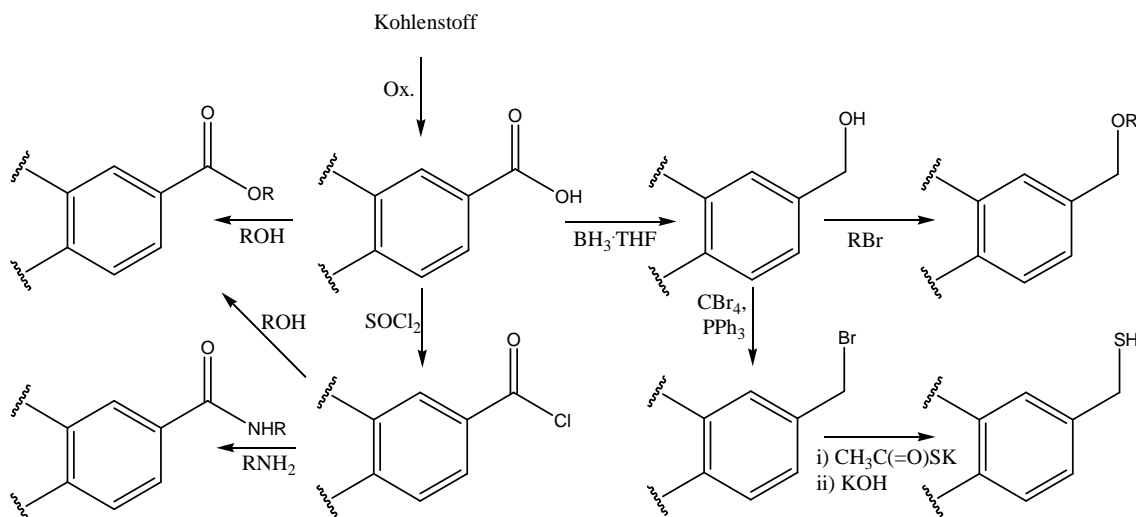
### **1.2.3 Konventionelle Funktionalisierungsmethoden**

Zur Modifizierung der graphitischen Kohlenstoffe und Industrieruße können Fremdatome in das Kohlenstoffgitter eingebaut werden, um dessen Eigenschaften (z.B. Leitfähigkeit, Farbe, Lithium-Einlagerung) zu beeinflussen. Alternativ können funktionelle Gruppen an der Oberfläche verankert werden, welche die Eigenschaften der Oberfläche (z.B. Benetzbarkeit, Lithiumdiffusionsgeschwindigkeit, Reaktivität) verändern.

Um Fremdatome in das Kohlenstoffgitter zu integrieren, kann man diese während der Herstellung der graphitischen Kohlenstoffe und Industrieruße den Ausgangsmaterialien beimischen.<sup>14</sup>

Zur Funktionalisierung der Oberfläche kann man diese aktivieren, indem man sie zunächst von Fremdatomen reinigt und sie anschließend oxidiert. Hierbei befreit man die Oberfläche von Fremdatomen, indem man sie im Vakuum erhitzt oder in Kaliumhydroxid-Lösung elektrochemisch reduziert. Anschließend wird die Partikeloberfläche mit oxidierenden Gasen (z.B. Luft, Sauerstoff, Ozon) oder in oxidierenden Lösungen (z.B. Salpetersäure, Wasserstoffperoxid, Permanganat-Lösung) oxidiert.<sup>15</sup> Hierdurch kommt es zur Bildung von Mikroporen im Kohlenstoffmaterial und es ändert sich die Benetzbarkeit der Oberfläche, weil sich je nach eingestellten Bedingungen unterschiedliche sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen an der Partikeloberfläche bilden (z.B. Ketene, Phenole, Lactone, Ether, Carbonsäuren).<sup>11, 14, 15</sup> Diese dienen als Ankerpunkte für Oberflächenmodifikationen.

Carbonsäuren können direkt verestert werden oder mit Thionylchlorid zum Säurechlorid umgesetzt und dann verestert oder mit Aminen zu Peptidbindungen verknüpft werden.<sup>16</sup> Außerdem lassen sie sich mit  $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$  zu Hydroxylgruppen reduzieren, welche sich mit Organohalogeniden zu den entsprechenden Ethern umsetzen. Die Hydroxylgruppen lassen sich auch mit  $\text{CBr}_4$  und  $\text{PPh}_3$  in Bromide umwandeln, welche sich mit  $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{SK}$  zum Thioester umsetzen, aus dem durch Hydrolyse in Kaliumhydroxid-Lösung ein Thiol entsteht.<sup>17</sup>



**Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der Funktionalisierung der Kohlenstoffoberfläche über Carbonsäuregruppen**

Auch bei der Funktionalisierung der Oberfläche über Alkoxy- und Chlorsilane werden die sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen an der Partikeloberfläche als Ankerpunkte genutzt. Es entstehen hydrolyseempfindliche Silyletherbindungen, welche durch die Quervernetzung der Silane stabilisiert werden. Ein Nachteil dieser weit verbreiteten Methode ist die begrenzte Auswahl an Silanen sowie deren erhöhter Anschaffungspreis gegenüber bifunktionellen organischen Alkoholen und Aminen.<sup>18</sup>

Ohne vorherige Oxidation der Partikeloberfläche lassen sich Industrieruße und graphitische Kohlenstoffe mit Fluor hydrophobisieren. Hierbei wird das gasförmige Fluor bei erhöhter Temperatur (bis zu 250 °C) über die Partikel geleitet.<sup>19</sup> Nach derselben Methode kann man die kohlenstoffreichen Materialien auch mit Brom und Chlor behandeln, wodurch leicht zu substituierende funktionelle Gruppen an der Partikeloberfläche entstehen.<sup>20</sup>

Unbehandelte Graphitoberflächen lassen sich mit Diazonium-Salzen unter reduktiven Bedingungen funktionalisieren. Die Reduktion kann elektrochemisch oder durch die Zugabe reduzierender Reagenzien bewirkt werden. Beispielsweise lässt sich die Partikeloberfläche mit Sulfonsäuregruppen funktionalisieren, indem man die Partikel in eine Lösung mit 4-Sulphonatphenyldiazonium-Salz und phosphoriger Säure als Reduktionsmittel gibt.<sup>21</sup> Die Diazonium-Salze können hierbei auch in situ in der Lösung erzeugt werden. Um Sulfonsäuregruppen an der Partikeloberfläche zu verankern, können die kohlenstoffreichen Materialien auch mit dem Dampf rauchender Schwefelsäure im

Autoklaven umgesetzt werden.<sup>22</sup> Eine weitere, elektrochemische Methode ist die reduktive Zersetzung von symmetrisch oder unsymmetrisch substituierten Diaryliodonium-Salzen an der Partikeloberfläche.<sup>23</sup>

Um die Oberflächeneigenschaften zu verändern oder um die Kohlenstoffe vor Reaktionen zu schützen (z.B. dem Exfolieren in Lithium-Ionen-Batterien), können diese mit Polymeren beschichtet werden. Die Beschichtung kann nach unterschiedlichen Methoden erfolgen. Die Polymere können an funktionelle Gruppen der Kohlenstoffoberfläche oder über verknüpfende Moleküle angebunden werden (grafting to). Der Nachteil dieser Methode ist, dass aufgrund der großen sterischen Hinderung der Polymere die Anbindung erschwert ist. Um diesen Nachteil zu umgehen, können funktionelle Gruppen an der Oberfläche verankert werden, die die Polymerisation mit Monomeren in Lösung starten (grafting from). Außerdem kann das Polymer in Anwesenheit der Kohlenstoffpartikel aus einer Lösung der Monomere ausgefällt werden, wodurch die Partikel vom Polymer eingehüllt werden. Hierbei wird das Polymer meist nicht kovalent an die Oberfläche gebunden. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist, dass die Partikeloberflächen durch das Polymer nicht einheitlich mit derselben Schichtdicke bedeckt werden. Diesen Nachteil kann man durch eine elektrochemische reduktive Polymerisation an der Partikeloberfläche beseitigen, wenn das resultierende Polymer ein Isolator ist. Hierdurch werden nur Oberflächen umhüllt, die nicht schon vom Polymer bedeckt sind. Diese isolierende Schicht kann die Zersetzung des Elektrolyten in Lithium-Ionen-Batterien verhindern, wobei sie auch die Diffusion der Lithium-Ionen beeinträchtigt. Durch die Polymerhülle werden Mikro- und je nach Methode auch Mesoporen der kohlenstoffreichen Materialien blockiert, wodurch die BET-Oberfläche reduziert wird.<sup>14</sup>

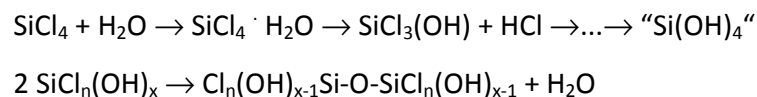
Kohlenstoffreiche Materialien können auch mit Metallen sowie Metall- und Halbmetalloxiden beschichtet werden. Diese bedecken hauptsächlich die reaktiven Kanten der Graphen-Schichten. In Lithium-Ionen-Batterien werden häufig Siliciumoxid- und Siliciumdioxid-Beschichtungen für die Kathoden- und Anodenmaterialien verwendet. Die Elektrodenmaterialien werden zusammen mit den Siliciumoxiden vermahlen oder über die Sol-Gel-Methode mit Tetraethoxysilan (TEOS) beschichtet und anschließend getrocknet und bei ca. 650 °C zusammengesintert.<sup>24, 25</sup>

## 1.3 Pyrogene Kieselsäuren

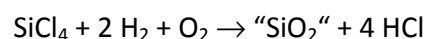
### 1.3.1 Darstellung

Als verstärkende Füllstoffe in Elastomeren werden neben Industrierußen auch Kieselsäuren verwendet. Diese lassen sich nach ihrem Herstellungsprozess in gefällte und pyrogene Kieselsäuren unterscheiden. Obwohl in der Reifenindustrie fast ausschließlich gefällte Kieselsäuren verwendet werden, wurden die Versuche zur Modifizierung der Kieselsäuroberfläche mit der pyrogenen Kieselsäure Aerosil® A200 durchgeführt. Pyrogene Kieselsäuren besitzen weniger physisorbiertes Wasser als gefällte Kieselsäuren. Dadurch werden die Ergebnisse bei der Zugabe geringerer Siliciumtetrachlorid-Mengen weniger stark durch das physisorbierte Wasser der Kieselsäuren und fast ausschließlich durch die zugesetzten (bifunktionellen) Nukleophile beeinflusst. Dies sollte zu einer besseren Übertragbarkeit der Untersuchungsergebnisse auf die Modifizierung anderer Partikeloberflächen führen. Im Folgenden werden die Darstellung und die Eigenschaften pyrogener Kieselsäuren beschrieben.

Bei der Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid mit Wasser kommt es zunächst zur Bildung einer hypervalenten Verbindung. Ein Wassermolekül wird an Siliciumtetrachlorid angelagert und die freien besetzten p-Orbitale des Sauerstoffs treten mit Orbitalen des Siliciumatoms in Wechselwirkung. Das gebildete Hydrat wird anschließend unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zum Silanol umgewandelt. Das gebildete Produkt kann nach dem gleichen Mechanismus bis zur *ortho*-Kieselsäure hydrolysiert werden. Parallel hierzu beginnen die Silanole unter Wasserabspaltung zu kondensieren. Steht genügend Wasser zur vollständigen Hydrolyse zur Verfügung, so bilden sich polymere Kieselsäuren.<sup>26</sup>



Beim Aerosil®-Prozess wird Siliciumtetrachlorid in der Knallgasflamme bei ca. 1800 °C vollständig zu amorphem, hochdisperssem Siliciumdioxid umgesetzt, welches als pyrogene Kieselsäure bezeichnet wird.<sup>26, 27</sup>



Im Reaktor kommt es zunächst zur Keimbildung, indem ketten- und ringförmige Siloxane auskondensieren. Durch die Kondensation weiterer Siloxane an der Keimoberfläche bilden sich Primärpartikel mit einem Teilchendurchmesser von 7 bis 40 nm. Diese bilden beim Abkühlen verzweigte und kettenförmige Aggregate, welche über Siloxanbindungen verknüpft sind. Die Aggregate lagern sich zu Agglomeraten zusammen, die durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden (siehe Abbildung 1.4).

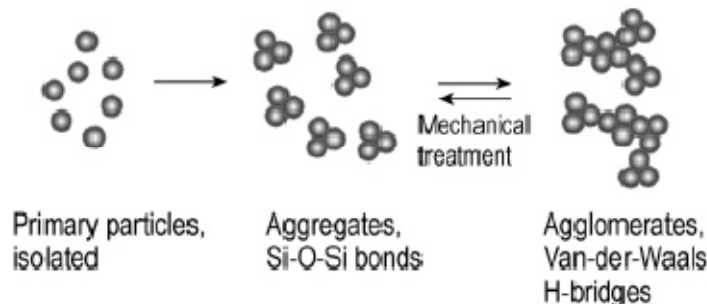
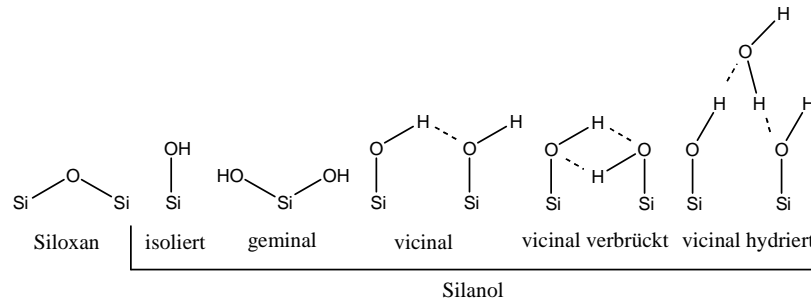


Abbildung 1.4: Aufbau und Struktur der Kieselsäurepartikel<sup>28</sup>

Durch die Temperatur, die Siliciumtetrachloridkonzentration und die Verweilzeit lassen sich die Primärpartikelgröße (Primärpartikeldurchmesser), die Partikelgrößenverteilung die Struktur (Aggregate und Agglomerate) und die spezifische Oberfläche der pyrogenen Kieselsäuren einstellen.<sup>4</sup>

### 1.3.2 Struktur und Oberfläche

Pyrogene Kieselsäuren haben Siloxan- und Silanolgruppen an der Oberfläche. Die Silanolgruppendichte beträgt zwischen 2,5 und 3,5 Silanolgruppen pro  $\text{nm}^2$ .<sup>4</sup> Die Siloxangruppen sind chemisch inert gegenüber den meisten Reagenzien, können aber durch Anätzen mit Säuren und Basen oder durch die Behandlung mit Wasserstoffperoxid in Aceton in Silanolgruppen umgewandelt werden. Silanolgruppen können zur Funktionalisierung genutzt werden. Die unterschiedlichen Gruppen an der Oberfläche der Kieselsäuren sind in Abbildung 1.5 dargestellt.



**Abbildung 1.5: Siloxan- und Silanolgruppen an der Kieselsäureoberfläche**

Kieselsäuren werden analytisch vielfach mit denselben Methoden untersucht wie die Industrieruße. Die entsprechenden Methoden wurden bereits in Absatz 1.2.2 erläutert. Die spezifische Oberfläche wird nach der BET-Methode ermittelt. Pyrogene Kieselsäuren sind nahezu porenfrei. Daher resultiert die spezifische Oberfläche fast ausschließlich aus der geometrischen Oberfläche. Daher unterscheiden sich die Messwerte der BET-Oberflächen und der CTAB-Oberfläche wesentlich weniger als bei den Industrierußen. Zur Charakterisierung der Struktur werden ebenfalls die DBP und die 24M4DBP-Methode verwendet. Aufgrund der Wasserstoffbrückenbindungen agglomerieren Kieselsäuren leichter als vergleichbare Ruße. Dies führt zu einem größeren Leervolumen und einer höheren DBP-Zahl. Wird die 24M4 Methode zur Simulation der Scherkräfte beim Einmischen angewendet, so sind die gemessenen Leervolumen mit denen der Industrieruße mit ähnlichem Primärpartikeldurchmesser vergleichbar. Bei Kieselsäuren misst man das Leervolumen auch mit Triethylamin (TEA) anstatt Dibutylphthalat (DBP), da dies zu reproduzierbareren Ergebnissen führt.

Zusätzlich wird bei Kieselsäuren der Glühverlust bestimmt. Hierbei wird der Anteil an physisorbiertem Wasser nach ASTM D 280 bestimmt, indem die Kieselsäure für zwei Stunden bei 105 °C im Ofen erhitzt wird. Kristallwasser, welches durch Kondensation der Silanolgruppen freigesetzt wird, sowie durch Wasserstoffbrückenbindungen an der Kieselsäureoberfläche gebundenes Wasser wird nach ASTM D 1208 zusammen mit dem physisorbierten Wasser bestimmt, wenn man die Kieselsäure für zwei Stunden bei 1000 °C im Ofen erhitzt. Ab 100 bis 160 °C wird über Wasserstoffbrücken gebundenes Wasser extrahiert. Außerdem wird Wasser reversibel aus den vicinalen Silanolgruppen extrahiert. Über 160 °C wird Kristallwasser irreversibel entfernt.<sup>4, 28</sup>

Zur Messung der Anzahl der Silanolgruppen an der Partikeloberfläche dient die SEARS-Zahl-Bestimmung. Hierbei werden die Kieselsäuren zwischen pH=6 bis 9 mit 0,1 M NaOH



titriert und der Verbrauch an Natronlauge bestimmt (dieser entspricht der SEARS-Zahl). Die sauren Silanolgruppen reagieren in diesem pH-Bereich vollständig mit der Natronlauge, ohne dass es zur Auflösung der Kieselsäurepartikel kommt.<sup>29, 30</sup>

Die sauren Silanolgruppen an der Kieselsäuroberfläche reagieren mit basischen Reagenzien wie Aminen, welche als Schwefelvernetzungsbeschleuniger eingesetzt werden. Dadurch wird die Vernetzungsgeschwindigkeit herabgesetzt. Außerdem führt die erhöhte Hydrophilie gegenüber vergleichbaren Industrierußen zu einer geringeren Wechselwirkung mit dem Elastomer (Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung). Gleichzeitig nehmen die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen gegenüber vergleichbaren Industrierußen aufgrund der Möglichkeit, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden zu. Die starken Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen führen im Elastomer zur Erhöhung der Viskosität.

In Abbildung 1.6 sind die Füllstoffe nach ihrer Primärpartikelgröße und ihrer Verstärkungswirkung eingeteilt.

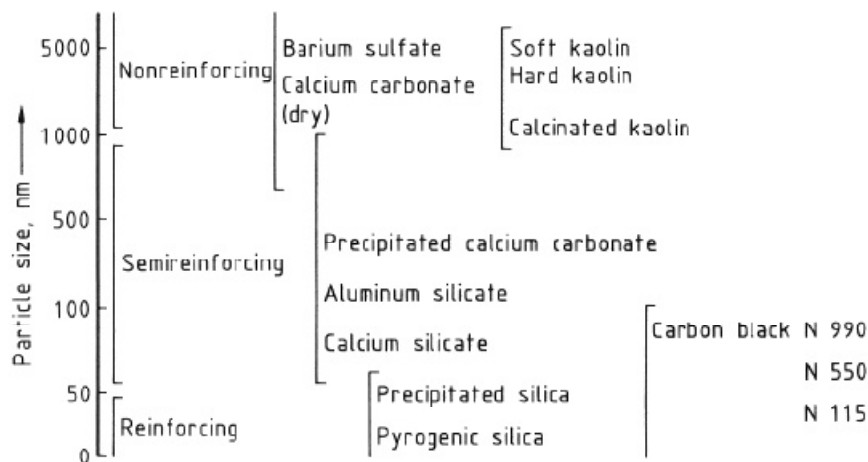


Abbildung 1.6: Primärpartikelgröße und Verstärkungswirkung gebräuchlicher Füllstoffe

### 1.3.3 Konventionelle Funktionalisierungsmethoden

In der Technik werden die durch die Silanolgruppen hervorgerufenen Effekte ganz oder teilweise durch eine Funktionalisierung oder Beschichtung der Oberfläche unterbunden. Die Kieselsäuren können mit Wachs beschichtet werden, indem sie in einer Wachs-Emulsion dispergiert werden. Das Wachs wird an der Oberfläche adsorbiert, ist aber nicht chemisch angebunden. Daher kann sich das Wachs beim Einmischen teilweise wieder von den Kieselsäurepartikeln ablösen. Eine chemische Modifizierung der Oberfläche wird erreicht, wenn die Kieselsäurepartikel mit Organosilanen (Chlorsilanen oder Ethoxysilanen) umgesetzt werden. Dies kann im Nassverfahren, Trockenverfahren oder in situ erfolgen.

- Nassverfahren: Die Kieselsäurepartikel werden bei 80 °C zusammen mit den Silanen in Wasser oder Lösungsmitteln dispergiert. Die Suspension kann mittels Ultraschall und/oder Katalysatoren (z.B. Säuren und Basen) aktiviert werden.
- Trockenverfahren: Die Kieselsäurepartikel werden mit den Silanen vermischt und thermisch bei 120 °C behandelt.
- In situ: Die Kieselsäurepartikel werden zusammen mit den Silanen eingemischt. Bei 140 bis 160 °C gast Ethanol aus. Aufgrund der Korrosivität des sonst entstehenden Chlorwasserstoffgases werden bei der in situ Funktionalisierung keine Chlorsilane verwendet.

In allen Fällen kommt es zur Ausbildung stabiler Siloxanbindungen und die Anzahl der freien Silanolgruppen an der Partikeloberfläche wird erniedrigt. Außerdem werden die Partikel hydrophobisiert.

## 1.4 Oberflächenmodifizierung mit Siliciumtetrachlorid

### 1.4.1 Einfache Umsetzung

In unserer Arbeitsgruppe wird Siliciumtetrachlorid in einem zweistufigen Verfahren als Kupplungsreagenz zur Oberflächenfunktionalisierung eingesetzt.<sup>26</sup>

Im ersten Schritt reagiert Siliciumtetrachlorid mit nukleophilen Oberflächengruppen der Substrate, wodurch kovalent angebundene, reaktive Si-Cl-Gruppen auf der Partikeloberfläche entstehen. Diese können im zweiten Schritt durch nukleophile Reagenzien substituiert werden.

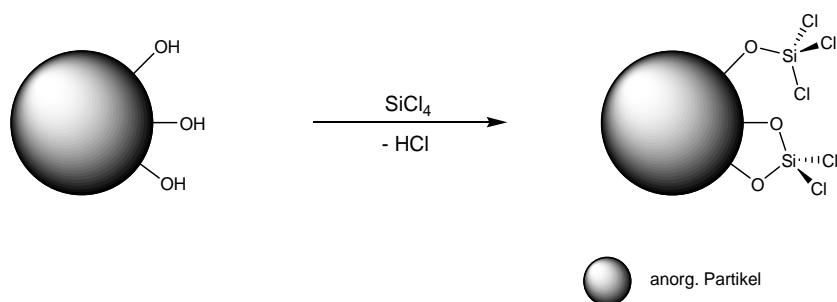


Abbildung 1.7: Verankerung reaktiver Si-Cl-Gruppen an der Partikeloberfläche<sup>18</sup>

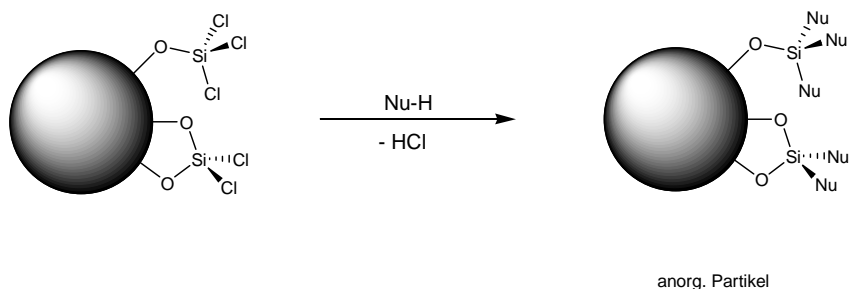


Abbildung 1.8: Nukleophile Substitution der Chloratome<sup>18</sup>

Aufgrund der Vielzahl an Verbindungen mit nukleophilen Gruppen ist das Verfahren sehr flexibel bezüglich der Reste, die an der Partikeloberfläche kovalent angebonden werden können. Die Nukleophile können zumeist ohne vorherige Aufreinigung verwendet werden. Neben Alkoholen, Aminen und Thiolen sind umgepolte Reagenzien, wie Grignard-Reagenzien und Lithiumorganyle von großem Interesse, da sie hydrolysestabile Si-C-Bindungen ausbilden. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist, dass sowohl Siliciumtetrachlorid als auch die meisten Nukleophile verglichen mit Organosilanen relativ kostengünstig sind.<sup>c</sup>

<sup>c</sup> Der hier beschriebene Umsatz mit nukleophilen Reagenzien ist auch für die in den kommenden Abschnitten beschriebenen modifizierten Partikel und die dargestellten CSN-Partikeln mit reaktiver Oberfläche möglich.

Das beschriebene Verfahren kann ebenfalls mit Titanatetrachlorid und weiteren Metall- und Halbmetallchloriden, sowie Oxichloriden durchgeführt werden.<sup>31, 32</sup>

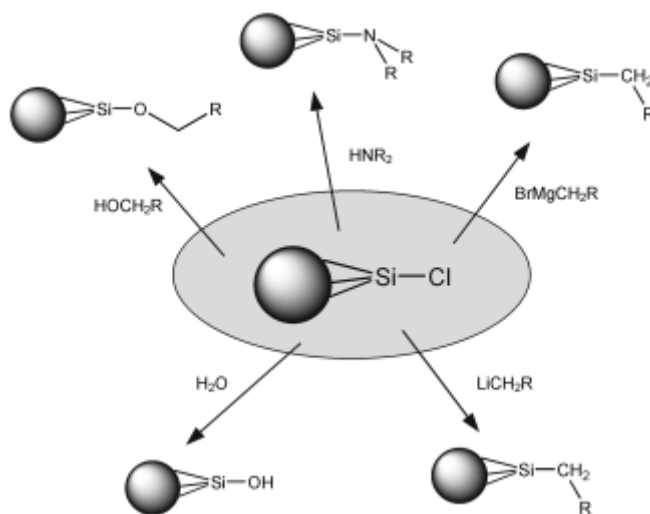


Abbildung 1.9: Auswahl geeigneter Funktionalisierungsreagenzien<sup>18, 26</sup>

#### 1.4.2 Reaktionskaskade

Um die Anzahl der reaktiven Si-Cl-Gruppen auf der Partikeloberfläche zu erhöhen, kann man die Substrate zunächst mit Siliciumtetrachlorid umsetzen und anschließend hydrolysieren. Hierdurch werden nukleophile OH-Gruppen an der Oberfläche erzeugt, welche als Ankerpunkte für eine erneute Umsetzung mit Siliciumtetrachlorid dienen können. Führt man diese Reaktionskaskade mehrmals durch, so kann man die Anzahl der reaktiven Si-Cl-Gruppen auf der Partikeloberfläche stark erhöhen oder die Partikeloberfläche mit einem Netzwerk aus Siliciumdioxid bedecken, wodurch eine kieselensäureartige, hydrophile Oberfläche entsteht. Das Verfahren ist in Abbildung 1.10 dargestellt. Es ist zu beachten, dass die dargestellte Erhöhung der Si-Cl-Gruppensdichte um den Faktor neun mit jeder Wiederholung der Reaktionskaskade in der Praxis nicht beobachtet wird. Die idealisierte Darstellung berücksichtigt nicht die sterische Abschirmung reaktiver Gruppen sowie die Kondensationsreaktionen benachbarter Silanol- und Si-Cl-Gruppen. Das Verfahren kann nicht nur in Lösung durchgeführt werden, sondern wurde auch von der Arbeitsgruppe Wirth aus Erlangen im Rahmen einer Diplomarbeit in einem Wirbelschichtreaktor durchgeführt. Hierbei konnten Partikeloberflächen mit SiO<sub>2</sub>-Schichten mit definierter Dicke bedeckt werden.

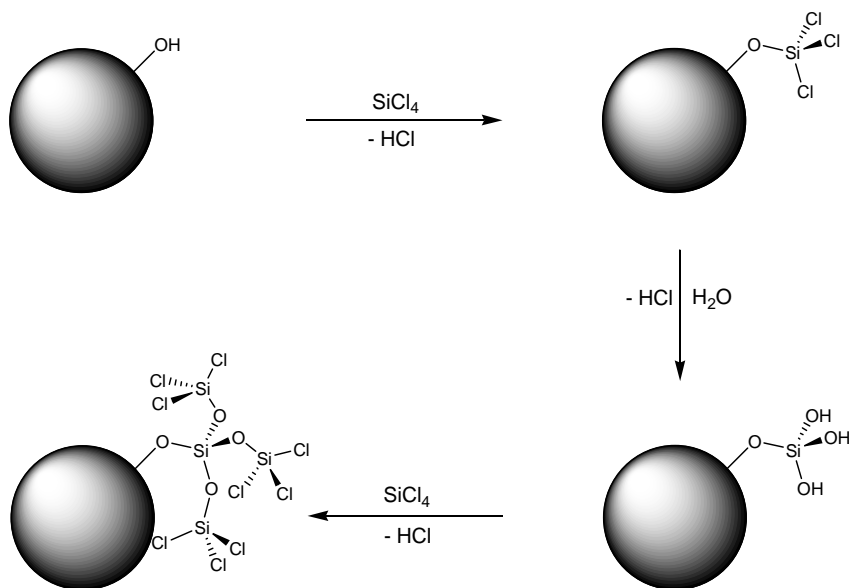


Abbildung 1.10: Reaktionskaskade zur Erhöhung der Si-Cl-Gruppendichte an der Partikeloberfläche<sup>18</sup>

### 1.4.3 Mit Zusatz von Nukleophilen

In unserem Arbeitskreis wurde die hydrolytische Bildung von Chlorsiloxanen von Quellhorst im Rahmen ihrer Doktorarbeit untersucht. Versetzt man Siliciumtetrachlorid im Lösungsmittel mit definierten Mengen Wasser, welche nicht zur vollständigen Hydrolyse ausreichend sind, so bilden sich zumeist kettenförmige, lineare oder verzweigte Chlorsiloxane der allgemeinen Summenformel  $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$ .<sup>33</sup> Diese Chlorsiloxane wurden von Müller im Rahmen ihrer Doktorarbeit dazu verwendet, die Oberfläche von Titandioxid-Partikeln ganz oder teilweise zu bedecken. Hierzu wurden die Substratpartikel zusammen mit Siliciumtetrachlorid in THF dispergiert und anschließend mit definierten Mengen Wasser versetzt.

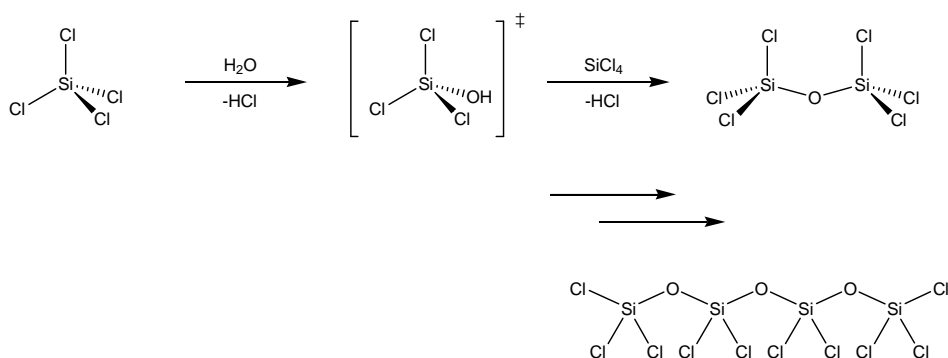
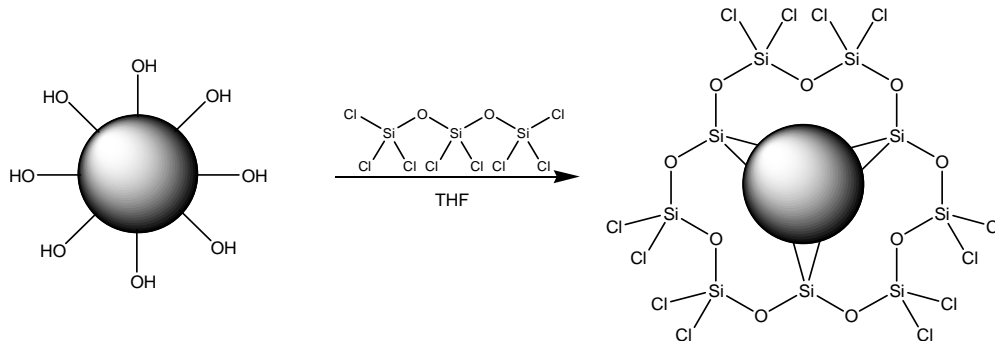


Abbildung 1.11: Bildung der Chlorsiloxane<sup>18</sup>

Die Immobilisierung dieser Chlorsiloxane an der Partikeloberfläche geht, wie in der folgenden Abbildung dargestellt ist, mit einer Erhöhung der Si-Cl-Gruppen an der Partikeloberfläche gegenüber der Reaktion mit reinem Siliciumtetrachlorid einher.



**Abbildung 1.12: Immobilisierung von Chlorsiloxanen auf einer Partikeloberfläche<sup>18</sup>**

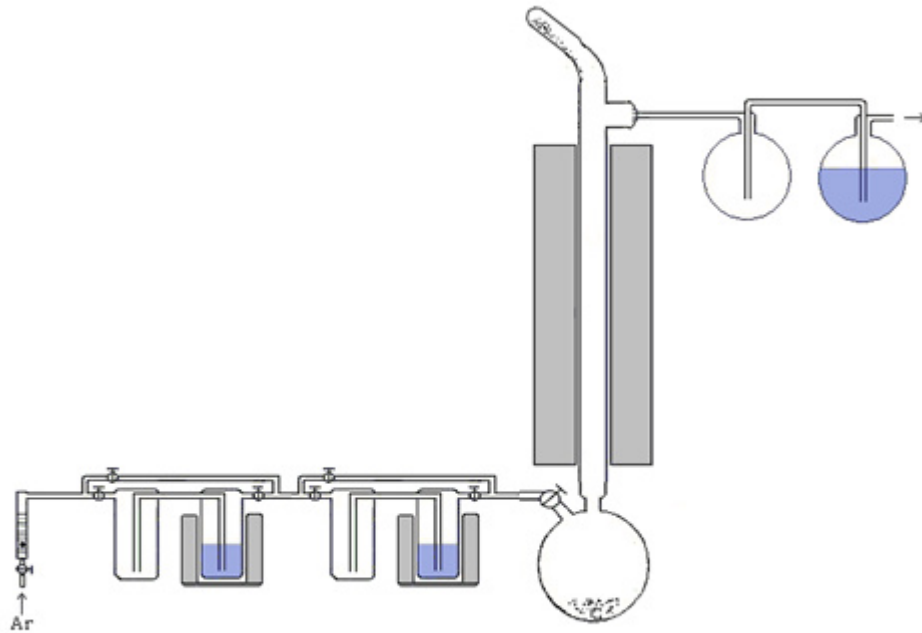
Hierdurch lassen sich der Reaktionskaskade äquivalente Ergebnisse mit wesentlich geringerem zeitlichen und materiellen Aufwand erzielen, da die Bildung der Chlorsiloxane in situ im Reaktionskolben erfolgt. Werden die Partikel anschließend hydrolysiert erhält man eine kieselsäureartige, hydrophile Oberfläche aus Siliciumdioxid<sup>d</sup>, wobei die BET-Oberfläche in Abhängigkeit der gewählten Aufarbeitungsmethode in einem weiten Bereich angepasst werden kann.<sup>18</sup>

#### **1.4.4 In der Gasphase**

Die Immobilisierung von Chlorsiloxanen an Partikeloberflächen ist ebenfalls in der Gasphase möglich (Abbildung 1.13). Hierbei passieren die Partikel einen vertikal angeordneten Heißwandreaktor und werden im Gegenstrom mit Siliciumtetrachlorid in einem inerten Trägergas in Kontakt gebracht. Hierbei reagiert Siliciumtetrachlorid mit dem an der Partikeloberfläche adsorbierten Wasser zu Chlorsiloxanen, welche sich an die Partikeloberfläche anlagern und diese ganz oder teilweise beschichten. Die Partikel werden in einem Vorlagekolben aufgefangen und können ohne weitere Aufarbeitung hydrolysiert oder funktionalisiert werden. Dies ist möglich, da nicht angebundene Siliciumtetrachloridmoleküle und Chlorsiloxane mit dem Gasstrom der Entsorgung zugeführt werden und nicht wie in Lösung durch Waschvorgänge oder unter reduziertem

<sup>d</sup> Richtiger Weise müsste man von einer SiO<sub>x</sub>-Schicht sprechen, da die genaue Zusammensetzung der Schicht nicht untersucht wurde und wahrscheinlich in Abhängigkeit der zugesetzten Menge an Nukleophil variiert. Aufgrund der hohen Bildungsenthalpie von SiO<sub>2</sub> wird im Folgenden vereinfachend davon ausgegangen, dass es sich um eine SiO<sub>2</sub>-Schicht handelt.

Druck entfernt werden müssen. Weitere Vorteile der Gasphasenpartikelmodifizierung gegenüber der Modifizierung in Lösung sind das einfache Upscaling, sowie die Vielzahl variabler Parameter. Dazu gehören die Verweilzeit, der Volumenstrom des Inertgases, die Reaktortemperatur, der  $\text{SiCl}_4$ -Anteil in der Gasphase (welcher von der  $\text{SiCl}_4$ -Temperatur und der Sättigung des Inertgases abhängt) und die adsorbierte Wassermenge an der Partikeloberfläche.



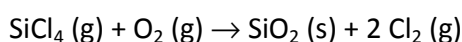
**Abbildung 1.13: Apparatur zur Partikelbeschichtung in der Gasphase**

## 1.5 Darstellung von Partikeln mit reaktiven Oberflächen

### 1.5.1 Entdeckung

In unserer Arbeitsgruppe wurde die Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff mit dem Ziel untersucht, die entstehenden Intermediate zu identifizieren und den Bildungsmechanismus von Siliciumdioxid zu erklären.

Das Gleichgewicht der Reaktion liegt bis etwa 1727 °C stark auf der Seite der Produkte ( $\Delta_{\text{R}}G^{\circ}(298) = -233 \text{ kJ/mol}$ ), dennoch findet die Reaktion erst ab etwa 700 °C statt.



$$\Delta_{\text{R}}H^{\circ}(298) = -248,2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_{\text{R}}S^{\circ}(298) = -48,3 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

**Abbildung 1.14: Thermodynamische Daten der Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff zum Siliciumdioxid<sup>34</sup>**

Hierbei entsteht nicht das thermodynamisch bevorzugte Siliciumdioxid, sondern verschiedene Chlorsiloxane. Chlorsiloxane sind flüssige oder feste molekulare Verbindungen, welche als unverzweigte oder verzweigte Ketten, in Form von Ringen oder als Käfigstrukturen vorliegen können. Sie lassen sich durch die allgemeine Summenformel  $\text{Si}_n\text{O}_{n+x}\text{Cl}_{2(n-x)}$ <sup>e</sup> beschreiben. Ab etwa 1000 °C bilden sich amorphe, sphärische Chlorsiloxanpartikel (CSN-Partikel), welche Chlor mit einem Massenanteil von bis zu 35 % enthalten. Diese Partikel wurden von Binnewies et al. entdeckt und beschrieben. Die CSN-Partikel sind ebenso wie die Chlorsiloxane Intermediate der Reaktion aus Abbildung 1.14 und es ist demnach zu erwarten, dass ihre Anzahl ebenso zahlreich ist wie die der Chlorsiloxane.<sup>26</sup> Ab etwa 1300 °C entstehen weitestgehend nur Siliciumdioxidpartikel.

Als Bildungsmechanismus schlagen Binnewies und Jug vor, dass sich im Reaktionsverlauf zunächst hoch reaktives Silaphosgen ( $\text{O}=\text{SiCl}_2$ ) bildet, welches dann in Si-Cl-Bindungen insertiert wird. Die entstehenden unverzweigten und verzweigten Ketten werden durch thermische Anregung abgebaut, wobei Siliciumtetrachlorid abgespalten wird. Hierdurch entstehen sauerstoffreichere Ring- und Käfigstrukturen. Die Geschwindigkeit der Abbaureaktion nimmt mit steigender Temperatur zu und übertrifft schließlich die

<sup>e</sup> Mit steigendem x steigt der Sauerstoffanteil der Chlorsiloxane und die Komplexität ihrer Struktur, wobei für x = -1 kettenförmige-, für x = 0 monocyclische und ab x = 1 polyzyklische und käfigförmige Chlorsiloxane gebildet werden.



Wachstumsgeschwindigkeit. Dadurch verkleinern sich die Moleküle und Partikel und ihr Sauerstoffanteil nimmt ab.<sup>34</sup>

Im Rahmen seiner Doktorarbeit wurden die CSN-Partikel von Giesenberg gezielt synthetisiert. Die erhaltenen Partikel wurden charakterisiert und mit nukleophilen Reagenzien funktionalisiert.<sup>26, 35</sup> Hierbei konnten pro Versuch Partikelchargen von je 2 g hergestellt werden. In einer weiteren Doktorarbeit sollte die Synthese der CSN-Partikel im größeren Maßstab erfolgen, um das Potential für Industrieanwendungen in Elastomeren und Klebstoffen zu ermitteln.<sup>18</sup> Allerdings konnten die Partikel nicht reproduzierbar im 100 g Maßstab dargestellt werden. In der vorliegenden Arbeit wurden mittlere Partikelchargen von 10 bis 20 g pro Versuch dargestellt und die Syntheseparameter sowie weitere Eigenschaften der Partikel untersucht. In Kooperation mit der Continental AG wird das Anwendungspotential der Partikel in Elastomeren untersucht.

### **1.5.2 Darstellung**

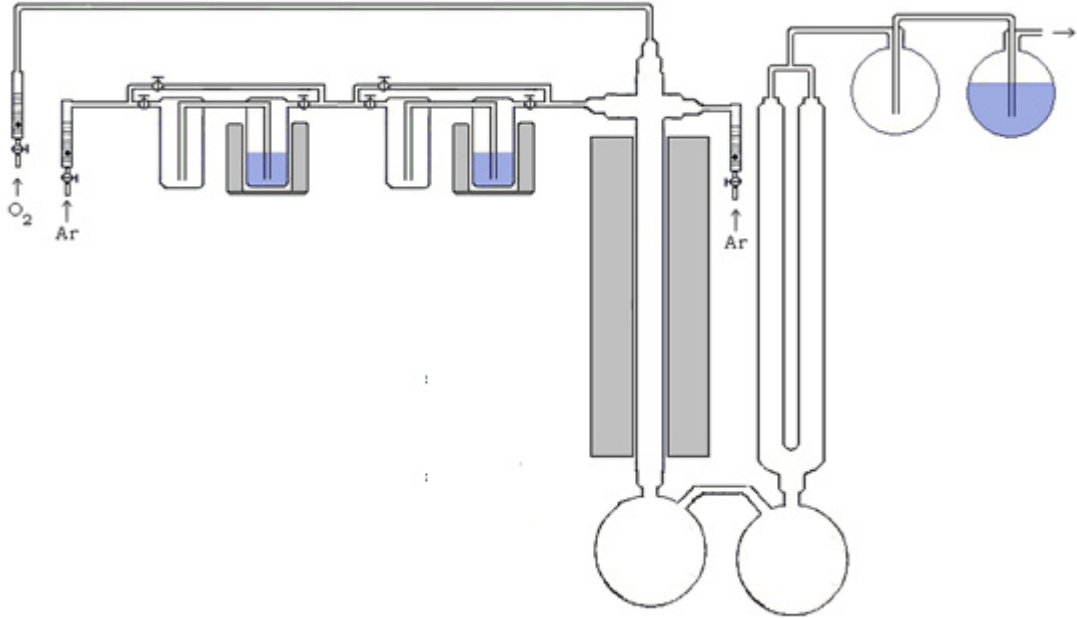
Die Synthese der CSN-Partikel wurde in der Apparatur nach Abbildung 1.15 durchgeführt. Ein vorgewärmter Argonstrom wurde durch Vorratsbehälter von temperiertem Siliciumtetrachlorid geleitet. Der mit Siliciumtetrachlorid angereicherte Argonstrom wird vor dem Eintritt in den Heißwandreaktor mit einem Argon- und einem Sauerstoffstrom vermischt und durch ein auf 1000 bis 1100 °C beheiztes Pythagorasreaktionsrohr<sup>f</sup> geführt. Der zusätzliche Argonstrom ermöglicht es, ein konstantes Verhältnis des mit Siliciumtetrachlorid angereicherten Argonstroms zum Sauerstoffstrom bei unterschiedlichen Verweilzeiten einzustellen. Die Partikel wurden in zwei Vorlagekolben aufgefangen und das Synthesegas zur Entsorgung durch einen mit konzentrierter Natronlauge gefüllten Waschkolben geleitet. Die Partikel wurden nach der Synthese für zwei Stunden unter reduziertem Druck ( $10^{-2}$  mbar) von adsorbiertem Chlorgas und Siliciumtetrachlorid befreit. Im Anschluss wurde der Chlorgehalt durch Titration (siehe Abschnitt 5.1.5) bestimmt. Hiernach wurden die Partikel über Nacht in einer Wirbelschichtapparatur oder in 0,4 M Phosphatpufferlösung (pH = 6,7) im Ultraschallbad hydrolysiert.<sup>g</sup> Zur Bestimmung der mittleren Partikeldurchmesser wurden die Partikel im Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht und vermessen. Die Bestimmung der

---

<sup>f</sup> Pythagoras-Keramik besteht aus Mullit und  $\text{Al}_2\text{O}_3$

<sup>g</sup> Die CSN-Partikel können ebenfalls wie in Abschnitt 1.4.1 funktionalisiert werden.

spezifischen Oberfläche erfolgte nach der BET-Methode mit Stickstoff und die SEARS-Zahl wurde durch Titration mit 0,1 M Natronlauge zwischen pH = 6 und 9 ermittelt.<sup>29</sup>



**Abbildung 1.15: Syntheseapparatur zur CSN-Partikeldarstellung**

## 2 Füllstoffe

### 2.1 Einleitung

#### 2.1.1 Historie

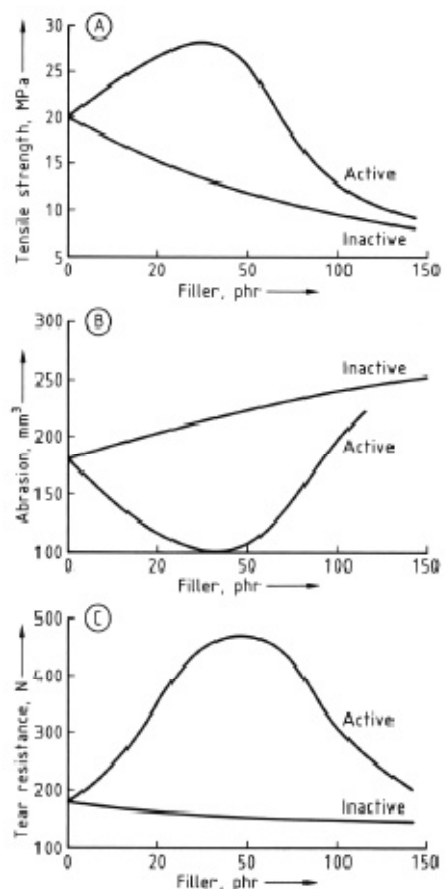
Bis zum Ende des 19. Jahrhunderts war Zinkoxid der gebräuchliche Füllstoff für Vulkanisate aus Naturkautschuk. Kurz nach der Jahrhundertwende wurde Mote auf die verstärkende Wirkung von Rußen aufmerksam, die zu einer deutlichen Erhöhung des Abriebwiderstandes führt. Dies führte zum Durchbruch der Industrieruße als Füllstoff in Reifenelastomeren.<sup>36</sup> 1940 wurden von der Degussa pyrogene Kieselsäuren (Aerosile) als Füllstoffe für die Gummiindustrie entwickelt, um die Industrieruße zu substituieren, da der Rohstoff zur Rußherstellung in Deutschland nicht verfügbar war. Seit den neunziger Jahren werden zur Verstärkung in Autoreifen gefällte Kieselsäuren anstelle der pyrogenen Kieselsäure eingesetzt, da sie billiger darzustellen und aufgrund der höheren OH-Gruppendichte an der Partikeloberfläche leichter zu modifizieren sind.<sup>28</sup>

#### 2.1.2 Füllstoffe

Die Eigenschaften industrieller Gummiprodukte hängen neben dem verwendeten Polymer, dessen Vernetzung und den Weichmachern auch von den eingesetzten Füllstoffen und deren Anteil ab.<sup>28</sup> Füllstoffe werden nach ihren Eigenschaften in verstärkende und inaktive Füllstoffe eingeteilt.

Erstere werden eingesetzt, um die Eigenschaften

der Gummiprodukte zu verbessern und letztere, um den Preis zu reduzieren. Durch den Zusatz verstärkender Füllstoffen lassen sich die Zugfestigkeit und die Reißfestigkeit verbessern, wobei der Abrieb reduziert werden kann (siehe Abbildung 2.1). Außerdem wird das Gummiprodukt härter und die Viskosität erhöht sich.<sup>4</sup> In Abbildung 2.1 ist die Füllstoffmenge in parts per hundred rubber (phr) der aktiven und inaktiven Füllstoffe



a) Zugfestigkeit b) Abrieb c) Reißfestigkeit

**Abbildung 2.1: Einfluss aktiver und inaktiver Füllstoffe auf die Eigenschaften eines Gummierzeugnisses**

gegen unterschiedliche Gummieigenschaften aufgetragen. Hierbei durchlaufen alle Kurven der verstärkenden Füllstoffe ein Maximum bzw. ein Minimum und nähern sich dann wieder der Kurve der inaktiven Füllstoffe an. Um den optimalen Füllstoffanteil zum Erreichen der gewünschter Produkteigenschaften herauszufinden, kann man diesen in Abhängigkeit des Füllstoffanteils bestimmen. Dieses Verfahren ist allerdings sehr aufwändig. Daher werden die physikalischen Eigenschaften der Füllstoffe bestimmt, um die benötigte Menge abschätzen zu können.<sup>28</sup> Die Einteilung in verstärkende und inaktive Füllstoffe kann grob über den Durchmesser der Primärpartikel erfolgen. Verstärkende Füllstoffe besitzen einen kleinen Primärpartikeldurchmesser von 10 bis 100 nm. Dies führt zu einer großen Kontaktfläche zwischen den Füllstoffen und dem Polymer und wird auch als *Extensivfaktor* bezeichnet.<sup>4</sup> Inaktive Füllstoffe besitzen einen Primärpartikeldurchmesser von 500 bis 1000 nm. Neben dem Primärpartikeldurchmesser tragen die chemische Beschaffenheit der Oberfläche (*Intensivfaktor*) und die Struktur (*geometrischer Faktor*), die aus den Aggregaten und Agglomeraten besteht, zur verstärkenden Wirkung von Füllstoffen bei. Die chemische Beschaffenheit der Oberfläche von Füllstoffen beeinflusst deren Wechselwirkung mit dem Polymer über Van-der-Waals- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, sowie Wasserstoffbrücken- und kovalente Bindungen. Die verstärkende Wirkung der Füllstoffe beruht darauf, dass Teile des Polymers durch den Füllstoff immobilisiert werden. Durch eine hohe Kontaktfläche und starke Wechselwirkungen wird mehr Polymer an der Oberfläche der Füllstoffpartikel gebunden. Die Struktur aus den Aggregaten und den Agglomeraten (welche beim Einmischen teilweise zerstört wird) führt dazu, dass Teile des Polymers im Leervolumen des Füllstoffs eingeschlossen werden.

Die Eigenschaften einer Gummimischung hängen vom Polymernetzwerk, dem hydrodynamischen Einfluss (*Kontaktfläche/Extensivfaktor*), den Füllstoff-Polymer-Wechselwirkungen (*intensiv-* und *geometrischer Faktor*) und den Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen ab. Letztere kommen aufgrund der räumlichen Nähe im Polymer und der chemischen Beschaffenheit der Oberfläche der Füllstoffe zustande und bewirken, dass ein Teil des Polymers eingeschlossen wird. Das Füllstoff-Füllstoff-Netzwerk bricht bei Verformungen (z.B. Rühren) zusammen, wodurch der eingeschlossene Teil des Polymers wieder freigesetzt wird und sich die Viskosität des Polymers erhöht. Nachdem die Verformung beendet ist, bildet sich das Füllstoff-Füllstoff-Netzwerk wieder aus und die Viskosität erhöht sich wieder.<sup>4</sup>

Dieses als Thixotropie-Effekt bezeichnete Verhalten wird zum Beispiel bei Wandfarben genutzt, welche sich beim Rühren erweichen und dadurch leicht aufgetragen werden können. Anschließend bilden sich die Füllstoff-Füllstoff-Netzwerke wieder aus, wodurch verhindert wird, dass die Farben tropfen oder verlaufen, bis sie schließlich durch verdampfendes Lösungsmittel oder Wasser aushärten.<sup>27</sup>

Durch die Modifikation der Oberfläche von Füllstoffpartikeln sollte also eine Anpassung ihrer verstärkenden Wirkung an die gewünschten Anforderungen möglich sein. Die Modifizierung der Oberfläche von Füllstoffen ist Inhalt des folgenden Kapitels.

## 2.2 Oberflächenfunktionalisierung von Rußen

### 2.2.1 Oberflächenfunktionalisierung von N234

Die in der Einleitung erläuterte Modifizierung der Partikeloberfläche mit Siliciumtetrachlorid mit anschließender Hydrolyse oder Funktionalisierung sollte im Rahmen dieser Arbeit auf Rußpartikel angewendet werden, um zu prüfen, ob sich diese ebenfalls nach diesem Verfahren beschichten bzw. funktionalisieren lassen. Ein erster Test wurde an den Rußpartikeln N234 durchgeführt. Die allgemeine Versuchsvorschrift befindet sich im Anhang (Abschnitt 5.3.1). Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.1 dargestellt.

**Tabelle 2.1: Funktionalisierung von N234**

Versuch	BET-Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	Kohlenstoffgehalt (w%)	Schwefelgehalt (w%)	SiO <sub>2</sub> -Gehalt (w%)
N234	122,9	95,9	-	0
1	393,4	31,1	-	64,8
2	473,4	28,6	-	67,3
3 <sup>a</sup>	-	-	2,78	

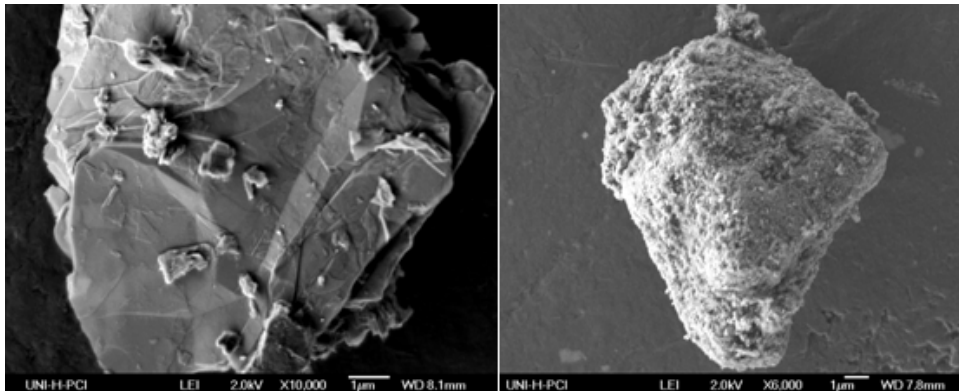
a) funktionalisiert mit 15 ml Mercaptoethanol pro Gramm Edukt

allgemeine Versuchsbedingungen: 5 ml SiCl<sub>4</sub> pro Gramm Edukt, H<sub>2</sub>O als Hydrolysereagenz im Verhältnis  $n(\text{SiCl}_4)/n(\text{H}_2\text{O}) = 1/1$ , THF und SiCl<sub>4</sub> werden unter reduziertem Druck entfernt, SiO<sub>2</sub>-Gehalt berechnet sich aus dem Kohlenstoffgehalt von N234 minus dem Kohlenstoffgehalt des Versuchs.

### 2.2.2 Charakterisierung von oberflächenfunktionalisiertem N234

Aus der Erhöhung der BET-Oberfläche sowie dem Anwachsen des SiO<sub>2</sub>-Gehalts kann man erkennen, dass die Beschichtung erfolgreich verlaufen ist. Hierbei wird der SiO<sub>2</sub>-Gehalt aus der Differenz des Kohlenstoffanteils vom reinen Ruß und dem beschichteten Ruß ermittelt. Es fällt auf, dass die BET-Oberfläche mit steigendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt zunimmt. Die Beschichtung der Rußpartikel kann man ebenfalls im Rasterelektronenmikroskop verfolgen, wenn man die unbeschichteten Partikel mit den beschichteten Partikeln vergleicht. In Abbildung 2.2 erkennt man links deutlich die scharfen Kanten des unbeschichteten Rußpartikels und rechts den Überzug mit amorphen Kugeln. Auch der Farbunterschied der Oberflächen, der aus der elektrostatischen Aufladung der nicht

elektrisch leitfähigen SiO<sub>2</sub>-Oberflächenbeschichtung gegenüber dem leitfähigen Ruß herrührt, ist gut zu erkennen.



**Abbildung 2.2: unbeschichtete und beschichtete N234 Partikel**

In Versuch 3 (Tabelle 2.1) wurden die Partikel nach der Oberflächenbeschichtung mit Chlorsiloxanen nicht hydrolysiert, sondern mit Mercaptoethanol funktionalisiert. Der Massenanteil von 2,78 % Schwefel entspricht einer Oberflächendichte der funktionellen Gruppen von 1,8 bis 2,2  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  bezogen auf die mit Siliciumdioxid beschichteten Rußpartikel. Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie die durch grafting Methoden erreichbaren Dichten der funktionellen Gruppen an Rußoberflächen.<sup>14</sup> Allerdings ist die Vielfalt der Reagenzien bei grafting Methoden wesentlich geringer als bei der von uns angewandten Methode zur Organofunktionalisierung.<sup>26</sup>

### **2.2.3 Oberflächenfunktionalisierung von N339**

Zur Untersuchung des Einflusses der zugegebenen Menge an Siliciumtetrachlorid pro Gramm des eingesetzten Rußes sowie des Einflusses der Aufarbeitungsmethode wurden Untersuchungen am Industrieruß N339 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.2 dargestellt. Hierbei wurden Tetrahydrofuran (THF) und Siliciumtetrachlorid bei den mit "Vakuum" gekennzeichneten Versuchen wie in Abschnitt 2.2.1 unter reduziertem Druck ( $10^{-2}$  mbar) entfernt. Die Partikel wurden vor der Titration und der anschließenden Hydrolyse für 30 min unter reduziertem Druck ( $10^{-2}$  mbar) getrocknet. Bei den mit "Fritte" gekennzeichneten Versuchen wurden THF und Siliciumtetrachlorid über eine Schlenktritte der Porengröße 4 von den Partikeln getrennt und diese anschließend für 30 min unter reduziertem Druck ( $10^{-2}$  mbar) getrocknet. Die Zahlen hinter den Versuchsbezeichnungen "Fritte" und "Vakuum" geben die Menge an zugesetztem Siliciumtetrachlorid pro Gramm

des eingesetzten Rußes an. Die allgemeine Versuchsvorschrift ist im Anhang beschrieben (Abschnitt 5.3.1).

**Tabelle 2.2: Funktionalisierung von N339**

Versuch	Chlorgehalt (w%)	BET-Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	Kohlenstoffgehalt (w%)	SiO <sub>2</sub> -Gehalt (w%)
N339	-	95,7	94,6	-
Vakuum 5	41,6	512,5	31,1	63,5
Vakuum 3	40,5	243,3	35,7	58,9
Vakuum 1	29,3	191,2	67,9	26,7
Fritte 1	13,3	110,2	81,5	13,1
Fritte 3	11,3	112,4	70,4	24,2
Fritte 5	23,7	134,3	59,9	34,7

*allgemeine Versuchsbedingungen:* 5, 3 oder 1 ml SiCl<sub>4</sub> pro Gramm Edukt, H<sub>2</sub>O als Hydrolysereagenz im Verhältnis n(SiCl<sub>4</sub>)/n(H<sub>2</sub>O) = 1/1, THF und SiCl<sub>4</sub> werden unter reduziertem Druck oder über eine Schlenkfritte Pore 4 entfernt, SiO<sub>2</sub>-Gehalt berechnet sich aus dem Kohlenstoffgehalt von N339 minus dem Kohlenstoffgehalt des Versuchs.

#### **2.2.4 Charakterisierung von oberflächenfunktionalisiertem N339**

Aus den in Tabelle 2.2 aufgeführten Ergebnissen erkennt man, dass mit zunehmender BET-Oberfläche auch der SiO<sub>2</sub>-Gehalt sowie mit einer Ausnahme auch der Chlorgehalt zunimmt. In Abbildung 2.3 ist die Änderung des Chlorgehaltes und der BET-Oberfläche in Abhängigkeit von der Aufarbeitungsmethode und der zugegebenen Menge an Siliciumtetrachlorid pro Gramm des eingesetzten Rußes dargestellt. Mit Ausnahme von Versuch Fritte 3 nimmt der Chlorgehalt mit steigender BET-Oberfläche zu. Weiterhin sind bei den Versuchen, in denen THF und Siliciumtetrachlorid unter reduziertem Druck entfernt wurden, die BET-Oberflächen und Chlorgehalte größer als bei den Versuchen in denen THF und Siliciumtetrachlorid über eine Schlenkfritte der Porengröße 4 von den Partikeln getrennt wurden.

Aus der Auftragung der BET-Oberfläche und des SiO<sub>2</sub>-Gehalts in Abhängigkeit von der Aufarbeitungsmethode und der zugegebenen Menge an Siliciumtetrachlorid pro Gramm des eingesetzten Rußes in Abbildung 2.4 erkennt man, dass innerhalb der Reihen die BET-



Oberfläche mit dem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt ansteigt. Allerdings ist der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt des Versuchs Fritte 5 höher als der des Versuchs Vakuum 1 und dennoch ist dessen BET-Oberfläche größer.

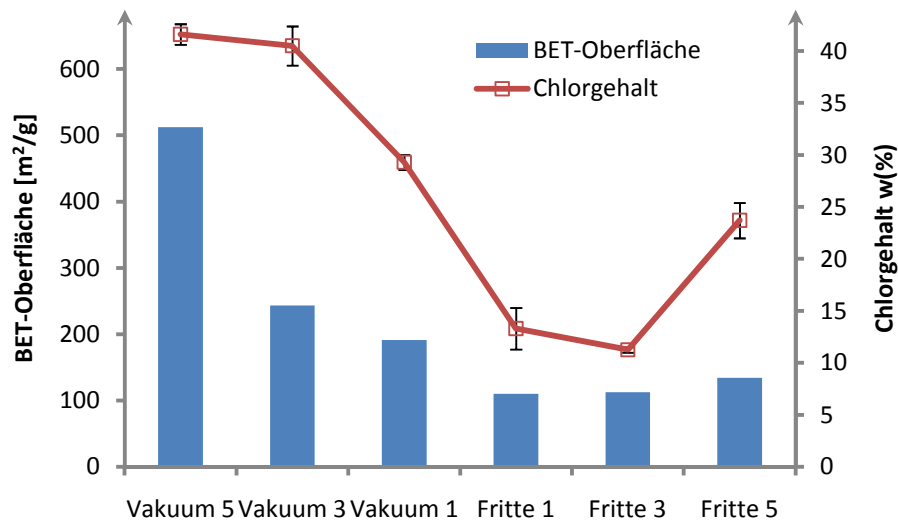


Abbildung 2.3: BET-Oberfläche gegen Chlorgehalt

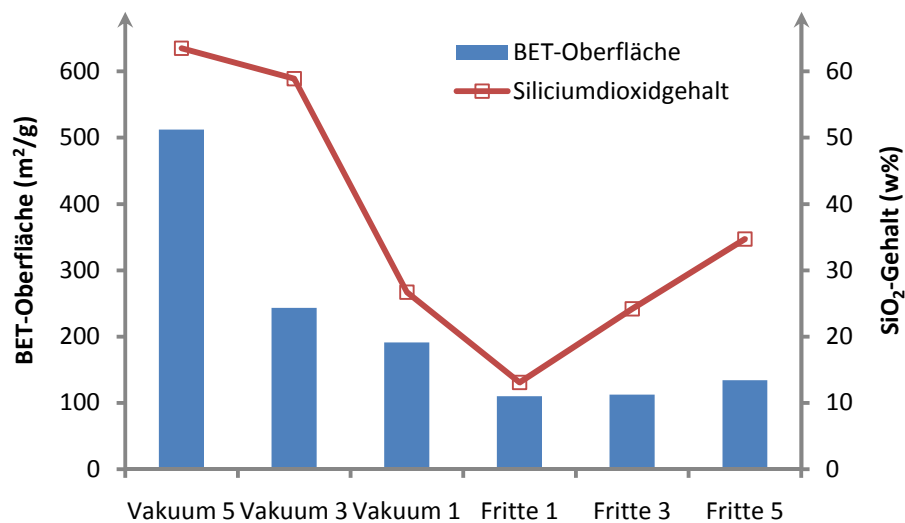


Abbildung 2.4: BET-Oberfläche gegen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt

Es kommt also folglich nicht nur auf den  $\text{SiO}_2$ -Gehalt, sondern auch auf die Beschaffenheit (Poren) der Beschichtung an. Eine mögliche Erklärung für die deutlich höheren BET-Werte der Vakuumversuche ist, dass die unter reduziertem Druck entfernten Teichen beim Hinaustreten Mikroporen in der amorphen Oberflächenschicht hinterlassen. Aus Argonadsorptionsmessungen der Probe Vakuum 5 wurden Mikroporen mit einem

Durchmesser von 0,8 nm und Poren mit einer weiten Porendurchmesserverteilung im Bereich von 1,34 nm (Mikroporen) bis zu 9 nm (Mesoporen) gefunden. Das Porenvolumen dieser Poren beträgt 0,38 ml/g. Diese Messergebnisse erklären den Anstieg der BET-Oberfläche, obwohl die geometrische Oberfläche nahezu unverändert bleibt. Beim Abtrennen über eine Schlenkfritte wird die Schicht hingegen komprimiert, wobei Bindungen geknüpft werden, die die Poren verschließen können. Der höhere SiO<sub>2</sub>-Gehalt der Vakuumversuche resultiert vermutlich daraus, dass beim Abtrennen über eine Schlenkfritte Chlorsiloxane teilweise mit dem THF und Siliciumtetrachlorid gemeinsam von den Rußpartikeln abgetrennt werden, wohingegen diese im Vakuum nicht abgezogen werden können und sich an die Rußpartikel anlagern bzw. dort verbleiben. Schließlich lässt sich der höhere Chlorgehalt der Vakuumversuche aus dem höheren SiO<sub>2</sub>-Gehalt und der unvollständigeren Abtrennung von nicht umgesetztem Siliciumtetrachlorid erklären. Vor dem Hintergrund einer industriellen Anwendung erscheint die Abtrennung von THF und Siliciumtetrachlorid über eine Fritte sinnvoll.

### **2.2.5 Oberflächenfunktionalisierung von N339 im Gasphasenreaktor**

Im Gasphasenreaktor (Abbildung 1.13) wurden die Rußpartikel im Gegenstrom mit einem mit Siliciumtetrachlorid angereicherten Argongasstrom in einem vertikalen Heißwandreaktor in Kontakt gebracht und im Kolben aufgefangen. Die Partikel wurden daraufhin zwei Stunden unter reduziertem Druck ( $10^{-2}$  mbar) von überschüssigem Siliciumtetrachlorid befreit, titriert und schließlich in 0,1 molarer Phosphatpufferlösung (pH=7) hydrolysiert. Die allgemeine Versuchsvorschrift ist im Anhang beschrieben (Abschnitt 5.3.2). Zur Charakterisierung wurden der Chlorgehalt, der Kohlenstoffgehalt und damit indirekt der SiO<sub>2</sub>-Gehalt sowie die BET-Oberfläche bestimmt. Am Rasterelektronenmikroskop kann zudem das Aufwachsen einer amorphen, kugelförmigen Substanz beobachtet werden.

Die einstellbaren Parameter der Gasphasensynthese sind der Argonvolumenstrom, die Argontemperatur, die SiCl<sub>4</sub>-Bad Temperatur, die Reaktortemperatur und die Verweilzeit der Rußpartikel im Reaktor, welche hauptsächlich durch die Fallstrecke (Reaktorlänge) und zu einem geringen Teil durch den Argonvolumenstrom beeinflusst wird. Ein Parameter, der ebenfalls einen Einfluss ausübt, der sich aber in unserem Laboratorium nicht einstellen lässt, ist die Raumtemperatur. Diese führt zu einer Änderung der voreingestellten Argontemperatur und damit zu einer unterschiedlichen Gasphasensättigung mit

Siliciumtetrachlorid. Ein wesentlicher Einfluss der Gasphasensynthese resultiert aus dem Wassergehalt der Partikel. Daher wurden alle Versuche mit derselben Charge der Rußpartikel durchgeführt. Aus TG-DTA-Messungen wurde ein Wassergehalt von 0,54 % bestimmt. Das  $n(\text{SiCl}_4)/n(\text{H}_2\text{O})$ -Verhältnis im Reaktor an der Rußpartikeloberfläche hat einen entscheidenden Einfluss auf den Verlauf der Synthese. Das Stoffmengenverhältnis resultiert aus dem Wassergehalt der Partikel, dem  $\text{SiCl}_4$ -Gehalt in der Gasphase, aber auch aus der Reaktortemperatur. Mit steigender Reaktortemperatur wird das Wasser an der Rußpartikeloberfläche verdampft und diese verarmt an Wasser. Hierdurch steigt das  $n(\text{SiCl}_4)/n(\text{H}_2\text{O})$ -Verhältnis an, wobei gleichzeitig die Reaktionsgeschwindigkeit durch die steigende Reaktortemperatur erhöht wird. Bei niedrigeren Reaktortemperaturen (bis 75°C) kommt es zudem zum Aufheizen des Reaktors durch die exotherme Reaktion.

### **2.2.6 Gasphasenreaktor: Variation der Reaktortemperatur**

In Tabelle 2.3 sind die Ergebnisse zur Versuchsreihe der Variation der Reaktortemperatur aufgelistet. Betrachtet man zunächst die resultierenden BET-Oberflächen, so stellt man fest, dass diese in den meisten Fällen (im Gegensatz zur Synthese im Lösungsmittel) abnehmen. Eine mögliche Erklärung ist, dass beim Beschichten der Partikel deren Poren zum Teil verschlossen werden. Durch das Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum werden wahrscheinlich Mikroporen in die amorphe  $\text{SiO}_2$ -Schicht gerissen. Diese Mikroporen entstehen bei der Gasphasensynthese nicht, wodurch das Verschließen der Poren der Rußpartikel nicht kompensiert werden kann. Eine weitere Erklärung könnte das lokale Sintern der Rußpartikel durch die Reaktionswärme sein, welche in der Gasphasensynthese nicht durch ein Lösungsmittel abgeführt wird.

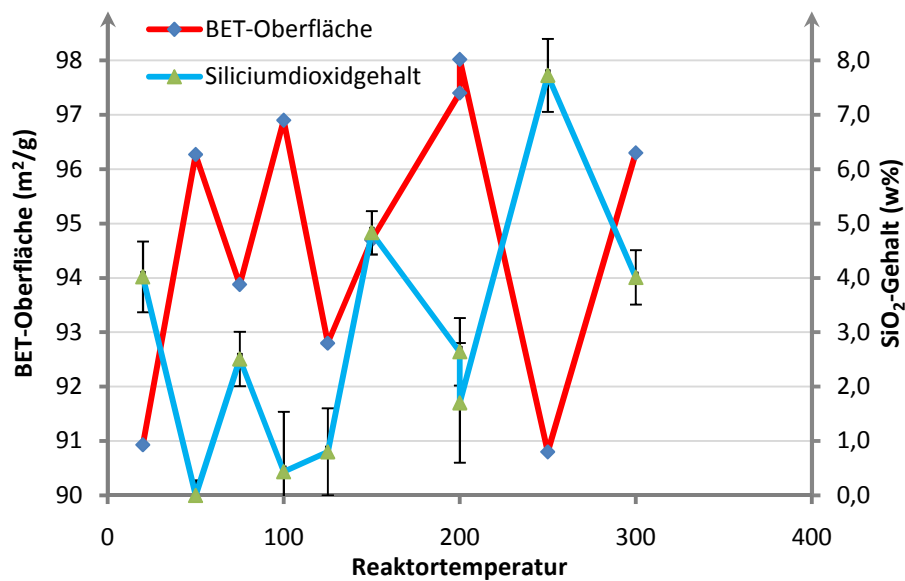
Trägt man in einem Diagramm die Reaktortemperatur gegen den  $\text{SiO}_2$ -Gehalt und die BET-Oberfläche auf, so ergibt sich Abbildung 2.5. Hierbei scheint zwischen den beiden Messgrößen keine Abhängigkeit zu bestehen. Schaut man sich Abbildung 2.5 genauer an, so stellt man allerdings fest, dass der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt und die BET-Oberfläche sich zumeist gegenläufig verhalten. Zur Verdeutlichung dieses Zusammenhangs sind beide Messgrößen in Abbildung 2.6 gegeneinander aufgetragen.

## Füllstoffe

**Tabelle 2.3: Variation der Reaktortemperatur**

Versuch	$\vartheta_{\text{Reaktor}}$ (°C)	BET-Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	SiO <sub>2</sub> -Gehalt (w%)	Chlorgehalt (w%)
N339	-	95	-	-
1	20	90,9	4,0	1,3
2	50	96,3	-0,3	1,3
3	75	93,9	2,5	2,7
4	100	96,9	0,4	1,6
5	125	92,8	0,8	3,0
6	150	94,7	4,8	2,0
7	200	97,4	2,6	2,5
8	200	98	1,7	2,1
9	250	90,8	7,7	1,4
10	300	96,3	4,0	1,4

*allgemeine Versuchsbedingungen:* 12,7 l/h Volumenstrom Argon, SiCl<sub>4</sub>-Temperatur 21 °C, SiO<sub>2</sub>-Gehalt berechnet sich aus dem Kohlenstoffgehalt von N339 minus dem Kohlenstoffgehalt des Versuchs.



**Abbildung 2.5: Reaktortemperatur gegen SiO<sub>2</sub>-Gehalt und BET-Oberfläche**

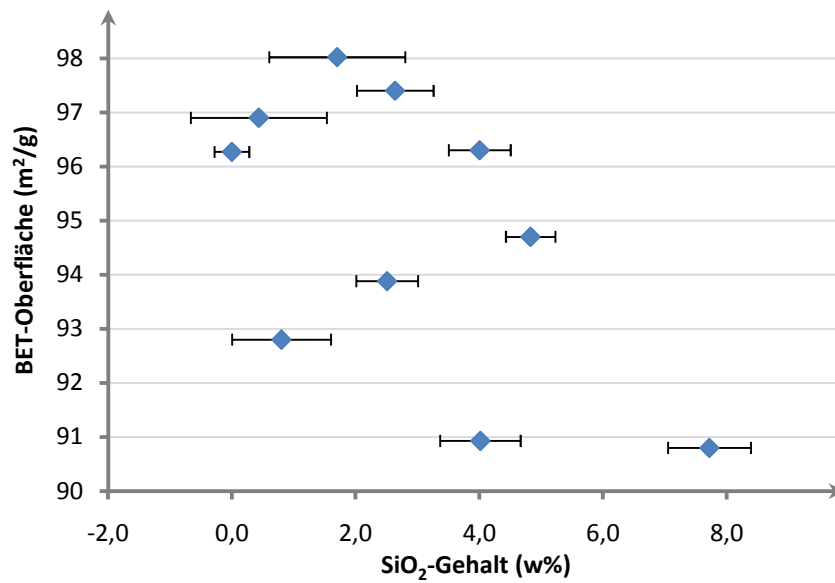


Abbildung 2.6: SiO<sub>2</sub>-Gehalt gegen BET-Oberfläche

Man erkennt, dass mit steigendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt die BET-Oberfläche tendenziell abnimmt. Die möglichen Gründe für dieses Verhalten sind bereits oben erläutert worden.

Zwischen der BET-Oberfläche und dem Chlorgehalt lässt sich nur schwer eine Beziehung ableiten, wobei der Chlorgehalt, wie in Abbildung 2.17 gezeigt, bei variierender Reaktortemperatur ein Maximum zu durchlaufen scheint. Wo genau sich dieses befindet, ist allerdings aufgrund der starken Streuung der Messwerte und der relativ großen Fehler der Titration nur schwer abzuschätzen.

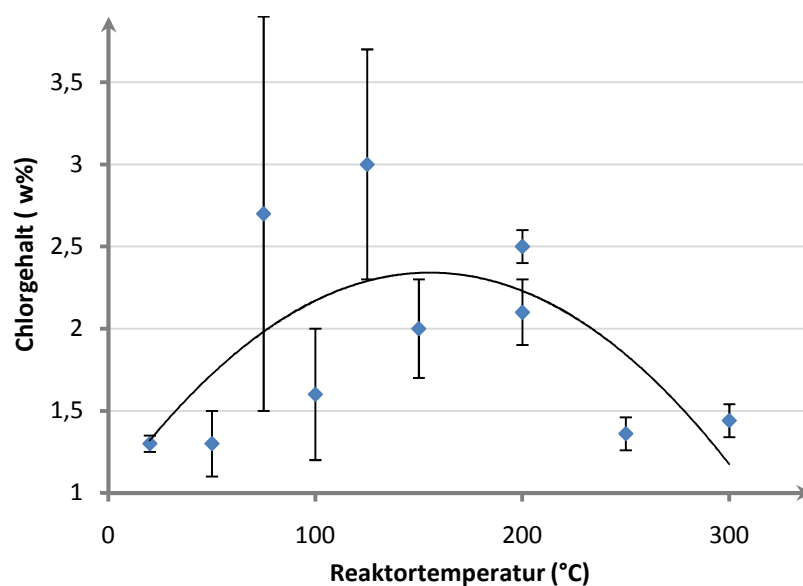


Abbildung 2.7: Reaktortemperatur gegen Chlorgehalt

### 2.2.7 Gasphasenreaktor: Variation der SiCl<sub>4</sub>-Bad-Temperatur

Um den Einfluss des SiCl<sub>4</sub>-Gehalts in der Gasphase auf die Synthese zu untersuchen, wurde die SiCl<sub>4</sub>-Bad Temperatur variiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.4 aufgetragen. Man erkennt, dass der SiO<sub>2</sub>-Gehalt bei Versuch 4 stark ansteigt und die BET-Oberfläche gleichzeitig abnimmt.<sup>h</sup> Die Abweichung des SiO<sub>2</sub>-Gehalts zwischen den Versuchen 1, 2 und 3 liegt innerhalb der Standardabweichung. Die BET-Oberfläche ist bei Versuch 3 deutlich kleiner. Bemerkenswert ist, dass der Chlorgehalt innerhalb der Messreihe mit steigendem SiCl<sub>4</sub>-Gehalt abnimmt, wobei durch das gesteigerte n(SiCl<sub>4</sub>)/n(H<sub>2</sub>O)-Verhältnis eigentlich mit einem Anstieg des Chlorgehalts zu rechnen wäre.

**Tabelle 2.4: Variation der SiCl<sub>4</sub>-Bad Temperatur**

Versuch	$\vartheta_{\text{SiCl}_4}$ (°C)	BET-Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	SiO <sub>2</sub> -Gehalt (w%)	Chlorgehalt (w%)
N339	-	95	-	-
1	21	97,4	2,6	2,5
2	21	98	1,7	2,1
3	40	93,6	2,2	1,6
4	55	92	6,8	1,2

*allgemeine Versuchsbedingungen:* 12,7 l/h Volumenstrom Argon, Reaktortemperatur 200 °C, SiO<sub>2</sub>-Gehalt berechnet sich aus dem Kohlenstoffgehalt von N339 minus dem Kohlenstoffgehalt des Versuchs.

### 2.2.8 Gasphasenreaktor: Variation des Argonvolumenstroms

Die Veränderung des Argonstroms führt zu einer Verringerung der SiO<sub>2</sub>- und Chlorgehalte. Die Änderung des SiO<sub>2</sub>-Gehalts liegt hierbei innerhalb der Fehlergrenzen. Dieses Verhalten entspricht den Erwartungen, da durch einen höheren Volumenstrom kein höherer SiCl<sub>4</sub>-Gehalt in der Gasphase zu erwarten ist. Im Gegenteil ist bei einem höheren Volumenstrom und einer nicht idealen Sättigung der Gasphase mit Siliciumtetrachlorid mit einem geringeren Anteil zu rechnen. Der wesentliche Einfluss höherer Volumenströme sollte allerdings in einer möglichen Verweilzeitverlängerung der Teilchen im Reaktor und in der

<sup>h</sup> Die Erhöhung der SiCl<sub>4</sub>-Bad Temperatur bei Versuch vier hat allerdings zur Folge, dass die gesamte Apparatur mit kondensiertem Siliciumtetrachlorid gefüllt wird und ist daher für eine praktische Anwendung nicht geeignet.

schnelleren Nachlieferung von durch die Reaktion verbrauchtem Siliciumtetrachlorid liegen. Bei der gewählten Partikelzufuhrgeschwindigkeit von 2 g in 15 min führt weder die schnellere Nachlieferung von Siliciumtetrachlorid noch eine Verweilzeitverlängerung zu einer Erhöhung der Chlor- und der SiO<sub>2</sub>-Gehalte. Die Ergebnisse der Versuchsreihe sind in Tabelle 2.5 dargestellt.

**Tabelle 2.5: Variation des Argonstroms**

Versuch	Argonstrom (l/h)	BET-Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	SiO <sub>2</sub> -Gehalt (w%)	Chlorgehalt (w%)
N339	-	95	-	-
1	12,7	97,4	2,6	2,5
2	12,7	98	1,7	2,1
3	20,9	95,3	1,3	1,2
4	30,2	97	1,1	1,3

*allgemeine Versuchsbedingungen:* SiCl<sub>4</sub>-Temperatur 21 °C, Reaktortemperatur 200 °C, SiO<sub>2</sub>-Gehalt berechnet sich aus dem Kohlenstoffgehalt von N339 minus dem Kohlenstoffgehalt des Versuchs.

### 2.2.9 Gasphasenreaktor: Variation des Wassergehalts

Um den Einfluss des Wassergehalts der Rußpartikel auf die Synthese zu untersuchen, wurden die Partikel 2 Stunden in der Wirbelschicht mit angefeuchteter Druckluft unter unterschiedlichen Bedingungen oder 10 min im Wasserbad angefeuchtet. Hierbei wurde in der Wirbelschicht je 1/3 des Volumenstroms durch eine mit destilliertem Wasser gefüllte Waschflasche geleitet und 2/3 direkt dem Wirbelschichtreaktor zugeführt. Als Wirbelschichtreaktor dient eine Schlenkfritte (Pore 00) mit 10 cm Innendurchmesser. Die Ergebnisse dieser Messreihe sind in Tabelle 2.6 dargestellt.

Aus den dargestellten Ergebnissen erkennt man, dass die BET-Oberfläche, der SiO<sub>2</sub>-Gehalt sowie der Chlorgehalt mit steigendem Wassergehalt der Partikel zunehmen. Die gleichzeitige Zunahme der BET-Oberfläche und des SiO<sub>2</sub>-Gehalts lässt sich durch das kleiner werdende n(SiCl<sub>4</sub>)/n(H<sub>2</sub>O)-Verhältnis erklären.

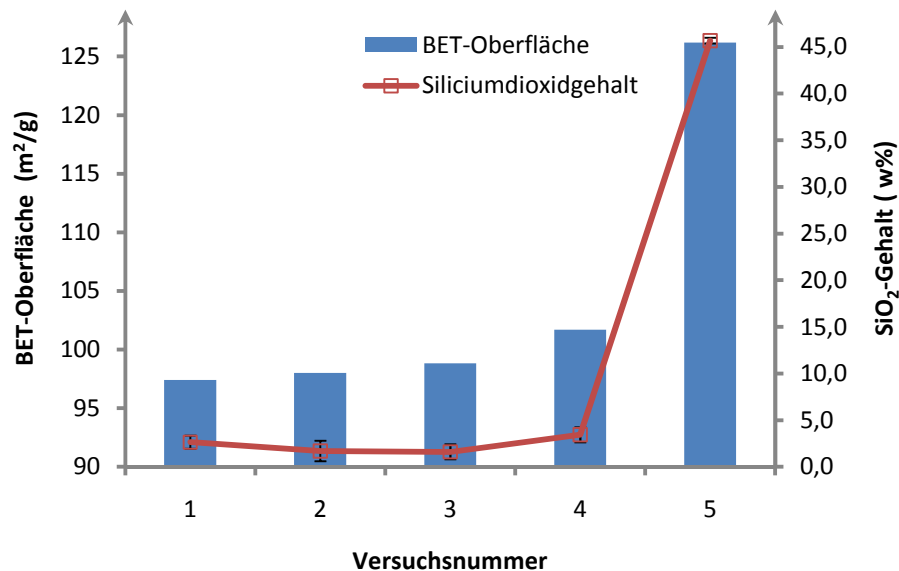
## Füllstoffe

**Tabelle 2.6: Variation des Wassergehalts**

Versuch	Anfeuchtungsmethode	BET-Oberfläche (w%)	SiO <sub>2</sub> -Gehalt (m <sup>2</sup> /g)	Chlorgehalt (m <sup>2</sup> /g)
N339	-	95	-	-
1	-	97,4	2,6	2,5
2	-	98	1,7	2,1
3	Wirbelschicht 1	98,8	1,6	2,2
4	Wirbelschicht 2	101,7	3,5	2,7
5	Wasserbad	126,2	45,7	8,9

allgemeine Versuchsbedingungen: 12,7 l/h Volumenstrom Argon, SiCl<sub>4</sub>-Temperatur 21 °C, Reaktortemperatur 200 °C, SiO<sub>2</sub>-Gehalt berechnet sich aus dem Kohlenstoffgehalt von N339 minus dem Kohlenstoffgehalt des Versuchs, *Wirbelschicht 1:* 30,2 l/h (H<sub>2</sub>O) und 61,6 l/h, *Wirbelschicht 2:* 56,2 l/h (H<sub>2</sub>O) und 111,2 l/h, *Wasserbad:* Partikel für 10 min im Wasserbad gerührt und dann überschüssiges Wasser mit (Fritte Pore 5) abgetrennt.

Im Maße, in dem die bei der Synthese gebildeten Chlorsiloxane sauerstoffreicher werden, sollten sich ihre Eigenschaften immer weiter denen der Kieselsäure annähern. D.h. anstelle eines oberflächengebundenen Polymers, welches Poren zusetzt, bilden sich Partikel, welche selbst Porenstrukturen aufweisen.



**Abbildung 2.8: Wassergehalt gegen BET-Oberfläche und SiO<sub>2</sub>-Gehalt**



Die gleichzeitige Zunahme des Chlorgehalts, trotz des geringeren Chloranteils der Chlorsiloxane, ergibt sich aus dem höheren Anteil der Beschichtung im Verhältnis zur Gesamtmasse der beschichteten Rußpartikel. Bei Versuch 5 sind nach der Hydrolyse neben den Rußpartikeln auch weiße Partikel zu erkennen. Es bilden sich bei zu hohen Wasseranteilen also auch nicht oberflächengebundene Partikel aus. Die erläuterten Sachverhalte sind in Abbildung 2.8 und Abbildung 2.9 dargestellt.

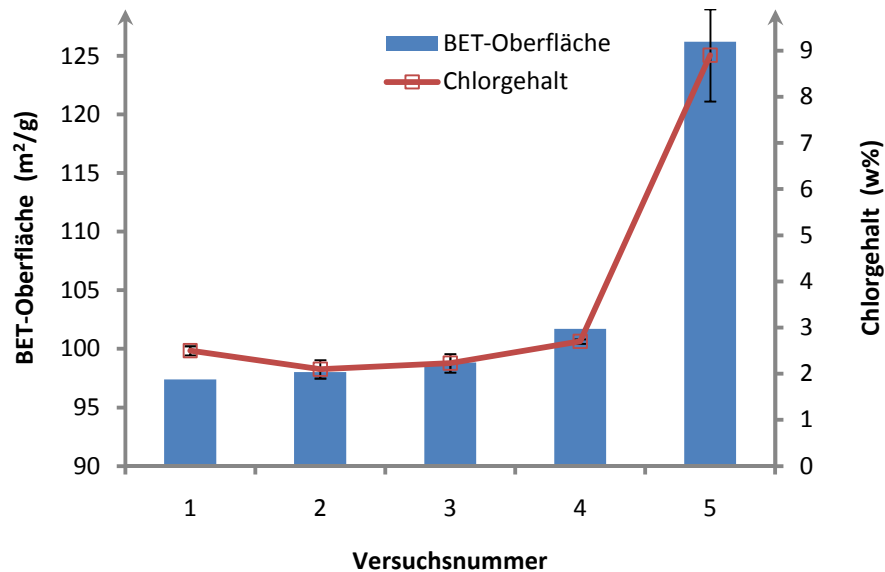


Abbildung 2.9: Wassergehalt gegen BET-Oberfläche und Chlorgehalt

### 2.2.10 Kurzzusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass die Beschichtung der Rußpartikel in Lösung sowie im Gasphasenreaktor erfolgen kann. Auch eine anschließende Organofunktionalisierung der Rußpartikel verläuft erfolgreich. Hierbei stellt sich heraus, dass die Beschichtung der Partikel in Lösung zu leichter vorhersagbaren Ergebnissen führt und dass die BET-Oberfläche der beschichteten Partikel auch von der Aufarbeitungsmethode abhängt. Im Gasphasenreaktor kann durch Einstellen des Wassergehalts der Partikel der SiO<sub>2</sub>-Gehalt erhöht werden. Allerdings wird das  $n(\text{SiCl}_4)/n(\text{H}_2\text{O})$ -Verhältnis nicht nur vom Wassergehalt der Rußpartikel, sondern auch von der Reaktortemperatur beeinflusst. Da sich mit der Reaktortemperatur zusätzlich auch die Reaktionsgeschwindigkeit ändert, lassen sich die beiden Parameter nicht unabhängig voneinander einstellen. Diesem Nachteil steht das leichte Upscaling der Gasphasenreaktion für industrielle Anwendungen gegenüber.

## 2.3 Oberflächenfunktionalisierung weiterer Füllstoffe

### 2.3.1 Oberflächenfunktionalisierung von Aerosil A200

Die Oberflächenbeschichtung und Funktionalisierung von Aerosil A200 verläuft analog zur Beschichtung der Rußpartikel. Im Gegensatz zu den Rußpartikeln lässt sich in diesem Fall der durch die Beschichtung aufgebrachte SiO<sub>2</sub>-Gehalt nicht bestimmen, da das Basismaterial aus SiO<sub>2</sub>-Partikeln besteht. Die BET-Oberfläche und der Schwefelgehalt<sup>i</sup> werden in zwei unterschiedlichen, parallel durchgeführten Reaktionsansätzen bestimmt. Der Schwefelgehalt resultiert aus der Organofunktionalisierung der beschichteten, aber nicht hydrolysierten Aerosilpartikel mit Mercaptoethanol. Der Chlorgehalt wird wie oben vor der Hydrolyse und die BET-Oberfläche nach der Hydrolyse bestimmt.

In der in Tabelle 2.7 aufgeführten Versuchsreihe wurde das n(H<sub>2</sub>O)/n(SiCl<sub>4</sub>)-Verhältnis variiert, wobei bei allen Versuchen 5 ml Siliciumtetrachlorid pro Gramm Edukt verwendet wurden.

**Tabelle 2.7: Variation des n(H<sub>2</sub>O)/n(SiCl<sub>4</sub>)-Verhältnisses**

Versuch	n(H <sub>2</sub> O)/n(SiCl <sub>4</sub> )	Chlorgehalt (w%)	BET-Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	Schwefelgehalt (w%)
Aerosil A200	-		199,3	
1	0	4,3	179,9	2,4
2	0,5	53,9	218,6	3,1
3	0,75	40,9	338,5	3,2
4	1	38,9	590,1	2,8
5	1	30,7	571,5	4,3
6	1,15	33,7	-	4,5
7	1,25	34,7	511,3	-
8	1,5	9,8	480,8	-

*allgemeine Versuchsbedingungen:* 5 ml SiCl<sub>4</sub> pro Gramm Edukt, H<sub>2</sub>O als Hydrolysereagenz, 15 ml Mercaptoethanol pro Gramm Edukt, THF und SiCl<sub>4</sub> werden unter reduziertem Druck entfernt.

<sup>i</sup> Der Schwefelgehalt wird mittels C/S-Analyse bestimmt. Diese ist in Abschnitt 5.1.3 erklärt.

Das Funktionalisierungsreagenz Mercaptoethanol wurde wegen seines Schwefelatoms gewählt, um mittels Elementaranalyse den Bedeckungsgrad zu bestimmen, wobei Messfehler durch adsorbiertes Lösungsmittel vermieden werden. Diesem Vorteil stehen die Nachteile der Giftigkeit, des üblen Geruchs und der Zähflüssigkeit des Reagenzes beim Abtrennen über eine Schlenkfritte gegenüber. Daher sind in Tabelle 2.7 nicht alle Schwefelgehalte aufgeführt, da sich bei manchen Versuchen das Mercaptoethanol nicht (wie sonst) über eine Schlenkfritte Pore 4 entfernen ließ. Die gemessenen Schwefelgehalte, wenn man es stattdessen unter reduziertem Druck entfernt, sind sehr hoch und deuten auf eine nicht vollständige Abtrennung hin. Auch bei den angegebenen Werten kann ein teilweise durch Oberflächenadsorption überhöhter Wert für den Schwefelgehalt nicht ausgeschlossen werden (siehe Versuche 4 und 5).

Trägt man wie in Abbildung 2.10 das  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiCl}_4)$ -Verhältnis gegen den Chlorgehalt und die BET-Oberfläche auf, so ist deutlich zu erkennen, dass beide ein Maximum durchlaufen, allerdings an anderer Stelle. Der Verlauf des Chlorgehalts entspricht den Erwartungen. Ohne Wasserzusatz kann Siliciumtetrachlorid nur direkt anbinden und es kommt nicht zur Bildung von Chlorsiloxanketten. Daher kann die Kieselsäure unter diesen Bedingungen nur mit einer monomolekularen Schicht überzogen werden. Bei geringer Wasserzugabe ergeben sich zunächst Chlorsiloxanketten mit hohem Chloranteil, welche in der Lage sind die Kieselsäurepartikel zu beschichten. Dies führt zu einem hohen Chloranteil. Mit steigendem Wasseranteil verarmen die Chlorsiloxane an Chlor und der Chlorgehalt des Komposits nimmt ab.

Die BET-Oberfläche der ohne Wasserzusatz beschichteten Partikel ist kleiner als die BET-Oberfläche des Aerosils (gekennzeichnet in Abbildung 2.10 durch eine waagerechte Linie). Die durch die Wasserzugabe entstehenden Chlorsiloxane beschichten die Partikel, was zu einer höheren BET-Oberfläche führt. Mit steigendem Wassergehalt nähert sich die Zusammensetzung der Partikel der Kieselsäure an. Weil immer noch Chloratome die vollständige quartäre Verbrückung der Siliciumatome über Sauerstoffatome verhindern, entstehen Poren, welche zu den hohen BET-Werten führen. Mit steigendem Wassergehalt werden weitere Chloratome gegen Sauerstoffatome ausgetauscht und die Poren teilweise geschlossen. Hierdurch nimmt die BET-Oberfläche wieder ab.

Will man die Gestalt der Chlorsiloxane, die bei der Zugabe von Wasser entstehen, berechnen, muss beachtet werden, dass in unserem Fall auch den Aerosilpartikeln Wasser anhaftet. Um einen gleich bleibenden Wassergehalt der Aerosilpartikel zu gewährleisten,

wurde für alle Versuche dieselbe Partikelcharge verwendet. Die Aerosilpartikel wurden vor Reaktionsbeginn 30 min unter reduziertem Druck ( $10^{-2}$  mbar) getrocknet.

Aus der Auftragung des  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiCl}_4)$ -Verhältnisses gegen den Schwefelgehalt und die BET-Oberfläche erkennt man, dass beide mit steigendem Wassergehalt zunehmen. Dies ist in Abbildung 2.11 dargestellt.

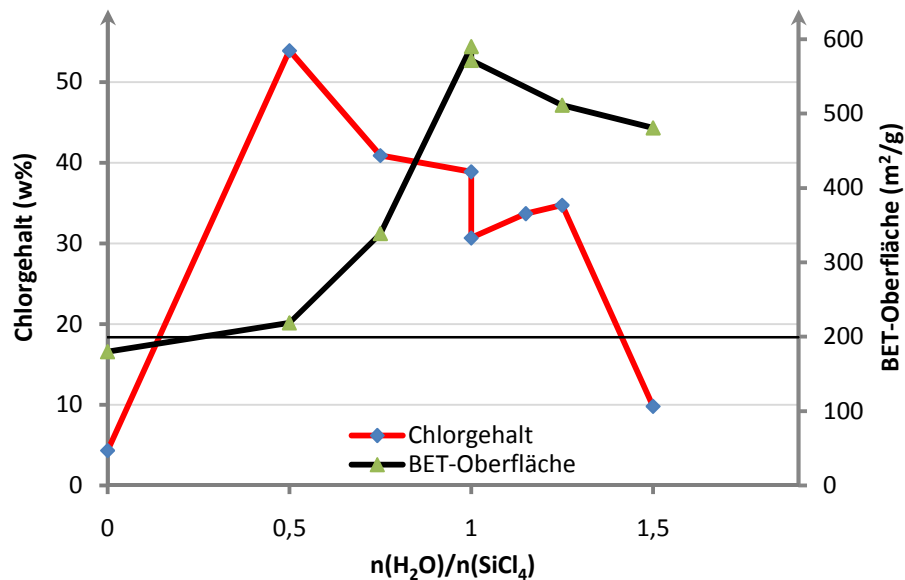


Abbildung 2.10: Variation der Wasserzugabe gegen Chlorgehalt und BET-Oberfläche

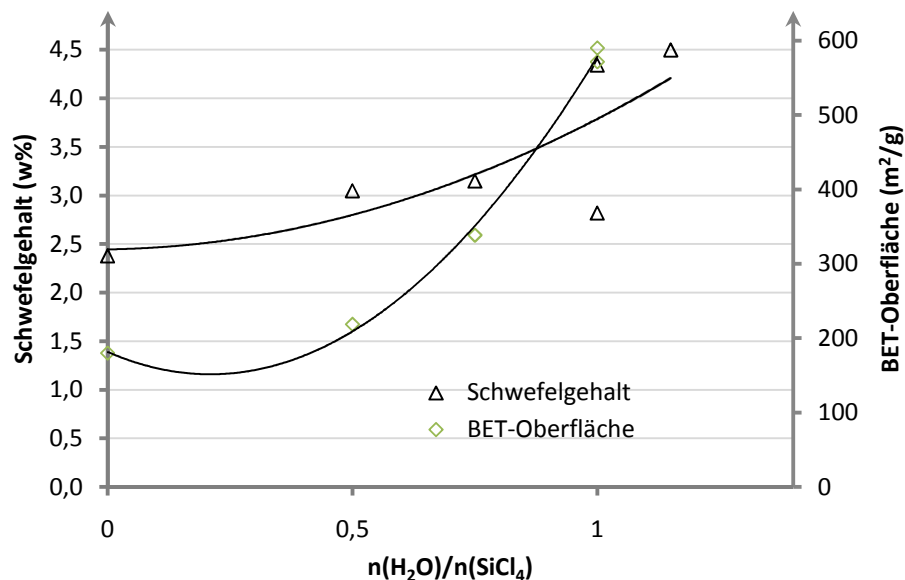


Abbildung 2.11: Wassergehalt gegen BET-Oberfläche und Schwefelgehalt

Hingegen durchläuft der Chlorgehalt sein Maximum vorher und fällt bereits wieder ab, bevor der Schwefelgehalt seine höchsten Werte erreicht. Offenbar ist für die Anbindung

des Mercaptoethanols nicht der gesamte Chlorgehalt ausschlaggebend, sondern es sind vielmehr die Anzahl der zugänglichen Chloratome an der Oberfläche der Partikel entscheidend. Trägt man zur Verdeutlichung den Chlorgehalt gegen den Chloraustauschgrad<sup>j</sup> und den Schwefelgehalt auf (Abbildung 2.12), so erkennt man, dass mit steigendem Chlorgehalt der Chloraustauschgrad abnimmt, wobei der Schwefelgehalt ein Maximum durchläuft. Hieraus lässt sich folgern, dass sich bei hohen Chlorgehalten viele Chloratome im Inneren der Partikel befinden und daher nicht substituiert werden können. Der Chloraustauschgrad nimmt mit steigendem Chlorgehalt ab.

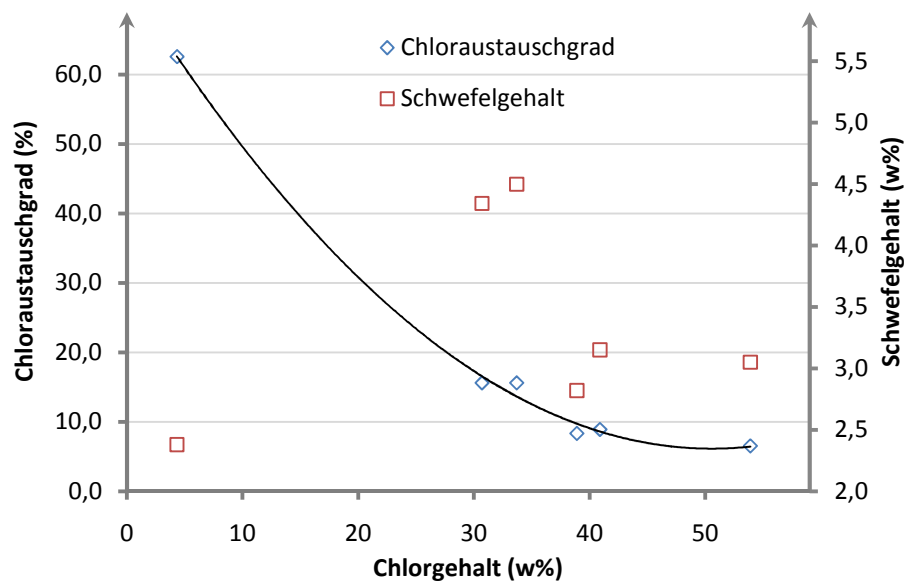


Abbildung 2.12: Chlorgehalt gegen Chloraustauschgrad und Schwefelgehalt

### 2.3.2 Oberflächenbeschichtung weiterer Füllstoffe

Desweiteren wurden Sident09 (Kieselsäure), SBA15 (mesoporöse Kieselsäure), Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ), Kaolin (Alumosilikat) und VN3 (Kieselsäure) mit Siliciumtetrachlorid unter Wasserzugabe behandelt. Hierbei wurden bei Zugabe von 1 ml Siliciumtetrachlorid pro Gramm SBA15 und äquimolarer Wassermenge die Mesoporen teilweise verschlossen bzw. verkleinert und die BET-Oberfläche dadurch auf die Hälfte reduziert.<sup>k</sup> Mit 5 ml Siliciumtetrachloridzugabe pro Gramm SBA15 stieg diese wieder fast auf den Ausgangswert an. Es ist zu vermuten, dass die  $\text{SiO}_2$ -Schicht auf der

<sup>j</sup> Der Chloraustauschgrad gibt den Anteil der Chloratome an, die durch ein Funktionalisierungsreagenz substituiert werden.

<sup>k</sup> Die Abnahme der Porendurchmesser und des Porenvolumens lassen sich aus der Stickstoffadsorptionsisotherme berechnen.

Partikeloberfläche die fehlenden Mesoporen durch entstandene Mikroporen und Poren mit uneinheitlichen Porendurchmessern kompensiert (vgl. Abschnitt 2.2.4).

Das säureempfindliche Calciumcarbonat wird bei der Reaktion zerstört und es bilden sich stäbchenförmige Calciumsilikate, welche von Siliciumdioxid beschichtet bzw. umgeben sind. Dies erkennt man in Abbildung 2.13. Die gebildeten Calciumsilikate kann man im EDX und im Pulverdiffraktogram nachweisen. Hierbei wird die BET-Oberfläche stark erhöht.

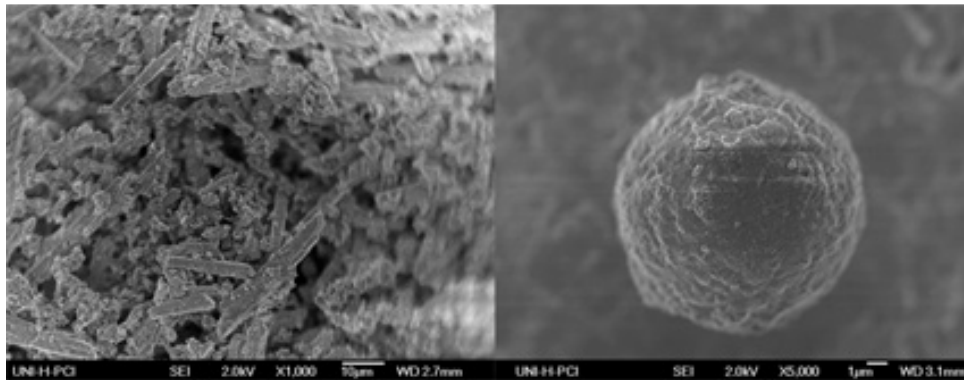


Abbildung 2.13: Beschichtete (links) und unbeschichtete (rechts) Calciumcarbonat-Partikel

Bei Sident09 und Kaolin, sowie VN3 verlief die Beschichtung der Partikel erwartungsgemäß. Das Entfernen von Siliciumtetrachlorid und THF unter reduziertem Druck führte auch hier zu wesentlich höheren BET-Oberflächen als beim Abtrennen mit einer Schlenkfritte Pore 4. In Abbildung 2.14 ist dies anhand von Kaolin gezeigt.

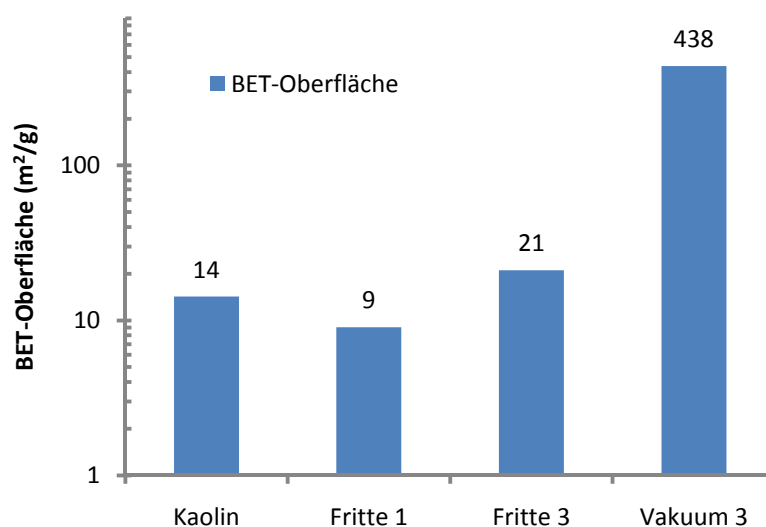


Abbildung 2.14: BET-Oberfläche und Chlorgehalt in Abhängigkeit der Synthesebedingungen bei Kaolin

## Füllstoffe

Alle Versuche zu Sident09, SBA15, CaCO<sub>3</sub>, Kaolin und VN3 sind in Tabelle 2.8 zusammengefasst.

**Tabelle 2.8: Versuchsreihen zu SBA15, CaCO<sub>3</sub>, Sident09, Kaolin, VN3**

Position	Material	Versuch	BET-Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	Chlorgehalt (w%)
1	SBA15	-	667,9	-
2	SBA15	Vakuum 1	343,5	23
3	SBA15	Vakuum 5	606,5	-
4	CaCO <sub>3</sub>	-	162,9	-
5	CaCO <sub>3</sub>	Fritte 1 <sup>a</sup>	199	3,2
6	CaCO <sub>3</sub>	Vakuum	341,9	-
7	Sident09	-	40	-
8	Sident09	Vakuum 1	139,8	27,8
9	Kaolin	-	14	-
10	Kaolin	Fritte 1	9	2,1
11	Kaolin	Fritte 3	21	11,1
12	Kaolin	Vakuum 3	438	-
13	VN3	-	182,8	-
14	VN3	Fritte 5	106,7	21,6
15	VN3	Fritte 3	125,3	17,7
16	VN3	Fritte 1	91,2	10,1

a) SiCl<sub>4</sub> und THF werden teilweise unter reduziertem Druck entfernt

allgemeine Versuchsbedingungen: Fritte: THF und SiCl<sub>4</sub> werden über eine Schlenkfritte Pore 4 entfernt, Vakuum: THF und SiCl<sub>4</sub> werden unter reduziertem Druck entfernt, die eingesetzte Menge SiCl<sub>4</sub> in Millilitern pro Gramm Edukt steht in der Versuchsbezeichnung, H<sub>2</sub>O als Hydrolysereagenz im Verhältnis  $n(\text{SiCl}_4)/n(\text{H}_2\text{O}) = 1/1$ .

Obwohl der BET-Wert für Versuch Fritte 5 aus Versuchsreihe VN3 niedriger ist als es zu erwarten wäre, erkennt man, dass die Verringerung der BET-Oberfläche durch das

Verschließen von Poren und das evtl. Zusammenkleben von Partikeln durch die Oberflächenbeschichtung nicht kompensiert werden kann. Dies ist in Abbildung 2.15 dargestellt.

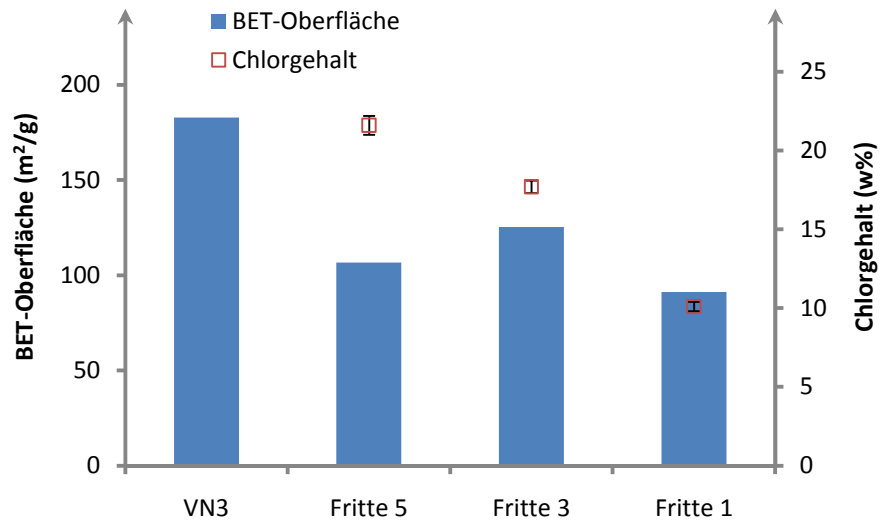


Abbildung 2.15: BET-Oberfläche und Chlorgehalt in Abhängigkeit der Synthesebedingungen bei VN3

### 2.3.3 Kurzzusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass unser Verfahren auf weitere Kieselsäuren, Alumosilikate und strukturierte Silica anwendbar ist. Allerdings werden säureempfindliche Materialien wie Calciumcarbonat zerstört bzw. in Calciumsilikate umgewandelt. Die Poren von mesoporösen Materialien werden verkleinert bzw. zugesetzt. Dies lässt sich ausnutzen, um die Porendurchmesser dieser Materialien gezielt zu optimieren. Auch bei den in diesem Kapitel untersuchten Materialien lässt sich die spezifische Oberfläche durch die Aufarbeitungsmethode gezielt beeinflussen.



## 2.4 Füllstoffdarstellung

### 2.4.1 Darstellung der Versuchsreihen I und II

Zur Charakterisierung, der in der Einleitung beschriebenen Chlorsiloxanpartikel (CSN-Partikel) wurden mit der dort beschriebenen Apparatur Partikel unter den in der Tabelle 2.9 und Tabelle 2.10 beschriebenen Bedingungen hergestellt. Hierbei wurden bei gleicher Verweilzeit und gleichem  $\dot{V}(Ar_{SiCl_4})$  zwei Versuchsreihen mit unterschiedlichem  $\dot{V}(Ar_{SiCl_4})/\dot{V}(O_2)$ -Verhältnis durchgeführt. Bei diesen Messreihen wird jeweils die Reaktortemperatur variiert. Um die so erhaltenen Partikel zu charakterisieren, werden der Primärpartikeldurchmesser, der Chlorgehalt, die BET-Oberfläche und die SEARS-Zahl bestimmt. Die Messverfahren sind im Anhang genauer beschrieben. Zur Bestimmung der Messdaten (außer für den Chlorgehalt) ist es nötig, die erhaltenen CSN-Partikel zu hydrolysieren, da das oberflächengebundene Chlor zur Korrosion der Messgeräte oder zur Verfälschung der Messergebnisse führt. Die Hydrolyse der Partikel wurde in ca. 300 ml 0,4 molarer Phosphat-Pufferlösung im Ultraschallbad durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind im folgenden Kapitel graphisch dargestellt und werden dort erläutert und ausgewertet. Eine Tabelle mit allen Werten der Versuchsreihen I und II befindet sich im Anhang.

**Tabelle 2.9: Partikeldarstellung mit hohem Sauerstoffanteil (Versuchsreihe I)**

Nr.	$\vartheta_{\text{Reaktor}}$ (°C)	Partikeldurchmesser <sup>a</sup> (nm)	Chlorgehalt (w%)	BET-Oberfläche <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Sears-Zahl <sup>a</sup>
1	1080	182	19,5	45	19
2	1090	127	19,1	71	41
3	1100	99	14,4	41	53
4	1110	59	11,5	37	56
5	1120	62	8,9	54	38

a) bestimmt nach der Hydrolyse

allgemeine Versuchsbedingungen: Verweilzeit 36,2 s,  $\dot{V}(Ar_{SiCl_4})/\dot{V}(O_2) = 0,46$ , Versuchsdauer 70 min, Raumtemperatur 23-26 °C, Volumenströme:  $\dot{V}(Ar_{SiCl_4}) = 39,4$  l/h und  $\dot{V}(O_2) = 85,6$  l/h, Reaktionsrohr:  $\varnothing=40$ mm und l=1000 mm, SiCl<sub>4</sub>-Bad-Temperatur 21 °C, Ausbeuten: 14,3-24,5 g.

**Tabelle 2.10: Partikeldarstellung mit geringem Sauerstoffanteil (Versuchsreihe II)**

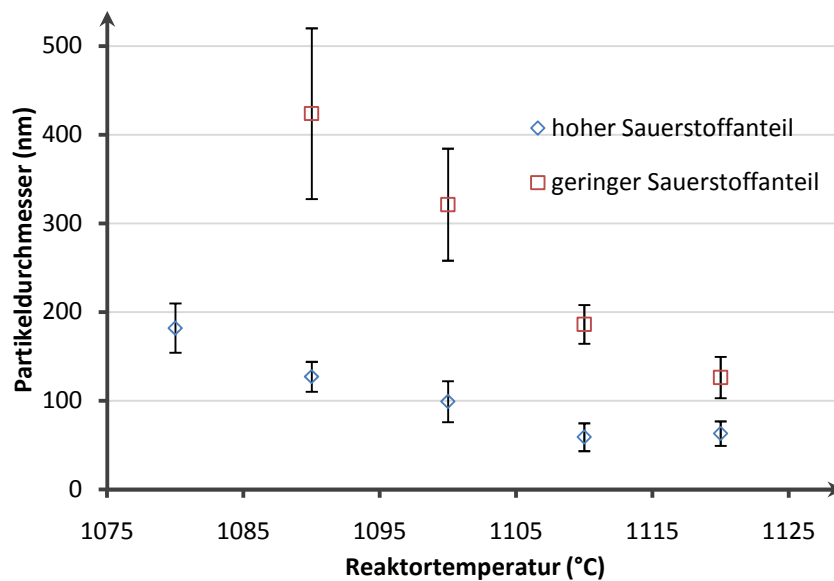
Nr.	$\vartheta_{\text{Reaktor}}$ (°C)	Partikeldurchmesser <sup>a</sup> (nm)	Chlorgehalt (w%)	BET-Oberfläche <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Sears-Zahl <sup>a</sup>
1	1090	424	35	40	37
2	1100	321	25	26	50
3	1110	186	23	80	56
4	1120	126	22	75	49

a) bestimmt nach der Hydrolyse

allgemeine Versuchsbedingungen: Verweilzeit 36,3 s,  $\dot{V}(Ar_{SiCl_4})/\dot{V}(O_2) = 1,01$ , Versuchsdauer 70 min, Raumtemperatur 24 °C, Volumenströme:  $\dot{V}(Ar_{SiCl_4}) = 39,4$  l/h,  $\dot{V}(Ar) = 46,2$  l/h und  $\dot{V}(O_2) = 39,1$  l/h, Reaktionsrohr:  $\varnothing=40$ mm und l=1000 mm, SiCl<sub>4</sub>-Bad-Temperatur 21 °C, Ausbeuten: 14,3-24,5 g.

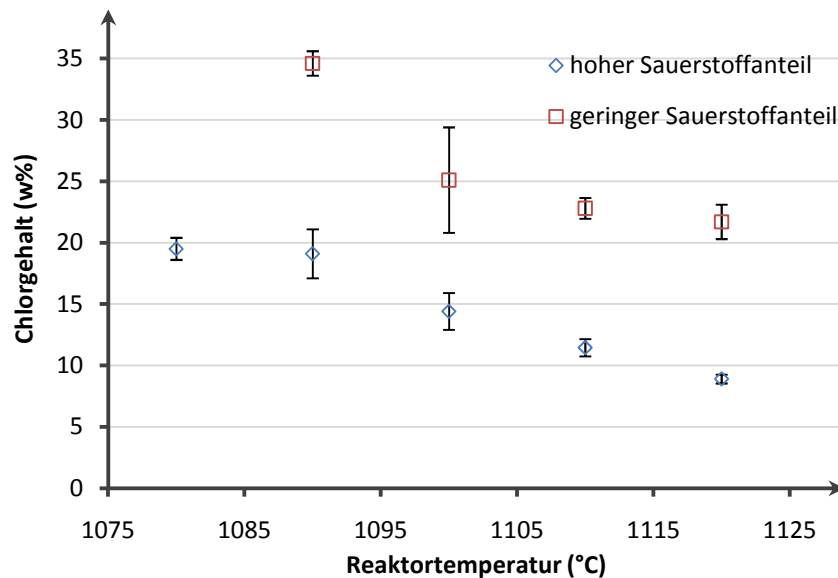
#### 2.4.2 Auswertung der Versuchsreihen I und II

In Abbildung 2.16 sind die Reaktortemperaturen gegen die Partikeldurchmesser aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Partikeldurchmesser bei beiden Versuchsreihen mit steigender Reaktortemperatur abnehmen. Dies ist zu erwarten, da mit erhöhter Reaktortemperatur die Geschwindigkeit der Abbaureaktion zunimmt.<sup>34</sup> Außerdem fällt auf, dass die Partikel aus der Versuchsreihe mit hohem Sauerstoffanteil generell kleiner sind als die Partikel aus der Versuchsreihe mit geringem Sauerstoffanteil.



**Abbildung 2.16: Reaktortemperatur gegen Partikeldurchmesser**

Auch dies entspricht den Erwartungen, da durch einen höheren Sauerstoffanteil einerseits mehr Siloxanketten gleichzeitig wachsen und sich daraus mit der vorhandenen Konzentration an Siliciumtetrachlorid in der Gasphase mehrere und kürzere Siloxanketten bilden, die schließlich zu Partikeln werden. Die Zusammensetzung der Partikel nähert sich mit einem erhöhten Sauerstoffanteil der Zusammensetzung der Kieselsäure an.



**Abbildung 2.17: Reaktortemperatur gegen Chlorgehalt**

Aus der Auftragung der Reaktortemperatur gegen den Chlorgehalt der Partikel in Abbildung 2.17 ist zu erkennen, dass der Chlorgehalt mit steigender Reaktortemperatur erwartungsgemäß abnimmt. Die höhere Reaktortemperatur führt wie oben erläutert zu einer erhöhten Geschwindigkeit der Abbaureaktion<sup>1</sup> und damit zu einem weiteren Fortschreiten der Reaktion in Richtung der Kieselsäure. Durch einen erhöhten Sauerstoffanteil wird dieser Vorgang beschleunigt und die Partikel weisen daher einen geringeren Chlorgehalt auf.

Trägt man nun die beiden aus der Reaktortemperatur resultierenden Größen gegeneinander auf, so ergibt sich, dass der Chlorgehalt der Partikel mit dem Partikeldurchmesser ansteigt. Dies ist aus Abbildung 2.18 ersichtlich.

<sup>1</sup> Bei der Abbaureaktion wird Siliciumtetrachlorid aus den Partikeln eliminiert, wodurch der Chlorgehalt abnimmt.

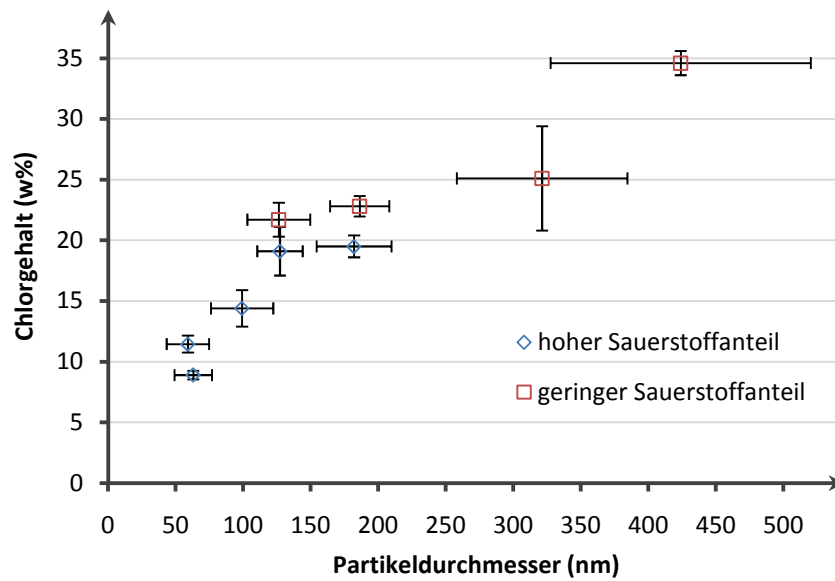


Abbildung 2.18: Partikeldurchmesser gegen Chlorgehalt

Der Anstieg des Chlorgehalts mit steigendem Primärpartikeldurchmesser der CSN-Partikel verwundert zunächst, da sich hierdurch die geometrische Oberfläche der Partikel verkleinert. Dies deutet darauf hin, dass zumindest ein Teil der Chloratome nicht an der Partikeloberfläche angebunden ist. Dies wird in Abschnitt 2.4.5 diskutiert.

Die oben beschriebenen Zusammenhänge lassen sich übersichtlich in einem Blasendiagramm für beide Messreihen veranschaulichen, wobei die Größe der Blasen hier den Chlorgehalt angibt, dessen Zahlenwert auch in den Blasen auftaucht.

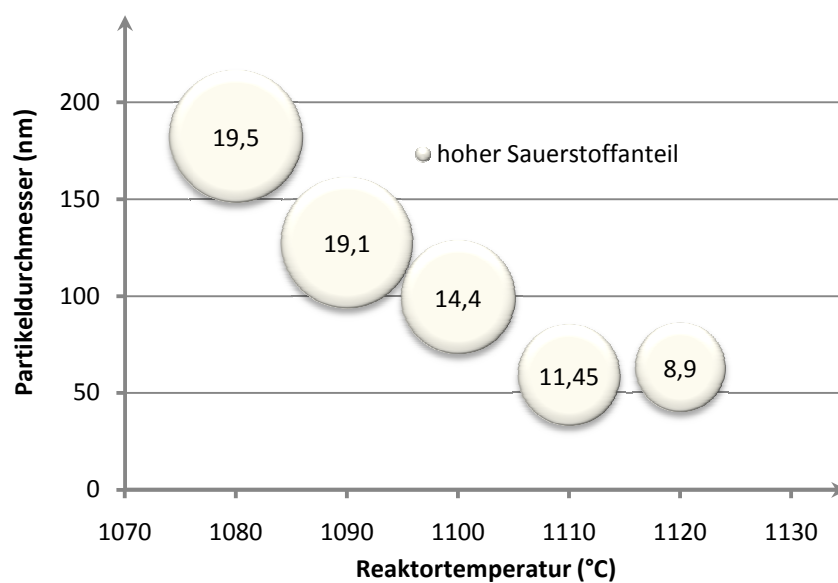


Abbildung 2.19: Reaktortemperatur gegen Partikeldurchmesser und Chlorgehalt (Versuchsreihe I)

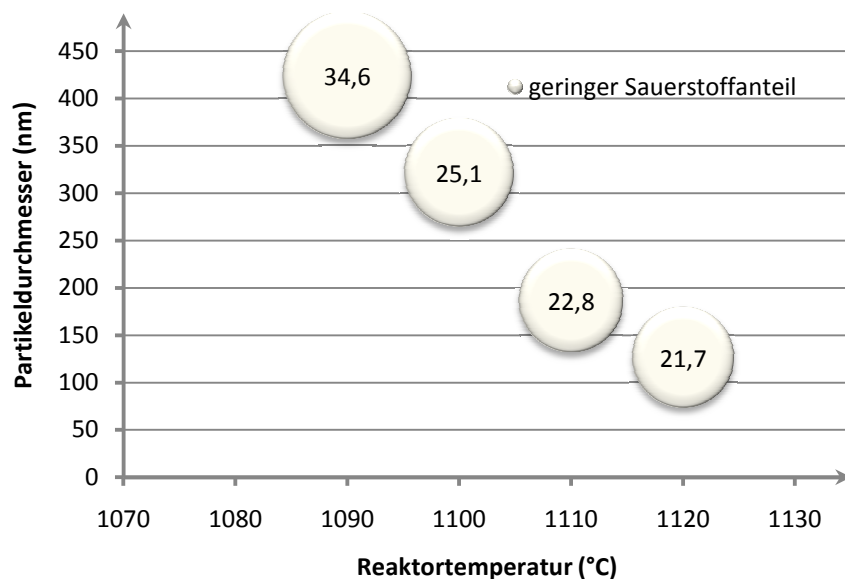


Abbildung 2.20: Reaktortemperatur gegen Partikeldurchmesser und Chlorgehalt (Versuchsreihe II)

Die Auftragung der Reaktortemperatur, der Partikeldurchmesser und der Chlorgehalte gegen die BET-Oberfläche und die SEARS-Zahl ergeben keinerlei erkennbare Zusammenhänge, was darauf hinweist, dass die beiden letztgenannten Messgrößen von der Hydrolyse beeinflusst werden. Dies kann durch den Verschluss von Mikroporen oder die Erhöhung der OH-Gruppendichte an der Partikeloberfläche geschehen. Der Primärpartikeldurchmesser scheint sich durch die Hydrolyse nicht wesentlich zu verändern. Um diese Hypothese zu untersuchen, wurden zwei weitere Messreihen durchgeführt, bei denen die Partikel zunächst in einem Wirbelschichtreaktor hydrolysiert wurden.

#### 2.4.3 Versuche zum Einfluss der Raumtemperatur

Zur Untersuchung des Einflusses der Raumtemperatur auf die Partikelsynthese wurden die Versuche 1 und 3, sowie 2 und 4 aus Tabelle 2.11 unter gleichen Reaktionsbedingungen, aber bei unterschiedlicher Raumtemperatur hergestellt.

In Abbildung 2.21 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Man erkennt, dass die Partikeldurchmesser der dargestellten CSN-Partikel mit höherer Raumtemperatur zunehmen und die BET-Oberfläche gleichzeitig abnimmt.<sup>m</sup> Die Erhöhung der Partikeldurchmesser resultiert wahrscheinlich aus einer höheren Siliciumtetrachlorid-

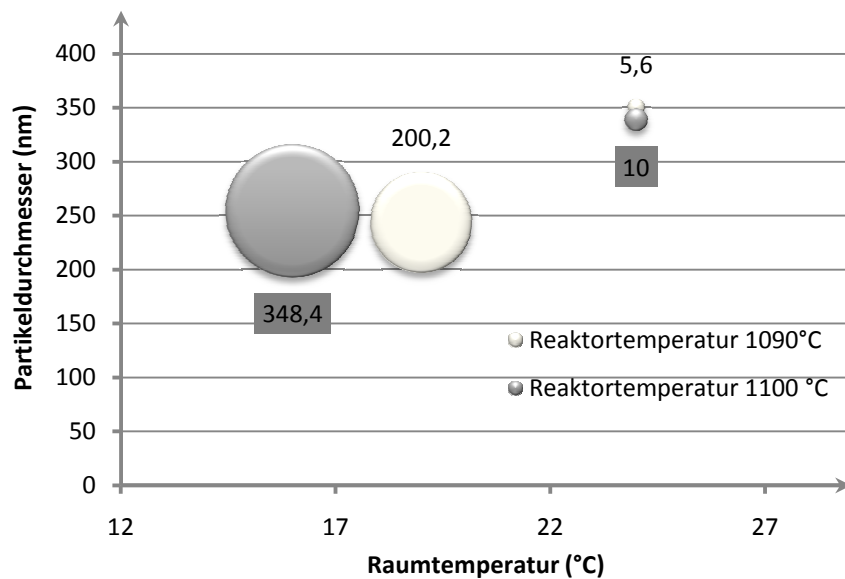
<sup>m</sup> Die BET-Oberfläche wurde hierbei wie im folgenden Abschnitt beschrieben nach der Hydrolyse im Wirbelschichtreaktor bestimmt.

konzentration im Reaktionsgas, was zur Erhöhung des  $n(\text{SiCl}_4)/n(\text{H}_2\text{O})$ -Verhältnisses führt. Wie bereits im vorangegangenen Kapitel beobachtet, führt dies zu einer Erhöhung der Partikeldurchmesser, da hierdurch die Wachstumsreaktion der CSN-Partikel gegenüber der Abbaureaktion beschleunigt wird.

**Tabelle 2.11: Abhängigkeit der Partikelsynthese von der Raumtemperatur**

Nr.	$\vartheta_{\text{Reaktor}}$ (°C)	Raumtemperatur (°C)	Partikeldurchmesser (nm)	BET-Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)
1	1090	19	243,1	200,2
2	1100	16	253,8	348,4
3	1090	24	349,9	5,6
4	1100	24	338,3	10

allgemeine Versuchsbedingungen: Verweilzeit 34,8 s,  $\dot{V}(\text{Ar}_{\text{SiCl}_4})/\dot{V}(\text{O}_2) = 0,77$ , Versuchsdauer 60 min, Volumenströme:  $\dot{V}(\text{Ar}_{\text{SiCl}_4}) = 26,8$  l/h,  $\dot{V}(\text{Ar}) = 36,7$  l/h und  $\dot{V}(\text{O}_2) = 34,9$  l/h, Reaktionsrohr:  $\varnothing=35\text{mm}$  und  $l=1000$  mm, SiCl<sub>4</sub>-Bad-Temperatur 21 °C.



**Abbildung 2.21: Raumtemperatur gegen Partikeldurchmesser und BET-Oberfläche**

#### 2.4.4 Darstellung der Versuchsreihen III und IV

In Versuchsreihe III wurde erneut die Reaktortemperatur, in Versuchsreihe IV die Verweilzeit variiert, wobei alle anderen Parameter konstant gehalten wurden. Die Versuche sind in Tabelle 2.12 und Tabelle 2.13 dargestellt. Die Partikeldurchmesser und

BET-Oberflächen der dargestellten CSN-Partikel wurden je nach der Hydrolyse in einem Wirbelschichtreaktor (Wirbelschicht) und nach der Hydrolyse in ca. 300 ml 0,4 molarer Phosphat-Pufferlösung im Ultraschallbad (Hydrolyse) ermittelt. Als Wirbelschichtreaktor zur Partikelhydrolyse dient eine mit einem Heizband auf 200 °C beheizte Schlenkfritte der Porengröße 00, die von unten mit angefeuchteter Druckluft durchströmt wird. In Tabelle 2.12 und Tabelle 2.13 sind jeweils nur die Werte, die nach der Behandlung im Wirbelschichtreaktor gemessen wurden, aufgeführt.

**Tabelle 2.12: Partikeldarstellung unter Variation der Reaktortemperatur (VersuchsreiheIII)**

Nr.	$\vartheta_{\text{Reaktor}}$ (°C)	Partikeldurchmesser (nm)	Chlorgehalt (w%)	BET-Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	Sears-Zahl <sup>a</sup>
1	1090	349,9	32,6	5,6	2,3
2	1100	338,3	26	10	6,7
3	1110	189,1	28	654,9	2,0
4	1120	165,3	18	743,3	2,0

a) bestimmt nach der Hydrolyse

allgemeine Versuchsbedingungen: Verweilzeit 34,8 s,  $\dot{V}(Ar_{SiCl_4})/\dot{V}(O_2) = 0,77$ , Versuchsdauer 60 min, Volumenströme:  $\dot{V}(Ar_{SiCl_4}) = 26,8$  l/h,  $\dot{V}(Ar) = 36,7$  l/h und  $\dot{V}(O_2) = 34,9$  l/h, Reaktionsrohr:  $\varnothing=35$ mm und l=1000 mm, Raumtemperatur 19-24 °C, SiCl<sub>4</sub>-Bad-Temperatur 21 °C.

**Tabelle 2.13: Partikeldarstellung unter Variation der Verweilzeit (VersuchsreiheIV)**

Nr.	Verweilzeit (s)	Partikeldurchmesser (nm)	Chlorgehalt (w%)	BET-Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	Sears-Zahl <sup>a</sup>
1	34,8	349,9	32,6	5,6	2,3
2	38,9	320,4	34,1	19,5	1,1
3	44	202,3	20,1	748,3	2,8
4	50,8	170,6	18,7	1003	3,2

a) bestimmt nach der Hydrolyse

allgemeine Versuchsbedingungen: Reaktortemperatur 1090 °C,  $\dot{V}(Ar_{SiCl_4})/\dot{V}(O_2) = 0,77$ , Versuchsdauer 60 min, Volumenströme:  $\dot{V}(Ar_{SiCl_4}) = 26,8$  l/h und  $\dot{V}(O_2) = 34,9$  l/h, Reaktionsrohr:  $\varnothing=35$ mm und l=1000 mm, Raumtemperatur 23-24 °C, SiCl<sub>4</sub>-Bad-Temperatur 21 °C.

Eine Tabelle mit allen Werten der Versuchsreihen III und IV befindet sich im Anhang.

#### 2.4.5 Auswertung der Versuchsreihen III und IV

Wie in den Versuchsreihen I und II nimmt auch bei Versuchsreihe III der Chlorgehalt mit steigender Reaktortemperatur ab. Der Grund ist auch hier die mit steigender Reaktortemperatur erhöhte Geschwindigkeit der Abbaureaktion.

In Abbildung 2.22 ist die Reaktortemperatur gegen den Primärpartikeldurchmesser, gemessen nach der Hydrolyse in der Wirbelschicht und der Hydrolyse in Pufferlösung im Ultraschallbad, aufgetragen. Es ist offensichtlich, dass die Vermutung aus Kapitel 2.4.2 richtig ist und sich der Primärpartikeldurchmesser durch die Hydrolyse im Ultraschallbad nicht verändert. Desweiteren nimmt auch hier (aus o.g. Gründen) der Primärpartikeldurchmesser mit steigender Reaktortemperatur ab.

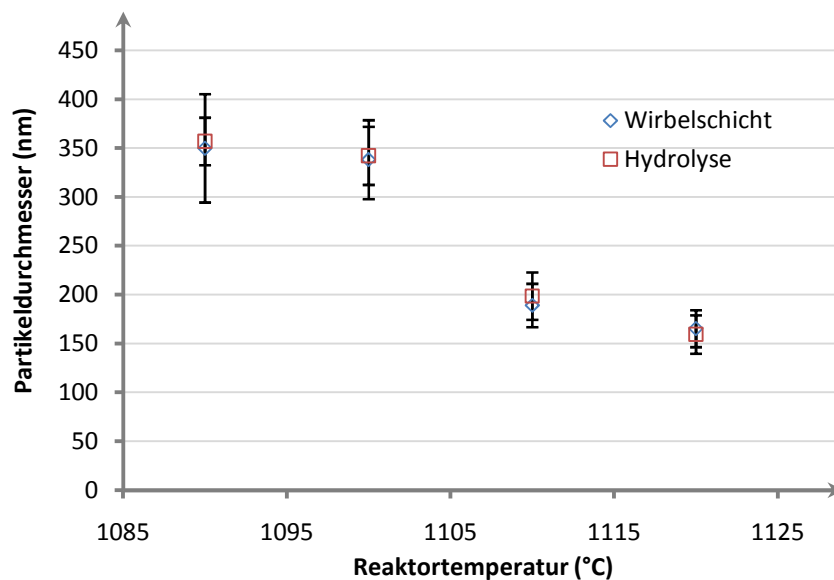


Abbildung 2.22: Reaktortemperatur gegen Partikeldurchmesser (Versuchsreihe III)

Die in Abbildung 2.23 dargestellte Auftragung der Reaktortemperatur gegen die BET-Oberfläche zeigt, dass sich die BET-Oberfläche durch das gewählte Hydrolyseverfahren deutlich verändert. Ursache hierfür ist wahrscheinlich, dass sich bei der Hydrolyse im Ultraschallbad die Partikel in Lösung bewegen können und aufgrund der eingebrachten Energie miteinander reagieren, wodurch vorhandene Mikro- und Mesoporen geschlossen werden und sich so die BET-Oberfläche stark verringert.



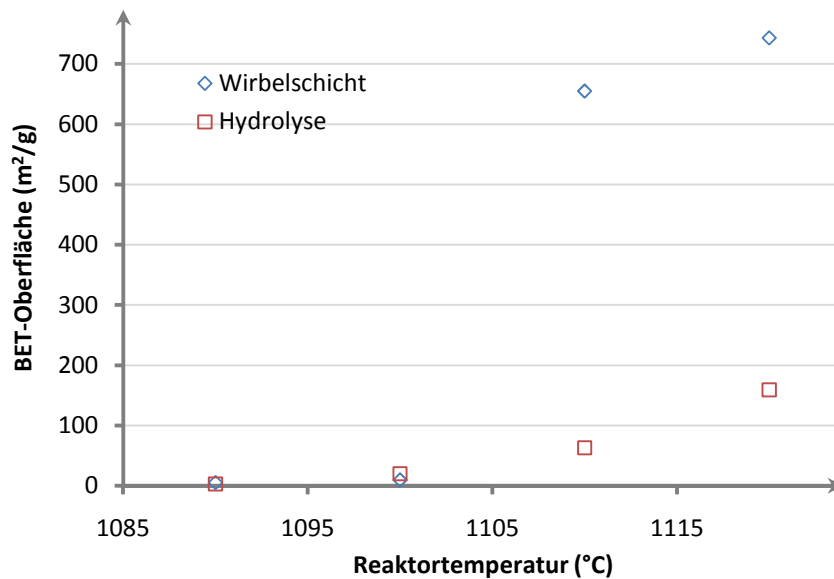


Abbildung 2.23: Reaktortemperatur gegen BET-Oberfläche (Versuchsreihe III)

Trägt man die Verweilzeit aus Versuchsreihe IV gegen den Chlorgehalt und den Primärpartikeldurchmesser auf, so ergibt sich, dass beide mit längeren Verweilzeiten abnehmen. Eine längere Verweilzeit bewirkt also ebenso wie eine höhere Reaktortemperatur, dass sich die Zusammensetzung der gebildeten Partikel der Zusammensetzung der Kieselsäure annähert. Die BET-Oberfläche nimmt aus dem gleichen Grund mit längerer Verweilzeit zu. Es bilden sich bei weiterem Fortschreiten der Reaktion aus den polymerartigen, festen Chlorsiloxanen kleinere „echte Partikel“, die Poren aufweisen.

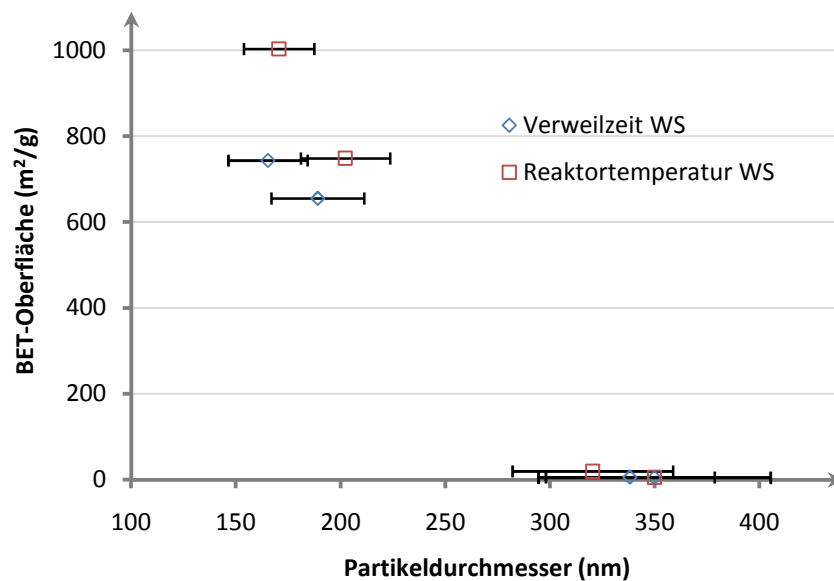


Abbildung 2.24: Partikeldurchmesser gegen BET-Oberfläche (Versuchsreihen III und IV)

Aus der Auftragung der Durchmesser der Partikel aus den Versuchsreihen III und IV gegen die BET-Oberfläche in Abbildung 2.24 wird deutlich, dass die BET-Oberfläche mit abnehmendem Partikeldurchmesser zunimmt. Der Anstieg der BET-Oberfläche mit abnehmender Größe der Primärpartikel ist zwar zu erwarten, allerdings lässt sich der beobachtete sehr starke Anstieg nur mit dem Auftreten von Mikro- und Mesoporen und nicht alleine aus der Abnahme der geometrischen Oberfläche erklären.

Argonadsorbptionsmessungen von Versuch 4 aus Tabelle 2.13 ergaben, dass diese CSN-Partikel Mikroporen mit einem Durchmesser von 0,8 nm und Poren mit einer weiten Porendurchmesserverteilung im Bereich von 1,5 nm (Mikroporen) bis zu 6,5 nm (Mesoporen) besitzen. Das Porenvolumen dieser Poren beträgt 0,33 ml/g. Diese Messergebnisse erklären den Anstieg der BET-Oberfläche.<sup>n</sup>

Die Auftragung des Chlorgehalts gegen den Partikeldurchmesser und die BET-Oberfläche, wie in Abbildung 2.25 und Abbildung 2.26 gezeigt, ergeben, dass mit sinkender BET-Oberfläche und steigender Partikelgröße der Chlorgehalt zunimmt. Wenn man davon ausgeht, dass sich die Chloratome auf der Oberfläche befinden, widerspricht diese Beobachtung dem erwarteten Ergebnis. Bezieht man in die Überlegungen mit ein, dass es sich bei den großen „Partikeln“ um lange, feste Siloxanketten mit kleiner BET-Oberfläche und hohem Chlorgehalt handelt, die sich ähnlich wie Polymere zusammenlagern und viele Chloratome im Inneren besitzen und es sich bei den kleineren Partikeln um „echte Partikel“ handelt, die hauptsächlich oberflächennahe Chloratome besitzen, erklärt dies die beobachteten Ergebnisse. Eine Abschätzung des Platzbedarfs ergibt, dass sich ca. 12 Chloratome auf einem nm<sup>2</sup> der Partikeloberfläche befinden können.<sup>26</sup> Dies bedeutet, dass bei den Partikeln mit kleinem Primärpartikeldurchmesser die Chloratome an der Oberfläche lokalisiert sein können. Dies ist bei den Partikeln mit größerem Primärpartikeldurchmesser nicht möglich. Nach den Erfahrungen der Partikelfunktionalisierungen mit Alkoholen in unserer Arbeitsgruppe können ca. 50 bis 80 % des gebundenen Chlors durch die Alkohole substituiert werden, was darauf hindeutet, dass zumindest dieser Anteil oberflächennah gebunden ist. Außerdem lösen sich Partikel mit sehr hohen Chlorgehalten bei der Funktionalisierung ganz oder teilweise

---

<sup>n</sup> Es ist bemerkenswert, wenn auch nicht verwunderlich, dass die entstandenen Poren ähnliche Durchmesser und Größenverteilungen besitzen, wie die Poren die an der Oberfläche der Rußpartikel N339 durch die Funktionalisierung mit Siloxanen hervorgerufen werden.

auf. Dies spricht dafür, dass es sich um zusammengelagerte Ketten handelt, die sich nach der Organofunktionalisierung im organischen Lösungsmittel auflösen können.

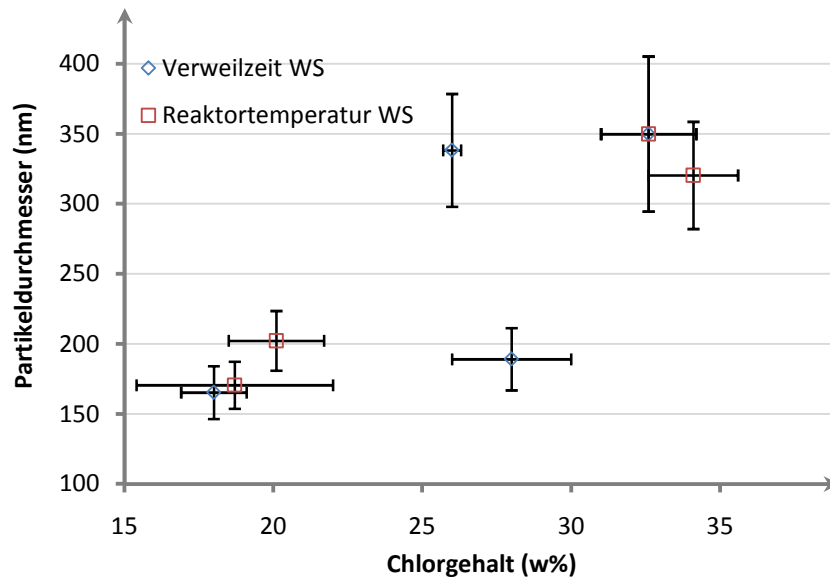


Abbildung 2.25: Chlorgehalt gegen Partikeldurchmesser (Versuchsreihen III und IV)

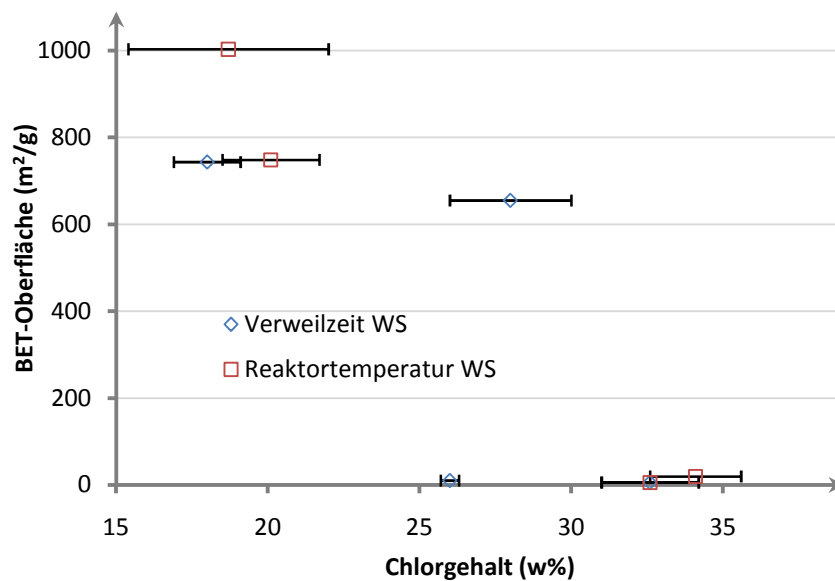


Abbildung 2.26: Chlorgehalt gegen BET-Oberfläche (Versuchsreihen III und IV)

Die Messung der SEARS-Zahl konnte erneut nur nach der Hydrolyse im Ultraschallbad erfolgen. Dennoch ist auffällig, dass die SEARS-Zahlen der Versuchsreihen I und II und der Versuchsreihen III und IV stark voneinander abweichen.

Der in der Literatur beschriebene Zusammenhang zwischen der BET-Oberfläche und der SEARS-Zahl bei Kieselsäuren konnte bei den CSN-Partikeln nicht nachgewiesen werden.

Der SEARS-Zahl liegt die Annahme zugrunde, dass sie der Anzahl der freien OH-Gruppen an der Partikeloberfläche proportional ist. Geht man nun davon aus, dass alle Chloratome auf den CSN-Partikeln durch Hydroxy-Gruppen ausgetauscht werden, so sollte die SEARS-Zahl der Anzahl an Chloratomen der CSN-Partikel vor der Hydrolyse proportional sein. Dieser Zusammenhang ergibt sich aus den vorliegenden Messungen nicht. Auch die Auftragungen der weiteren Messwerte aus den Versuchsreihen III und IV gegen die SEARS-Zahl ergaben keine erkennbaren Zusammenhänge. Daher scheint die SEARS-Zahl zur Charakterisierung der CSN-Partikel nicht geeignet.

### **2.4.6 Kurzzusammenfassung**

Der Einfluss der Reaktortemperatur, der Verweilzeit, der Raumtemperatur und des  $n(\text{SiCl}_4)/n(\text{O}_2)$ -Verhältnisses auf den Primärpartikeldurchmesser, die BET-Oberfläche und den Chlorgehalt bei der Darstellung der CSN-Partikel wurden untersucht.

Die dargestellten Ergebnisse deuten darauf hin, dass große CSN-Partikeln mit hohem Chlorgehalt aus langen Siloxanenketten<sup>o</sup> bestehen, die wie ein Polymer miteinander verknüpft sind. Sie besitzen viele Chloratome im Inneren und können sich in organischen Lösungsmitteln auflösen, wenn sie mit organischen Resten funktionalisiert werden. Kleinere CSN-Partikel haben oberflächengebundene Chloratome und bestehen im Inneren hauptsächlich aus Siliciumdioxid.

Ein Zusammenhang zwischen der SEARS-Zahl und den Reaktionsparametern sowie der SEARS-Zahl und den anderen Partikeleigenschaften konnte nicht gefunden werden.

## **2.5 Konzeption und Testergebnisse der dargestellten und modifizierten Füllstoffe in Elastomerenmischungen**

In den folgenden Abschnitten wird die Zielsetzung und Konzeption der Versuche zu Beginn der Kooperation mit der Continental AG erläutert, bevor die Ergebnisse der Partikeldarstellung und –beschichtung erläutert werden. Zum Schluss wird ein Ausblick über die nun notwendigen weiteren Untersuchungen gegeben.

---

<sup>o</sup> Diese können linear, verzweigt oder z. T. polyzyklisch sein.

### **2.5.1 Zielsetzung**

Im Rahmen der Kooperation zwischen der Continental AG und unserer Arbeitsgruppe sollen neue und neuartige Füllstoffe für Reifenmischungen dargestellt und getestet werden. Im Fokus steht hierbei sowohl die Synthese neuartiger Füllstoffe als auch die Oberflächenmodifizierung kommerziell erhältlicher Füllstoffe, um deren verstärkende Eigenschaften zu verbessern, damit teurere Füll- und Zusatzstoffe substituiert werden können.

### **2.5.2 Konzept**

Hydrolysierte CSN-Partikel sollen mit kommerziell erhältlichen Kieselsäuren in Bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften und ihre Verstärkungswirkung in Testmischungen verglichen werden. Die Darstellung der CSN-Partikel soll optimiert werden, sodass Partikel mit einer einheitlichen Partikelgrößenverteilung reproduzierbar im 100 g Maßstab hergestellt werden können. Außerdem soll die Abhängigkeit des Primärpartikeldurchmessers, der BET-Oberfläche, des Chlorgehalts und der SEARS-Zahl von den Syntheseparametern untersucht werden.

Die Oberfläche von Industrierußen soll modifiziert werden, sodass eine ganz oder teilweise deckende kieselsäureartige Oberflächenschicht entsteht. Die dadurch entstehenden Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen erhöhen die verstärkende Wirkung der Industrieruße und sollen den Einsatz an gefällten Kieselsäuren senken oder überflüssig machen. Besonders interessant ist, ob sie wie Kieselsäuren zu Thixotropieeffekten in der Gummimischung führen können, sich gut dispergieren lassen und welchen Einfluss sie auf den Rollwiderstand und die Haftung ausüben. Die Füllstoffe sollen mit Siliciumtetrachlorid und einer definierten Menge Wasser im Lösungsmittel oder der Gasphase umgesetzt werden. Hierbei entsteht an der Partikeloberfläche eine Siliciumsauerstoffverbindung, welche reaktive Si-Cl-Gruppen trägt. Diese werden hydrolysiert, um eine ganz oder teilweise kieselsäureartige Beschichtung an der Partikeloberfläche zu erzeugen.

Durch eine Organofunktionalisierung oder eine nur teilweise Bedeckung der Oberfläche soll später der Einsatz teurer Organosilane zur besseren Dispergierbarkeit reduziert oder vermieden werden. Hierbei können die behandelten Füllstoffe und die CSN-Partikel mit kommerziell erhältlichen nukleophilen Reagenzien organofunktionalisiert werden, wodurch sich ihre Dispergierbarkeit erhöht und funktionelle Gruppen eingeführt werden können, die die kovalente Anbindung an das umgebende Elastomer ermöglichen.

### 2.5.3 *Darstellung der CSN-Partikel*

Es wurden zehn Chargen der hydrolysierten CSN-Partikel zum Einsatz in Testmischungen nach den Bedingungen in Tabelle 2.10 Versuch 3 hergestellt. Die Eigenschaften der dargestellten Partikel sind in Tabelle 2.14 aufgeführt. Der Zusammenhang zwischen den Syntheseparametern und den Messgrößen (mit Ausnahme der SEARS-Zahl) konnte aufgeklärt werden. Die SEARS-Zahl scheint indes zur Charakterisierung der CSN-Partikel wenig geeignet.

Die unterschiedlichen Chargen der dargestellten Partikel variieren in Ausbeute, Chlorgehalt und BET-Oberfläche. Die Variation der Ausbeute lässt sich dadurch erklären, dass von Versuch zu Versuch die durch die Entsorgung ausgetragene Menge an Partikeln unterschiedlich ist und dass in der Apparatur unterschiedliche Mengen an Partikeln zurückbleiben (z.B. im Reaktionsrohr anhaften). Aus denen sich hieraus ergebenen unterschiedlichen freien Durchmessern des Reaktionsrohres, der schwankenden Raumtemperatur sowie den Volumenschwankungen<sup>p</sup> erklären sich die Abweichungen der Chlorgehalte. Die Abweichungen der BET-Oberflächen resultieren wie oben diskutiert hauptsächlich aus der Hydrolyse der Partikel im Ultraschallbad.

Es wäre vorteilhaft, wenn zum Einmischen der Partikel in eine Probegummimischung nur eine Charge der Partikel verwendet werden müsste, um die sonst auftretende Inhomogenität zu vermeiden. Die reproduzierbare Darstellung der CSN-Partikel im 100 g Maßstab ist mit der verwendeten Syntheseapparatur allerdings nicht möglich. Die Gründe sind, dass sich mit fortschreitender Reaktionsdauer die Temperatur des Siliciumtetrachlorids im Vorlagekolben aufgrund der Verdampfung erniedrigt. Dieser Effekt kann durch das Temperierbad, das die Vorlagekolben umgibt, nicht vollständig ausgeglichen werden und führt im Verlauf der Synthese zu einem Absinken des  $\text{SiCl}_4$ -Dampfdrucks und damit zu einem Absinken der  $\text{SiCl}_4$ -Konzentration in der Gasphase. Desweiteren führt die exotherme Reaktion zu einer starken Erwärmung des Reaktionsrohres im unteren Teil des Reaktors. Der verwendete Ein-Zonen-Ofen reduziert daraufhin seine Heizleistung um die mittlere Temperatur im Reaktionsrohr konstant zu halten, was dazu führt, dass sich der obere Teil des Reaktionsrohres abkühlt und sich der untere Teil erwärmt. Die Veränderung dieser Syntheseparameter steigt mit der Zeit und mit der Erhöhung des Argonvolumenstroms, welcher durch das Siliciumtetrachlorid

---

<sup>p</sup> Die Volumenströme können mit den verwendeten Reduzierventilen nur annähernd konstant gehalten werden.

geleitet wird, an. Ebenso steigt die Gefahr, dass sich das Reaktionsrohr mit Partikeln zusetzt. Daher werden die verschiedenen Chargen vermengt und gemeinsam eingemischt. Die BET-Oberfläche und die CTAB-Oberfläche der vermischten CSN-Partikel werden zurzeit bei der Continental AG bestimmt. Obwohl sich die hydrolysierten CSN-Partikel bereits seit neun Monaten bei der Continental AG befinden, wurde bisher noch keine Testmischung angefertigt.

**Tabelle 2.14: Partikel zum Einmischen**

Nr.	Raumtemperatur (°C)	Ausbeute (g)	Chlorgehalt (w%)	BET-Oberfläche <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g)
1	23	17,5	24,3	-
2	24	27,2	26,2	-
3	24	20,5	23,8	-
4	24	20,6	16,6	18,1
5	24	22,8	17,3	167,5
6	25	22,4	19,9	61,8
7	25	22,2	21,2	113,9
8	23,5	20,5	19,1	82,4
9	24	20	23,9	106,1
10	24	20,6	23,3	80,7

a) bestimmt nach der Hydrolyse

*allgemeine Versuchsbedingungen:* Verweilzeit 36,3 s, Volumenströme  $\dot{V}(Ar_{SiCl_4})/\dot{V}(O_2) = 2,2$ , Versuchsdauer 70 min, Raumtemperatur 24 °C, Volumenströme:  $\dot{V}(Ar_{SiCl_4}) = 39,4$  l/h,  $\dot{V}(Ar) = 46,2$  l/h und  $\dot{V}(O_2) = 39,1$  l/h, Reaktionsrohr:  $\varnothing=40$ mm und l =1000 mm, SiCl<sub>4</sub>-Bad-Temperatur 21 °C.

#### 2.5.4 Darstellung von beschichtetem N339

Die beschichteten Industrierußpartikel (N339) wurden nach den in Tabelle 2.15 aufgeführten Bedingungen dargestellt. Damit die auftretenden Effekte in der Testmischung gut beobachtet werden können, wurde der Industrieruß mit knapp 58 Gewichtsprozent Siliciumdioxid vollständig beschichtet. Die BET-Oberfläche wird durch die Oberflächenmodifikation des Industrierußes fast verdreifacht. Die SEARS-Zahl und die

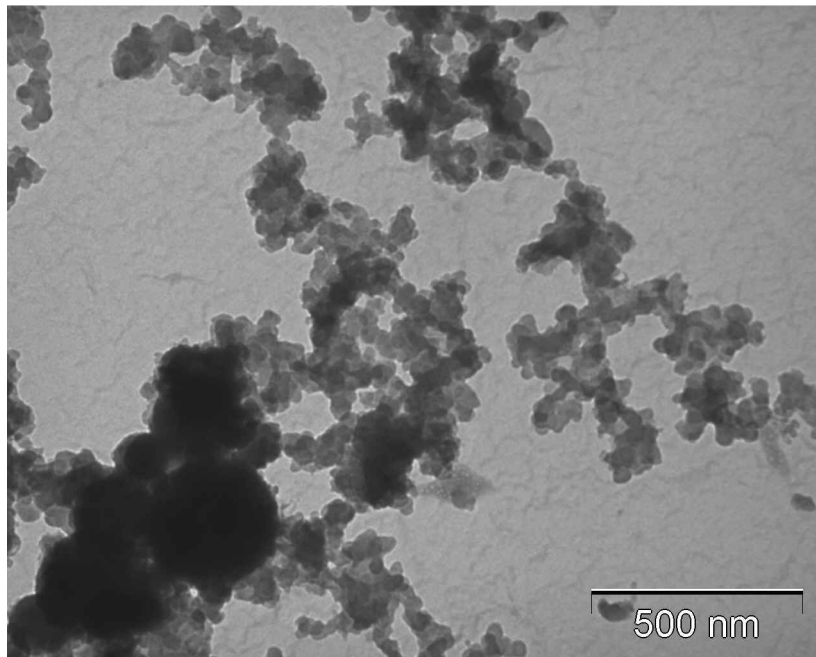
CTAB-Oberfläche der behandelten und unbehandelten Partikel werden zurzeit bei der Continental AG untersucht.

**Tabelle 2.15: Beschichtete N339 Industrierußpartikel**

Versuch	BET-Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	Kohlenstoffgehalt (w%)	SiO <sub>2</sub> -Gehalt (w%)	Ausbeute (g)
N339	95,7	94,6	-	-
1 <sup>a,b</sup>	277,9	37,0	57,6	550

a) 200 g N339 b) THF und SiCl<sub>4</sub> teilweise im Vakuum entfernt

allgemeine Versuchsbedingungen: 5 ml SiCl<sub>4</sub> pro Gramm Edukt, H<sub>2</sub>O als Hydrolysereagenz im Verhältnis n(SiCl<sub>4</sub>)/n(H<sub>2</sub>O) = 1/1, THF und SiCl<sub>4</sub> werden über eine Schlenkfitte entfernt.



**Abbildung 2.27: TEM-Aufnahme von teilweise zu Klumpen aggregierten beschichteten Industrierußpartikeln (N339)**

### 2.5.5 Ergebnisse der Testmischung des modifizierten N339

Die Ergebnisse der Testmischung des modifizierten Industrierußes N339 zeigen, dass die Partikel im Vulkanisat nicht gut dispergiert werden. Aus Aufnahmen des Füllstoffes im Transmissionselektronenmikroskop ist zu erkennen, dass Rußpartikel durch die aufgebrauchte Schicht teilweise stark verklebt werden. Diese durch Siloxanbindungen



verbrückten Aggregate können während des Mischprozesses nicht aufgebrochen werden. (siehe Abbildung 2.27)

### **2.5.6 Ausblick**

Aufgrund der Ergebnisse der Testmischung ist klar, dass die Oberflächenbeschichtung einen deutlichen Effekt auf das Verhalten des Füllstoffs hat. Um die Ergebnisse aus den TEM-Bildern zu bestätigen, werden die CTAB-Oberflächen und BET-Oberflächen des behandelten und unbehandelten Rußes verglichen. Die CTAB-Oberfläche wird nur von der geometrischen Oberfläche und nicht von gebildeten Poren beeinflusst. Daher ist bei einer starken Aggregation der Partikel eine deutliche Verringerung der CTAB-Oberfläche zu erwarten.

Die Messung der SEARS-Zahl soll klären, ob die kieselensäureartige Oberflächenbeschichtung neben Siloxan-Gruppen auch Silanol-Gruppen an der Partikeloberfläche besitzt.

Um das Verkleben zukünftig zu verhindern, kann einerseits der Anteil der Beschichtung verringert oder andererseits das Verfahren verändert werden. Hierbei ist es denkbar statt eines großen Batchansatzes mehrere parallele kleine Batchansätze durchzuführen. Hierdurch wird eine bessere Durchmischung des Reaktionsgemisches ermöglicht. Dies sollte zu einer gleichmäßigeren Größenverteilung der gebildeten Siloxanketten führen. Da vor allem sehr lange Siloxanketten in der Lage sind Partikel miteinander zu verkleben, könnte die Aggregation so eingedämmt werden. Außerdem ist in kleineren Ansätzen eine effektivere Wärmeabfuhr der freiwerdenden Reaktionswärme möglich. Hierdurch kann ein mögliches Zusammensintern der Partikel vermieden werden. Alternativ kann die Synthese in der Gasphase in einem senkrecht angeordneten Heißwandreaktor durchgeführt werden, wo die Ruße aufgrund ihrer räumlichen Trennung kaum quervernetzt werden können. Zur besseren Dispergierbarkeit können die Partikel organofunktionalisiert oder nur teilweise beschichtet werden.

### 3 Lithium-Ionen-Batterien

#### 3.1 Einleitung

##### 3.1.1 Motivation

Die endlichen Vorräte an fossilen Brennstoffen bzw. deren zunehmend schwierigere Zugänglichkeit sowie der steigende Energiebedarf durch steigendes Bevölkerungswachstum und eine immer weiter fortschreitende Industrialisierung führen zum Ansteigen der Preise von fossilen Brennstoffen. Dieser Preisanstieg hat zu einer steigenden Forschungstätigkeit im Bereich der erneuerbaren Energien geführt. Die Erzeugung von Strom durch Wind- und Solarenergie hat den Nachteil, dass der Strom nicht bedarfsgerecht erzeugt werden kann, sondern zwischengespeichert werden muss. Lithium-Ionen-Batterien (LIB) gelten aufgrund ihrer hohen Energiedichte und Effizienz gegenüber anderen Energiespeichersystemen als aussichtsreiche Speichermedien.

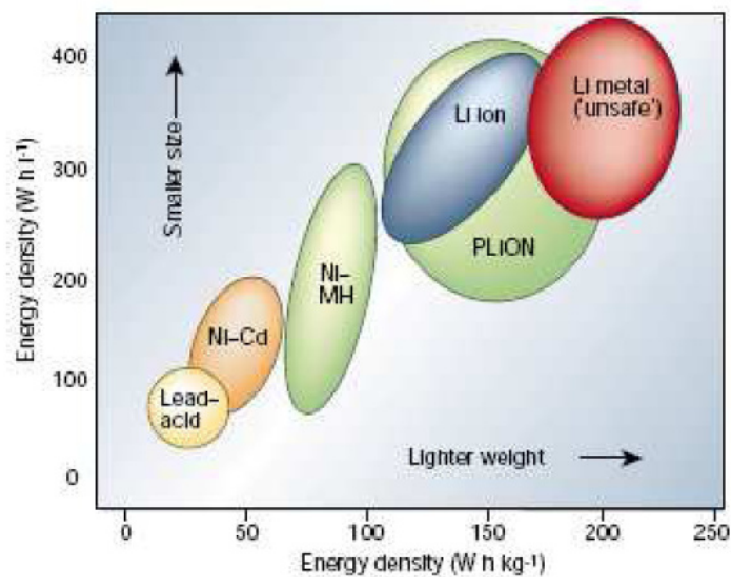
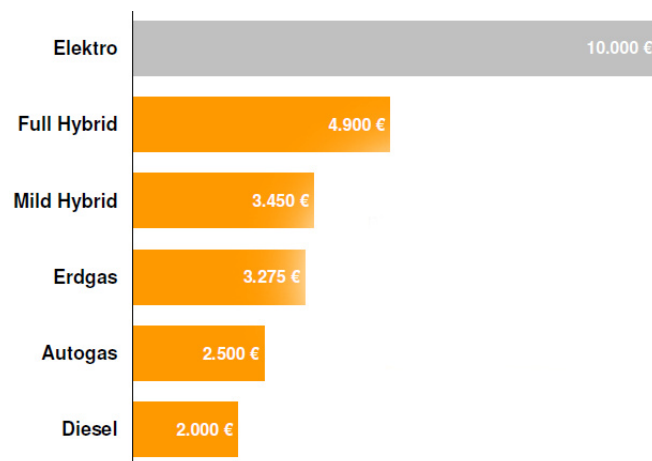


Abbildung 3.1: Vergleich verschiedener Batteriesysteme in Bezug auf ihre Energiedichte bezogen auf Volumen und Gewicht<sup>37</sup>

Derzeit werden LIB aufgrund ihrer hohen Energiedichte, ihrer langen Lebensdauer und wegen des nicht vorhandenen Memory-Effekts<sup>9</sup> in tragbaren elektronischen Geräten wie Handys, Laptops, Akkubohrschraubern und Kameras eingesetzt. Der Einsatz von LIB in

<sup>9</sup> Der Memory Effekt tritt bei Ni-Cd-Zellen auf und beruht darauf, dass sich eine intermetallische Phase an der Cd-Elektrode bildet. Diese wird erst bei einer um 0,2 V niedrigeren Zellspannung, gegenüber der Cd-Elektrode, oxidiert. Dies kann die Entladezeit verringern, wenn die resultierende Zellspannung unterhalb der Geräteabschaltungsspannung liegt.

Automobilen wird derzeit von vielen Herstellern getestet.<sup>38</sup> Entscheidend für die Marktdurchdringung von elektrisch betriebenen oder durch einen Elektromotor unterstützten Fahrzeuge sind die Kosten und die Lebensdauer ihrer Batteriesysteme sowie ihre Reichweite gegenüber den Fahrzeugen mit konventionellem Antrieb. Die erhöhten Anschaffungskosten von Elektrofahrzeugen können durch Einsparungen bei den Treibstoffkosten nur kompensiert werden, wenn die Batteriesysteme eine ausreichende Lebensdauer aufweisen. Die geschätzten Preisdifferenzen zu einem Fahrzeug mit Ottomotor sind in Abbildung 3.2 aufgeführt.




**Abbildung 3.2: Geschätzte Kosten alternativer Antriebssysteme gegenüber einem herkömmlichen Verbrennungsmotor<sup>38</sup>**

Aufgrund der gesteigerten Anschaffungskosten reiner Elektrofahrzeuge (EV) gilt es deshalb als wahrscheinlich, dass im mittleren und unteren Preissegment zunächst die Hybrid- (HEV) und Plug-In Hybridfahrzeuge (PHEV) angeboten werden. Reine EV mit vergleichbarer Reichweite, wie z.B. der Tesla Roadster, werden zunächst wohl nur im oberen Preissegment angeboten, in dem die Preisdifferenz für eine Kaufentscheidung weniger ausschlaggebend ist. Für die einzelnen Fahrzeugtypen werden unterschiedliche Anforderungen an die Batterien gestellt, die in Abbildung 3.3 aufgeführt sind. DOD (depth of discharge) gibt an, wie weit die Batterien entladen werden, bezogen auf die maximale Ladung der Batterie. Die C-Rate<sup>r</sup> wird in Abschnitt 3.5.1 ausführlich erklärt. Um eine Lebensdauer der LIB in PHEV und EV von 10 bis 15 Jahren zu realisieren, müssen diese 2000 Zyklen mit 80 % DOD aushalten können. Um die erhöhten Anforderungen an die

<sup>r</sup> Die C-Rate gibt an wie schnell eine Batterie geladen wird. Eine C-Rate von 1 (C1) bedeutet, dass die Batterie innerhalb einer Stunde geladen wird. Eine C-Rate von 6 (C6) bedeutet, dass die Batterie in 10 min geladen wird. (Die Batterie könnte also theoretisch 6 mal in einer Stunde geladen werden)

Lebensdauer von LIB zu erreichen, werden in der vorliegenden Arbeit verschiedene Anodenmaterialien beschichtet und/oder mit organischen Substanzen funktionalisiert.



	Hybridfahrzeug (HEV)	Plug-In -Hybrid (PHEV)	Elektrofahrzeug (EV)
Typ. Zellkapazität	ca. 5 Ah	ca. 20 Ah	ca. 50 Ah
Zyklenzahl	> 20.000 (8 % DOD)	> 2000 Zyklen (80 % DOD)	> 2000 Zyklen (80 % DOD)
typ. Gesamtenergieinhalt	0,5 - 5,0 kWh	5 – 15 kWh	10 – 50 kWh
typ. Leistung	10 kW - 120 kW	10 kW – 100 kW	30 - 180 kW
Lade-/Entladestrom [C Rate]	20C - 50C	3C – 50C	1C - 3C
Effizienz	> 95 %	> 95 %	90 – 95 %

**Abbildung 3.3: Anforderung an unterschiedliche Fahrzeugtypen mit Elektromotoren<sup>38</sup>**

Es ist bekannt, dass die Oberflächenbeschaffenheit einen entscheidenden Einfluss auf die Bildung der solid electrolyte interphase (SEI) ausübt.<sup>39, 40</sup> Diese wiederum übt einen maßgeblichen Einfluss auf die Stabilität und das Zyklierungsverhalten der Anodenmaterialien in LIB aus.<sup>41</sup> Die Veränderung der elektrochemischen Eigenschaften der behandelten Elektrodenmaterialien soll in Halbzellentests untersucht werden. In darüber hinausgehenden Vollzellentests soll dann der Einfluss der vorgenommenen Oberflächenveränderungen auf die Lebensdauer von LIB untersucht werden.

### 3.1.2 Historische Entwicklung

Die ersten elektrochemischen Experimente wurden von Luigi Galvani (1737-1798) in Bologna (Italien) durchgeführt. Er Entdeckte durch Experimente mit Froschschenkeln die Kontraktion von Muskeln, wenn diese mit Kupfer und Eisen in Berührung kamen. Galvani stellte also unwissentlich einen Stromkreis her, bestehend aus zwei verschiedenen Metallen, einem Elektrolyten ("Salzwasser" im Froschschenkel) und einem "Stromanzeiger" (Muskel).<sup>38</sup> Alessandro Volta (1745-1827) erkannte, dass die Froschschenkel als Stromleiter und Stromdetektor dienen und die Reaktion der unterschiedlichen Metalle die Spannung generiert. Er entwickelte 1792 die erste Batterie aus Kupfer- und Zinkplatten in einer Säurelösung und 1800 die Voltasche Säule. Diese bestand aus Kupfer- und Zinkplatten, die durch in Salzwasser getränkte Tücher voneinander getrennt waren. Zwei Jahre später entwickelte Johann Wilhelm Ritter (1776-1810) den ersten Akkumulator (Ritter'sche Säule).<sup>42</sup> Die Säule bestand aus übereinandergeschichteten und mit Tafelsalz (Natriumchlorid) getränkten Kupfer- und Kartonscheiben. Diese Vorrichtung konnte mit elektrischem Strom geladen werden und gab bei der Entladung den Strom wieder ab. Sie gilt als Urform des Akkumulators, der wieder aufladbaren Batterie.<sup>38</sup> 1836 verbesserte John Frederic Daniell (1790-1845) die Voltasche Säule, indem er zwei Elektrolyten und eine kationenundurchlässige aber anionendurchlässige Membran verwendete.<sup>11</sup> Die Kupferelektrode taucht in Kupfersulfat-Lösung und die Zinkelektrode in Zinksulfat-Lösung ein. Das nach ihrem Entwickler benannte Daniell Element war in der Lage für wesentlich längere Zeit Strom zu liefern, als die Voltasche Säule<sup>11</sup>

1859 entwickelte Gaston Planté (1834-1889) den wiederaufladbaren Bleiakkumulator. Dieser ist bis heute die weltweit meist genutzte Batterie in Kraftfahrzeugen und für Notstromaggregate. 1860 wurde die Zn-MnO<sub>2</sub>-Primärzelle von Georges Leclanché (1839-1882) vorgestellt. Sie bestand aus wässriger Ammoniumchlorid-Lösung als Elektrolyt, einer Zinkanode und einer Magnesiumdioxidkathode mit einem Kohlestift zur Stromableitung, weswegen sie auch häufig als Zink-Kohle-Batterie bezeichnet wird.<sup>43</sup> Heutzutage wird KOH als Elektrolyt benutzt und die Batterie ist unter dem Namen Alkali-Mangan-Batterie die zurzeit am meisten verkaufte Batterie in China.<sup>11</sup>

1890 einwickelte Thomas Edison (1847-1931) die Nickel-Eisen-Batterie und Waldemar Jungner (1869-1924) entwickelte 1899 die verwandte Nickel-Cadmium-Batterie, deren Weiterentwicklung die Nickel-Metallhydrid-Batterie heute weit verbreitet ist. Zum

Durchbruch der beiden letztgenannten Batterien führte das Grundlagenpatent zur Konstruktion eines gasdichten Akkumulatorengehäuses von Adolf Dassler im Jahre 1933 und dessen Anwendung durch Georg Neumann ab 1948.<sup>38</sup>

Parallel zur Weiterentwicklung der Nickel-Cadmium- und Nickel-Metallhydrid- sowie der Alkali-Mangan-Batterien wurde die Entwicklung von Lithium-Metall- und Lithium-Ionen-Batterien vorangetrieben, wobei letztere mittlerweile den Markt der tragbaren Multimediageräte (z.B. Digitalkameras, Handys) dominieren.

Die 1958 erschienene Doktorarbeit von Harris führte in den siebziger Jahren zu einer Vielzahl von primären Lithium-Batterien. Unter anderem zur Lithium-Schwefeldioxid-, der Lithium-Thionylchlorid-, und der Lithium-Magnesiumdioxid-Batterie.<sup>44</sup>

Die Versuche, kommerzielle wiederaufladbare Batterien aus metallischem Lithium herzustellen, scheiterten aufgrund gravierender Sicherheitsprobleme dieser Systeme. Zur Herstellung wiederaufladbarer Batterien schlug Steele 1973 vor, sowohl für die Anode als auch für die Kathode Verbindungen zu wählen, in die sich Lithium einlagern lässt. Er schlug Graphit und  $TiS_2$  als Materialien für die Anode bei der Verwendung nicht-wässriger Elektrolyte vor.<sup>45</sup> Die erste kommerziell erhältliche Lithium-Ionen-Batterie (LIB) wurde 1991 von Sony vorgestellt.

In Tabelle 3.1 ist eine Übersicht der besprochenen Batterien und der ablaufenden elektrochemischen Reaktionen gegeben. Die Energiedichten und Ruhespannungen der Sekundärbatterien sind ebenfalls aufgeführt.

## Lithium-Ionen-Batterien

**Tabelle 3.1: Elektrochemische Reaktionen und Eigenschaften von Batterien<sup>41</sup>**

Batterie	Rkt.	Zellentladung	Energiedichte <sup>a</sup> Ruhespannung <sup>b</sup>	
Daniell	Ox.	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$		
Element	Red.	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$		
(primär)	Ges.	$\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn} + \text{Cu}$		
Zink-Mangan (primär)	Ox.	$\text{Zn} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 + 2 \text{e}^-$		
	Red.	$\text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn(OH)}_2 + 2 \text{OH}^-$		
	Ges.	$\text{Zn} + \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn(OH)}_2 + \text{Zn(OH)}_2$		
Blei- akkumulator (sekundär)	Ox.	$\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2 \text{e}^- + 2 \text{H}^+$		
	Red.	$\text{PbO}_2 + 2 \text{e}^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	170 / 80-120	2,06
	Ges.	$\text{PbO}_2 + \text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$		
Zink-Mangan (sekundär)	Ox.	$\text{Zn} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 + 2 \text{e}^-$		
	Red.	$\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO(OH)} + \text{OH}^-$	350 / 180	1,58
	Ges.	$\text{Zn} + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO(OH)} + \text{Zn(OH)}_2$		
Nickel- Cadmium (sekundär)	Ox.	$\text{Cd} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Cd(OH)}_2 + 2 \text{e}^-$		
	Red.	$\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^-$	220 / 120-170	1,35
	Ges.	$\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Cd(OH)}_2 + \text{Ni(OH)}_2$		
Nickel- Metallhydrid (sekundär)	Ox.	$\text{MH} \rightarrow \text{M} + \text{H}^+ + \text{e}^-$		
	Red.	$\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^-$	220 / 150-250	1,35
	Ges.	$\text{MH} + \text{NiOOH} \rightarrow \text{Ni(OH)}_2 + \text{M}$		
Lithium- Ionen (sekundär)	Ox.	$\text{Li}_x\text{C}_n \rightarrow \text{C}_n + x \text{Li}^+ + x \text{e}^-$		
	Red.	$\text{Li}_{1-x}\text{MO}_m + x \text{Li}^+ + x \text{e}^- \rightarrow \text{LiMO}_m$	410 / 200-350	4,1
	Ges.	$\text{Li}_x\text{C}_n + \text{Li}_{1-x}\text{MO}_m \rightarrow \text{C}_n + \text{LiMO}_m$		

a) theor. spez.Energiedichte (Wh/Kg) / prakt. Energiedichte (Wh/l); b) (V)

## 3.2 Aufbau und Funktionsprinzip

### 3.2.1 Aufbau und Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batterie

Die von Sony 1991 eingeführte LIB bestand aus einer Graphitanode und aus  $\text{LiCoO}_2$  als Kathode. Die Lithium-Ionen bewegen sich beim Entladen der Zelle von der Anode zur Kathode, ebenso wie die Elektronen über den äußeren Stromkreis, an den der Verbraucher angeschlossen ist. Am häufigsten werden graphitische Kohlenstoffe als Anode und Übergangsmetalloxide als Kathoden eingesetzt. Dieser Zellaufbau ist in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt.

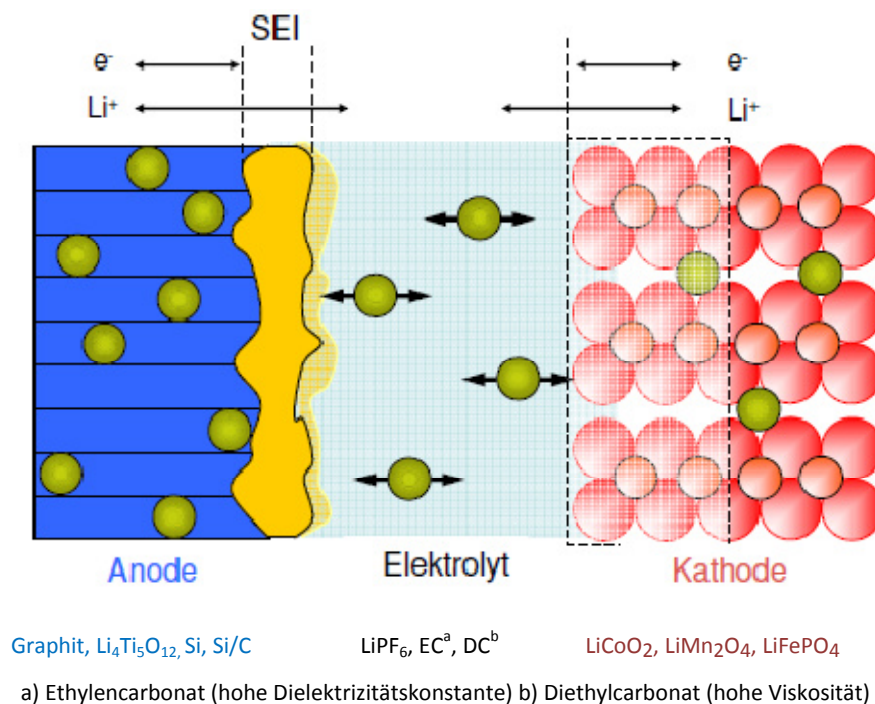


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Batterie<sup>46</sup>

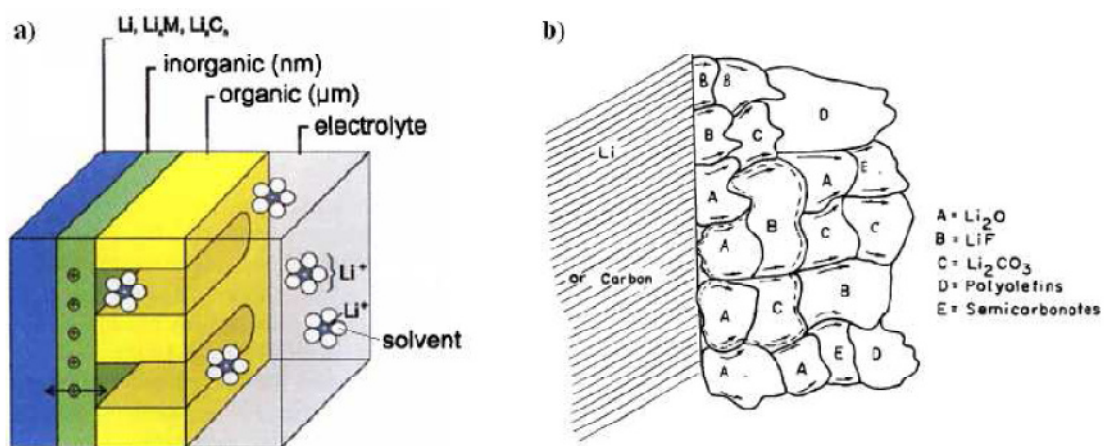
### 3.2.2 Solid electrolyte interphase (SEI)

Lithium-Ionen-Batterien haben eine Zellspannung von bis zu 4,5 V. Bei dieser Zellspannung sind die meisten organischen Lösungsmittel thermodynamisch nicht mehr stabil. Daher kommt es zur Zersetzung des Elektrolyten an der Oberfläche der Elektroden. Die Zersetzungsprodukte der Elektrolyte bilden eine Schutzschicht auf der Anode während der ersten Zyklen aus. Diese Schutzschicht, die sich ähnlich wie ein Festelektrolyt für Lithium-Ionen verhält, wurde von Peled "solid electrolyte interphase" (SEI) genannt und ist entscheidend für die Lebensdauer und die Sicherheit der LIB.<sup>39, 41</sup> Idealerweise ist die SEI,



die sich auf metallischem Lithium-, Graphit- und vielen Legierungs-Anoden bildet, ein elektrischer Isolator, wodurch die weitere Zersetzung des Elektrolyten verhindert wird. Dennoch bleibt sie für Lithium-Ionen permeabel. Die Zusammensetzung der SEI hängt von den verwendeten Elektrolyten, Salzen und dem Aktivmaterial (besonders von dessen Oberfläche) ab. Untersuchungen der SEI deuten darauf hin, dass sie aus einer dichten dünnen anorganischen Schicht (z.B.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ) und aus einer darüber liegenden dickeren organischen Schicht aus poly- und oligomeren Zersetzungsprodukten des Elektrolyten besteht.<sup>41</sup>

Die Bildung der SEI führt in den ersten Zyklen zu einem signifikanten Ladungsverlust (irreversibler Ladungsverlust). Man weiß, dass dieser im Fall der Graphitelektroden proportional zur spezifischen Oberfläche der Graphite ist.<sup>40</sup> Die SEI entsteht vermutlich durch die gemeinsame Einlagerung der Lithium-Ionen mit ihrer Solvatationshülle (Co-Interkalation) und deren anschließender Zersetzung.<sup>47</sup> Durch die SEI wird neben der weiteren Zersetzung des Elektrolyten auch die Co-Interkalation der meisten Lösungsmittelmoleküle (außer Propylencarbonat) verhindert. Die Co-Interkalation von Lösungsmitteln führt zum Exfolieren der Graphitschichten und somit zur Zerstörung der Graphite. Für die Batteriechemie ist die Bildung der SEI ein Glücksfall, da sie für Lithium-Ionen permeabel ist und sowohl die Elektroden vor dem Elektrolyten als auch den Elektrolyten vor der Reduktion schützt. Außerdem tritt sie gerade bei dem Metall auf, welches die größte spezifische Ladung und das geringste Elektrodenpotential besitzt.<sup>41</sup>



a) Lithium-Ionen Diffusion durch die SEI<sup>41</sup> b) "Mosaic" SEI Model<sup>39</sup>

**Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der SEI auf negativen Elektroden**

Es ist bedauerlich, dass die SEI die Co-Interkalation von Propylencarbonat (PC) nicht verhindern kann, da es gegenüber Ethylencarbonat (EC) aufgrund seiner niedrigeren Schmelztemperatur (-49 °C gegenüber 39 °C) zu verbesserten Tieftemperatureigenschaften elektrochemischer Zellen führt. Aus diesem Grund wäre es sehr interessant, eine Möglichkeit zu finden, PC in elektrochemischen Zellen mit Graphit als Anodenmaterial verwenden zu können.<sup>48</sup>

### 3.3 Anodenmaterialien

#### 3.3.1 Lithium

Lithium besitzt unter den Metallen die größte spezifische Ladung von 3860 mAh/g und das niedrigste Redoxpotential von -3,05 V gegenüber der Standard Wasserstoffelektrode. Dennoch ist Lithium als negative Elektrode in wiederaufladbaren Batterien ungeeignet, da es während des Ladens und Entladens der Batterie zu einem Aufwachsen von Dendriten kommt. Diese sind elektrochemisch inaktiv, aber hoch reaktiv. Außerdem führt das ungleichmäßige Wachstum zu einer ständigen Neubildung der SEI an der Anodenoberfläche und damit zu einem hohen irreversiblen Ladungsverlust. Die Dendriten sind auch dazu in der Lage durch den Separator zur positiven Elektrode hindurch zu wachsen. Dies führt zu einem Kurzschluss, wobei der Schmelzpunkt von metallischem Lithium (ca. 180 °C) überschritten werden kann. Geschmolzenes Lithium ist extrem reaktiv, da die SEI beim Schmelzen aufbricht und ein direkter Kontakt zum (meist brennbaren) Elektrolyten entsteht. Hierdurch kann es zum explosionsartigen Durchgehen der elektrochemischen Zelle (thermal runaway) kommen.<sup>41</sup>

Die Verwendung von Materialien, die Lithium-Ionen reversibel ein- und auslagern können, löst das Problem des Dendritenwachstums. Die Anforderungen an diese Materialien sind:

- (1) reversible Ein- und Auslagerung von Lithium-Ionen
- (2) hohe spezifische Ladung
- (3) Elektrodenpotential nahe dem des metallischen Lithiums (*hohe spezifische Energie*)
- (4) hohe Lithium-Ionen Diffusion (*hohe spezifische Leistung*)
- (5) stabil gegenüber dem Elektrolyten über einen weiten Spannungsbereich
- (6) günstig und umweltfreundlich

### **3.3.2 Metalloxide**

Das meist genutzte Metalloxid ist  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO). Es besitzt Spinelstruktur und lagert Lithium-Ionen reversibel ein und aus. Hierbei verändert es sein Volumen kaum, was zu einer hohen Zyklenstabilität führt.<sup>49</sup> Die spezifische Ladung beträgt 75 mAh/g und das Elektrodenpotential ungefähr 1,4 V gegenüber  $\text{Li}/\text{Li}^+$ . Bei diesem Potential werden die meisten Elektrolyten noch nicht zersetzt, was zu einer geringeren Filmbildung und damit auch zu einem geringeren irreversiblen Ladungsverlust führt. Der Nachteil der schlechten Leitfähigkeit kann durch die Darstellung von Nanopartikeln mit leitfähigen Beschichtungen beseitigt werden.<sup>50</sup>

Die Abscheidung von metallischem Lithium erfolgt aufgrund des Elektrodenpotentials nicht. Dies macht LTO zu einem geeigneten Anodenmaterial in Batterieanwendungen, bei denen mittlere Zellspannungen bei hoher Sicherheit benötigt werden.

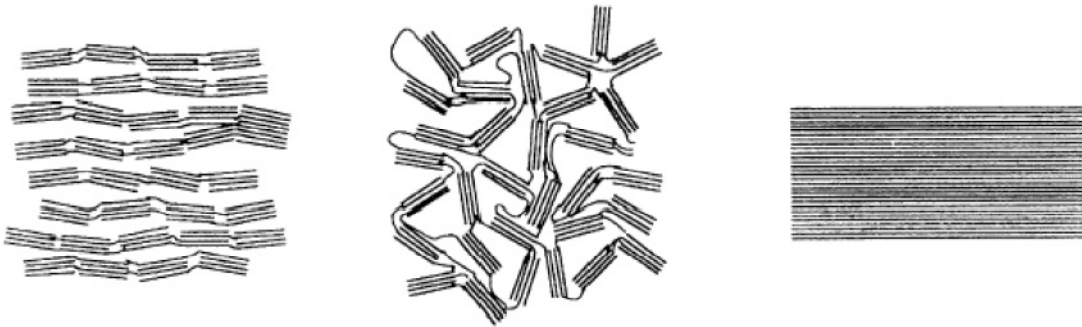
### **3.3.3 Legierungen**

Von den Elementen, die mit Lithium Legierungen eingehen, sind Zinn und Silicium diejenigen mit der größten, reversiblen Lithiumaufnahme. Es bilden sich die Verbindungen  $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$  und  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ , wobei letztere eine höhere spezifische Ladung als reines Lithium besitzt.<sup>51</sup> Dennoch ist ihr Anwendungspotential begrenzt, da ihre beträchtlichen Struktur- und Volumenveränderungen von bis zu 360 % bei der Ein- und Auslagerung von Lithium zu einer geringen mechanischen Stabilität der Elektroden führen. Strategien, um diese Nachteile auszugleichen, bestehen in der Verwendung von nano-Siliciumpartikeln und dem Einbringen des Siliciums in Matrixmaterialien.<sup>52, 53</sup> Hierbei muss darauf geachtet werden, dass die nano-Siliciumpartikel während des Zyklisierens nicht zusammenwachsen können.

### **3.3.4 Kohlenstoffreiche Materialien (Ruße und Graphite)**

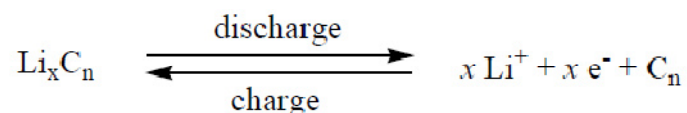
In den meisten kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien werden kohlenstoffreiche Materialien (Ruße und Graphite) als Anodenmaterialien verwendet. Diese lassen aufgrund ihrer theoretischen spezifischen Ladung von 372 mAh/g (beim Graphit), einem Elektrodenpotential von ungefähr 0,1 V gegenüber  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , sowie einer moderaten Volumenänderung von ungefähr 10 % die Konstruktion von langlebigen Zellen mit einer hohen Zellspannung und guter spezifischer Energiedichte zu. Es wird zwischen drei Sorten von kohlenstoffreichen Materialien unterschieden: Graphitisierbare kohlenstoffreiche

Materialien (soft carbon), nicht-graphitisierbare kohlenstoffreiche Materialien (hard carbon) und Graphit (siehe Abbildung 3.6). Soft carbon und hard carbon bestehen aus zweidimensionalen geordneten Graphen-Schichten, die zufällig angeordnet sind, wobei sie beim soft carbon annähernd parallel ausgerichtet sind. Soft carbon lässt sich durch Erhitzen in Inertgasatmosphäre bei Standarddruck ab etwa 2000 °C graphitisieren. Hard carbon lässt sich nicht graphitisieren, da die Graphen-Schichten durch gegenseitige Verknüpfungen so unbeweglich sind, dass sie sich nicht zum Graphit umorientieren können. Aufgrund der Vernetzung der Graphen-Schichten ist dieses kohlenstoffreiche Material härter als das graphitisierbare kohlenstoffreiche Material. Daher wird es auch als hard carbon (harter Ruß) bezeichnet.<sup>54</sup> Hard carbon zeigt auf Grund seiner chaotischen Struktur mit vielen Lücken eine geringere Volumenänderung (ungefähr 1 %) als Graphit, aber einen durch die Struktur verlangsamten Lithium-Ionen Transport zur Rußoberfläche.<sup>48</sup>



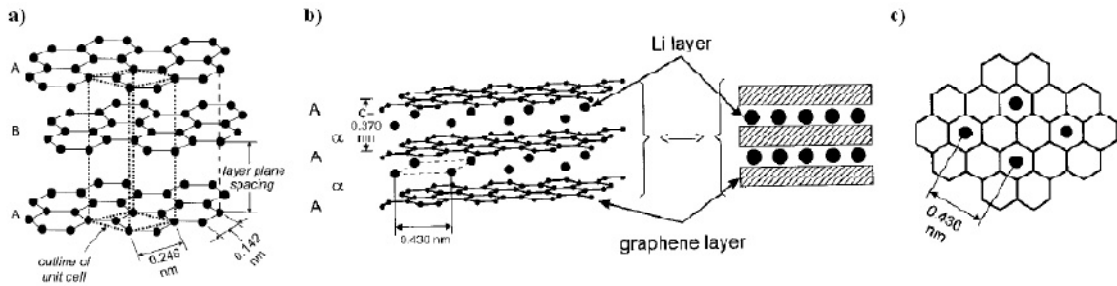
**Abbildung 3.6: Schematische Darstellung unterschiedlicher Kohlenstoffe<sup>55</sup>**

Graphit besitzt eine Schichtstruktur aus  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen, welche hexagonal (AB-Schichtfolge) oder rhomboedrisch (ABC-Schichtfolge) angeordnet sein können. Die Graphen-Schichten werden nur über Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten. Dies erlaubt die Einlagerung (Interkalation) der Lithium-Ionen ohne Bindungen brechen zu müssen. Die Einlagerung erfolgt nach der folgenden Gleichung über mehrere Stufen bis zur idealen Zusammensetzung von  $LiC_6$ .



Aus der idealen Zusammensetzung errechnet sich die theoretische spezifische Ladung von Graphit zu 372 mAh/g. Während der Einlagerung der Lithium-Ionen verschiebt sich die Schichtfolge von ABAB zu AAA, wobei die Lithium-Ionen im Zentrum der Sechsringe positioniert sind (siehe Abbildung 3.7). Die Einlagerung der Lithium-Ionen führt zu einer

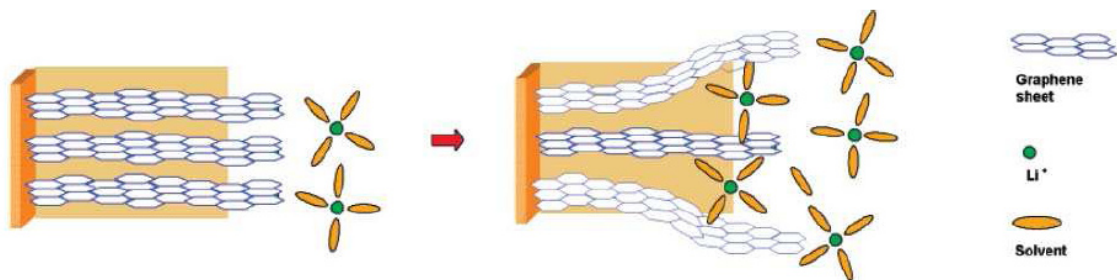
Aufweitung des mittleren Schichtabstands von 3,35 auf 3,7 Å. Dies führt zu einer Volumenveränderung von 10,3 %.<sup>56</sup>



a) Hexagonales Graphit (Schichtfolge ABAB) b) Struktur von  $\text{LiC}_6$  (Schichtfolge AAA) c) Aufsicht auf die basale Ebene (entlang der C-Achse) beim  $\text{LiC}_6$

**Abbildung 3.7: Struktur von Graphit und interkaliertem Graphit<sup>57</sup>**

Das elektrochemische Verhalten der kohlenstoffreichen Materialien als Anoden hängt von ihrer Partikelgröße, ihrem Anteil an kristallinen und nicht-kristallinen Bereichen, ihrer Morphologie sowie der Oberfläche und der dort befindlichen Gruppen ab. Hierbei werden die spezifische Ladung und die spezifische Leistung durch den Verlust von Aktivmaterial und die nachlassende mechanische Stabilität verringert. Dies geschieht über verschiedene Alterungsmechanismen. Die gemeinsame Einlagerung von Lithium mit seiner Solvationshülle führt zum Exfolieren der Graphen-Schichten und hierbei zum Zerfall des Graphits und zur Zersetzung des Elektrolyten (siehe Abbildung 3.8). Das Abscheiden metallischen Lithiums führt ebenfalls zur Zersetzung des Elektrolyten. Durch die Änderung des Volumens während der Interkalation/De-Interkalation des Lithiums und der Zersetzung des Bindemittels kommt es zum teilweisen Verlust des elektrischen Kontakts mit dem Stromsammler. Und schließlich trägt die SEI Bildung und deren Wachstum ebenfalls zu den Alterungsverlusten bei.<sup>58</sup>



**Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Einlagerung von Lithium mit seiner Solvationshülle und daraus resultierendes Exfolieren des Graphits<sup>59</sup>**

Die Ausbildung einer stabilen SEI auf der Oberfläche des Anodenmaterials könnte die Alterungsverluste verringern. Hierfür können die Elektrodenmaterialien (wie bereits in Abschnitt 1.2.3 beschrieben) mit Siliciumoxiden beschichtet werden. Die Schicht aus unterschiedlichen Siliciumoxiden ( $\text{SiO}_x$  mit  $x \leq 2$ ) soll die Alterung der Elektroden verlangsamen, indem sie den direkten Kontakt der Elektrodenmaterialien mit dem Elektrolyten verhindert und die SEI-Schicht verstärkt bzw. an der Partikeloberfläche besser verankert.<sup>24</sup> In einer Vielzahl von Veröffentlichungen wurde dabei eine Erhöhung der spezifischen Ladung gegenüber den reinen Elektrodenmaterialien beobachtet.<sup>24, 25</sup> Auch Kompositmaterialien aus Siliciumoxid und Kohlenstoff, sowie Dünnschichtelektroden aus Siliciumdioxid, die durch Hochfrequenzsputtern erzeugt wurden, lagern reversibel Lithium-Ionen ein und aus und lassen sich als Elektrodenmaterialien verwenden.<sup>60, 61</sup> Die Ein- und Auslagerung von Lithium-Ionen in Siliciumoxide ist in weiteren Veröffentlichungen publiziert.<sup>62-65</sup> Die Elektrodenmaterialien wurden meist zusammen mit den Siliciumoxiden vermahlen oder über die Sol-Gel-Methode mit Tetraethoxysilan (TEOS) beschichtet und anschließend getrocknet und bei ca. 650 °C zusammengesintert.

Diese Beschichtungen können sich allerdings durch die Volumenänderung der Elektrodenmaterialien während der Zyklisierung und mit der Zeit wieder lösen, wodurch ihr positiver Effekt aufgehoben wird. Daher wollten wir untersuchen, ob die Beschichtung mit Siliciumtetrachlorid und Wasser die spezifische Ladung der Elektrodenmaterialien ebenfalls verbessert und die Zyklenstabilität aufgrund der chemischen Anbindung der  $\text{SiO}_2$ -Schicht weiter erhöht werden kann. Außerdem sollte der Einfluss einer sich anschließenden Funktionalisierung auf die Eigenschaften der Elektrodenmaterialien untersucht werden.

### **3.4 Oberflächenmodifizierung von Anodenmaterialien**

#### **3.4.1 Oberflächenbeschichtung von SLP30**

Zur Beschichtung der SLP30<sup>5</sup> Partikel werden diese in THF dispergiert und anschließend mit Siliciumtetrachlorid und Wasser versetzt. Überschüssiges Siliciumtetrachlorid und THF werden unter reduziertem Druck ( $10^{-2}$  mbar) entfernt und die Partikel anschließend in Phosphatpufferlösung (pH=7) über Nacht im Ultraschallbad behandelt (Abschnitt 5.3.1). Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3.2 dargestellt.

---

<sup>5</sup> TIMREX® SLP30 sind Graphitpartikel der Firma TIMCAL

**Tabelle 3.2: Oberflächenbeschichtung von SLP30 mit Siliciumtetrachlorid**

Versuch	V(SiCl <sub>4</sub> )/m(Edukt) (ml/g)	BET-Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	SiO <sub>2</sub> -Gehalt <sup>a</sup> (w%)	SiO <sub>2</sub> -Gehalt <sup>b</sup> (w%)
SLP30	0	6,2	-	
1	0,03	14,2	0	
2	0,03	12,3	0	
3	0,06	18,9	1,1	
4	0,1	23,8	3,5	<u>2,9</u>
5	0,1	26,7	4,3	4,5
6	0,5	111,8	17,8	
7	1	144,3	26,3	
8	1	173,7	29,3	33,1
9 <sup>c</sup>	0,1	6,1	0	0,4

a) berechnet aus dem Kohlenstoffgehalt b) bestimmt mittels *ICP-OES* oder  $\mu$ RFA c) ohne Wasser

*allgemeine Versuchsbedingungen:* H<sub>2</sub>O als Hydrolysereagenz im Verhältnis  $n(\text{SiCl}_4)/n(\text{H}_2\text{O}) = 1/1$ , THF und SiCl<sub>4</sub> werden unter reduziertem Druck entfernt, SiO<sub>2</sub>-Gehalt berechnet sich aus dem Kohlenstoffgehalt von SLP30 minus dem Kohlenstoffgehalt des Versuchs.

### 3.4.2 Charakterisierung von oberflächenbeschichtetem SLP30

Die Beschichtung von SLP30 mit Siliciumtetrachlorid kann man unter dem Rasterelektronenmikroskop erkennen. In Abbildung 3.9 (links) ist der unbehandelte SLP30 gezeigt. In der Bildmitte wurde SLP30 nur mit Siliciumtetrachlorid ohne Wasserzusatz behandelt. Die Oberfläche ändert sich kaum und es ist nur ein leichter weißer Schleier zu erkennen. Dieser wird vermutlich durch die Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit oberflächengebundenem Wasser erzeugt. In Abbildung 3.9 (rechts) ist der mit Siliciumtetrachlorid und Wasser behandelte Graphit gezeigt. Es ist eine deutliche Oberflächenbedeckung zu erkennen. Im IR-Spektrum lassen sich die für Siliciumdioxid charakteristischen Banden identifizieren. SLP30 besitzt keine IR-Signale.

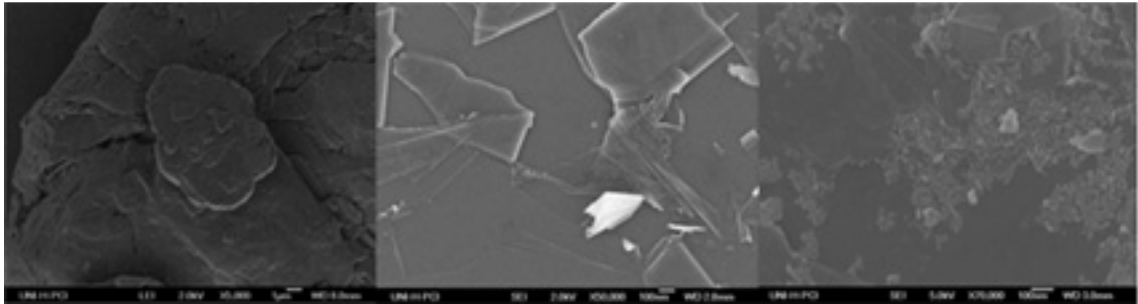
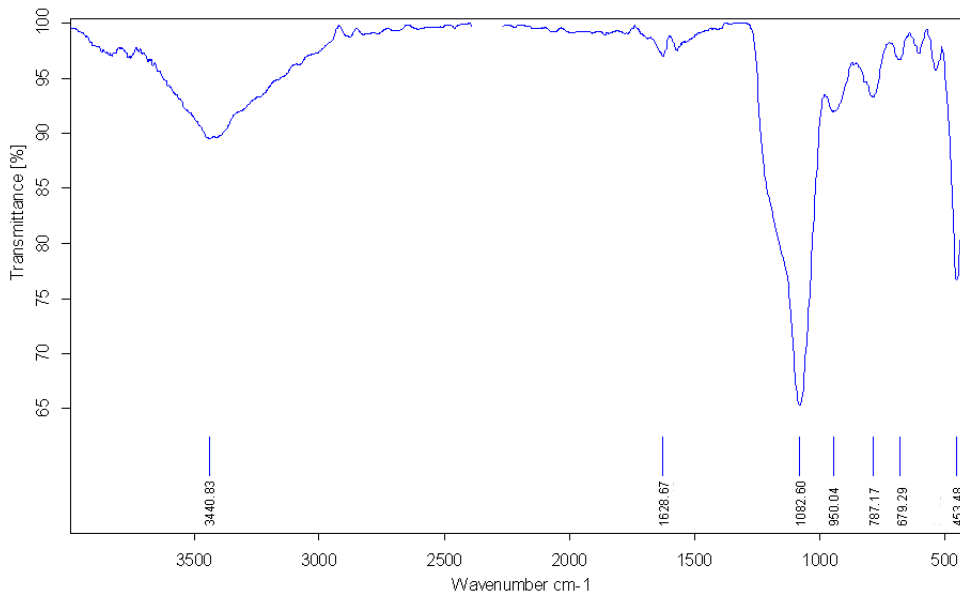


Abbildung 3.9: Beschichtung von SLP30



Wellenzahl: 3700-3000  $\nu(\text{OH})$ ; 1629  $\delta(\text{OH})$ ; 1083  $\nu(\text{Si-O-Si})$ ; 950  $\delta(\text{Si-OH})$ ; 787  $\delta(\text{Si-O})$ ; 453  $\delta(\text{O-Si-O})$ .<sup>66, 67</sup>

Abbildung 3.10: IR-Spektrum der  $\text{SiO}_2$ -Beschichtung von SLP30 (Versuch 7)

Einen weiteren Nachweis für die Beschichtung mit Siliciumdioxid liefert die Röntgenfluoreszenzanalyse ( $\mu\text{RFA}$ ). Hierbei lässt sich das Vorhandensein von Si-Kernen nachweisen und quantifizieren. Die Messergebnisse sind in Tabelle 3.2 aufgeführt. Der Nachweis der  $\text{SiO}_2$ -Beschichtung im Pulverdiffraktogramm gelingt nicht, da nach der Beschichtung keine neuen Reflexe entstehen. Dies ist ein Hinweis darauf, dass eine amorphe  $\text{SiO}_2$ -Schicht vorliegt. Da SLP30 bereits einen ausgeprägten Glashügel besitzt, lässt dieser keinen Rückschluss auf eine erfolgreiche Beschichtung zu.

Die Ergebnisse aus Tabelle 3.2 sind in Abbildung 3.11 dargestellt. Hierin ist die Menge an Siliciumtetrachlorid pro Gramm Edukt gegen den  $\text{SiO}_2$ -Gehalt und die BET-Oberfläche aufgetragen. Man erkennt, dass mit steigender Menge an Siliciumtetrachlorid der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt ansteigt und mit ihm ebenfalls die BET-Oberfläche.



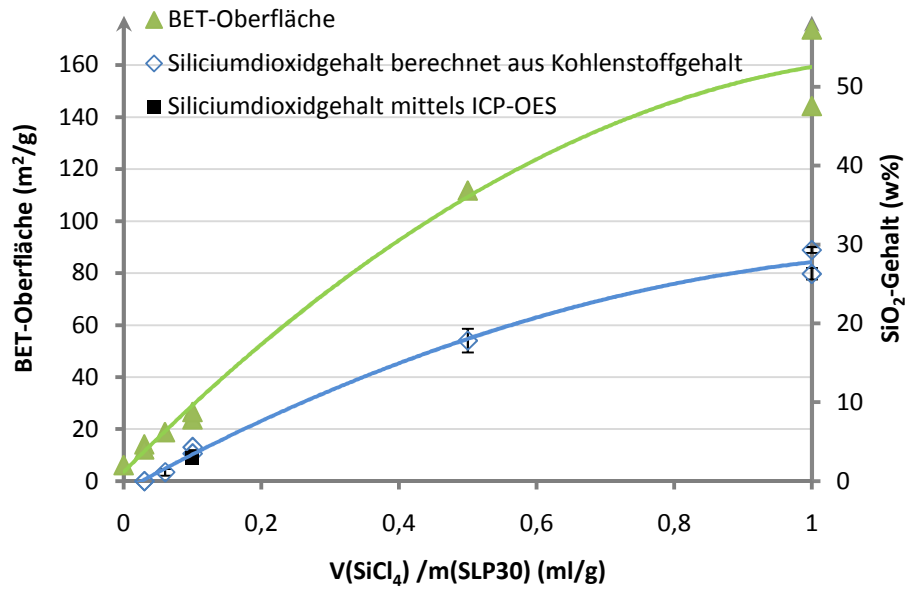


Abbildung 3.11: SiO<sub>2</sub>-Beschichtung von SLP30

### 3.4.3 Oberflächenbeschichtung von SLP30 mit Titan-tetrachlorid

Zur Beschichtung der SLP30 Partikel mit Titan-tetrachlorid werden diese wie oben in THF dispergiert und mit Titan-tetrachlorid versetzt. Hierbei bildet sich schlagartig ein gelber Feststoff im Kolben aus, der langsam im Lösungsmittel dispergiert wird. Nach 10 min wird Wasser zugesetzt, welches ebenfalls heftig reagiert, und die Reaktion über Nacht gerührt. Überschüssiges Titan-tetrachlorid und THF werden unter reduziertem Druck ( $10^{-2}$  mbar) entfernt und die Partikel anschließend in Phosphatpufferlösung (pH=7) über Nacht im Ultraschallbad behandelt. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3.3 dargestellt

**Tabelle 3.3: Oberflächenbeschichtung von SLP30 mit Titan-tetrachlorid**

Versuch	V(TiCl <sub>4</sub> )/m(Edukt) (ml/g)	BET-Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	TiO <sub>2</sub> -Gehalt <sup>a</sup> (w%)	TiO <sub>2</sub> -Gehalt <sup>b</sup> (w%)
SLP30	0	6,2		
1	0,03	16,1	2,4	2,7
2	0,06	25,5	6,7	4,9
3	0,1	29,8		5,2
4 <sup>c</sup>	0,1	29,8	9,6	4,0

a) berechnet aus dem Kohlenstoffgehalt b) bestimmt mittels  $\mu$ RFA c) ohne Wasser

allgemeine Versuchsbedingungen: H<sub>2</sub>O als Hydrolyse-reagenz im Verhältnis n(TiCl<sub>4</sub>)/n(H<sub>2</sub>O) = 1/1, THF und TiCl<sub>4</sub> werden unter reduziertem Druck entfernt, TiO<sub>2</sub>-Gehalt berechnet sich aus dem Kohlenstoffgehalt von SLP30 minus dem Kohlenstoffgehalt des Versuchs.

### 3.4.4 Charakterisierung von mit Titan-tetrachlorid beschichtetem SLP30

Beim gebildeten gelben Feststoff handelt es sich laut *Natais et al.* um den Titan-tetrachlorid-THF-Komplex [(THF)<sub>2</sub>TiCl<sub>4</sub>]. Dieser Komplex ist sehr hydrolyseempfindlich und zerfällt unter Wasserzugabe zunächst zu TiOCl<sub>x</sub> und schließlich zu Titandioxid. Wie oben lässt sich auch die Beschichtung der SLP30-Partikel mit Titan-tetrachlorid unter dem Rasterelektronenmikroskop erkennen. In Abbildung 3.12 sind die REM-Aufnahmen von unbehandeltem (links), von mit Titan-tetrachlorid und ohne Wasserzusatz behandeltem (mitte) und von mit Titan-tetrachlorid und Wasserzusatz behandeltem SLP30 dargestellt (rechts). Man erkennt deutlich, dass beide mit Titan-tetrachlorid behandelten Partikel

beschichtet sind, wobei die Bedeckung der Oberfläche beim Versuch mit Wasserzugabe deutlich gleichmäßiger ist. Dies lässt darauf schließen, dass der Titantetrachlorid-THF-Komplex, wie in der Literatur beschrieben, unter Wasserzugabe in  $\text{TiOCl}_x$  (Ketten) zerfällt, welche sich anschließend an der Oberfläche anlagern und schließlich zum Titandioxid hydrolysiert werden. Ohne Wasserzugabe bleibt der Titantetrachlorid-THF-Komplex bestehen, lagert sich an die Partikel an und wird bei der anschließenden Hydrolyse zu Titandioxid umgesetzt, wobei sich einzelne Domänen bilden. Zur Stabilisierung der SEI in elektrochemischen Zellen erscheint eine gleichmäßige Beschichtung der Partikeloberfläche sinnvoll.

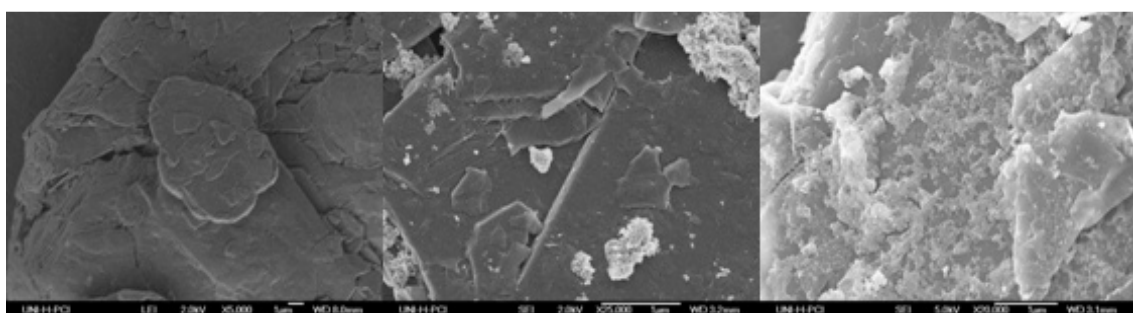


Abbildung 3.12: SLP30 Beschichtung mit Titantetrachlorid

Mittels Röntgenfluoreszenzanalyse konnten Titanatome qualitativ nachgewiesen und der  $\text{TiO}_2$ -Gehalt quantifiziert werden. Die Pulverdiffraktometrie gab wie oben keinerlei Aufschluss über die Art und Menge der Oberflächenbeschichtung, da auch in diesem Fall keine zusätzlichen Reflexe beobachtet werden konnten. Dies lässt vermuten, dass auch Titandioxid größtenteils amorph an der Partikeloberfläche vorliegt.

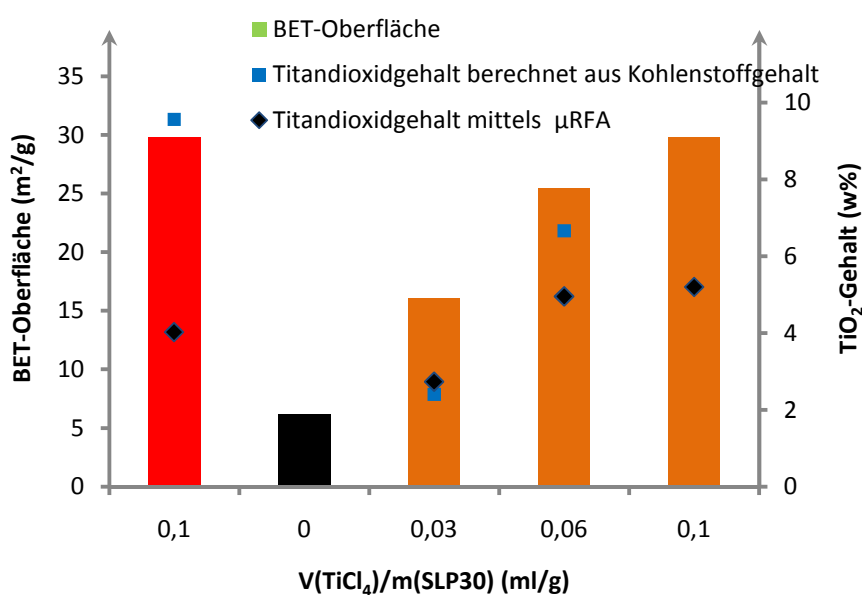


Abbildung 3.13: Beschichtung von SLP30 mit Titantetrachlorid

Die in Tabelle 3.3 aufgeführten Versuche sind in Abbildung 3.13 dargestellt. Hierbei ist die Menge an Titan-tetrachlorid pro Gramm Edukt gegen den  $\text{TiO}_2$ -Gehalt und die BET-Oberfläche aufgetragen, wobei hier ebenfalls Versuch 4 (ohne Wasserzusatz) aus Tabelle 3.3 in die Abbildung mit aufgenommen wurde.

Man erkennt, dass der  $\text{TiO}_2$ -Gehalt und die BET-Oberfläche mit steigender Menge an Titan-tetrachlorid pro Gramm Edukt zunehmen. Bemerkenswert ist hier, dass im Gegensatz zur Beschichtung mit Siliciumtetrachlorid der  $\text{TiO}_2$ -Gehalt und die BET-Oberfläche mit und ohne Wasserzugabe (innerhalb der Fehlergrenzen) vergleichbar ansteigen. Die Ursache für dieses Verhalten ist der sich bildende Titan-tetrachlorid-THF-Komplex.

### **3.4.5 Oberflächenbeschichtung von SLP30 mit Ethan- und Hexandiol**

Eine Beschichtung, bei der eine organische Komponente zur Ausbildung der SEI integriert ist, entsteht, wenn man statt Wasser 1,2-Ethandiol und 1,6-Hexandiol verwendet. Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit konnte die BET-Oberfläche in unserem Messgerät nicht bestimmt werden. Die Wirkung in elektrochemischen Zellen wird derzeit untersucht.

### **3.4.6 Oberflächenbeschichtung von SLP30 in der Gasphase**

Mit der Apparatur nach Abbildung 1.13, mit der in Abschnitt 2.2.5 der Reifenruß N339 beschichtet wurde, kann ebenfalls der Graphit SLP30 beschichtet werden. Hierbei werden die Partikel teilweise vorher in einer Wirbelschicht behandelt, um ihren Wassergehalt zu erhöhen. Als Wirbelschichtreaktor dient eine Schlenkfritte (Pore 00) mit 10 cm Innendurchmesser, welche von unten mit Druckluft durchströmt wird. Hierbei wird ein Teil der Druckluft durch eine Waschflasche mit destilliertem Wasser geleitet. Die genauen Bedingungen und die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 3.4 dargestellt.

Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, dass die Behandlung in der Wirbelschicht zu einer Abnahme des  $\text{SiO}_2$ -Gehalts führt. Dies lässt darauf schließen, dass es durch die Behandlung in der Wirbelschicht zu einer Abnahme des Wassergehalts der Partikel kommt. Die BET-Oberfläche bleibt (unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen) gleich.

**Tabelle 3.4: Gasphasenbeschichtung von SLP30**

Versuch	Anfeuchtungsmethode	BET-Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	SiO <sub>2</sub> -Gehalt (w%)	SiO <sub>2</sub> -Gehalt <sup>a</sup> (w%)
SLP30	-	6,2	-	-
1	-	6,1	0,6	0,5
2	Wirbelschicht 1	6	0	0,1
3	Wirbelschicht 2	6,3	0	0,1

a) bestimmt mittels  $\mu$ RFA<sup>b</sup>

*allgemeine Versuchsbedingungen:*  $\dot{V}(Ar) = 12,7$  l/h, SiCl<sub>4</sub>-Temperatur 21 °C, Reaktortemperatur 100 °C, SiO<sub>2</sub>-Gehalt berechnet sich aus dem Kohlenstoffgehalt von SLP30 minus dem Kohlenstoffgehalt des Versuchs, *Wirbelschicht 1:* 25,6 l/h (H<sub>2</sub>O) und 25,6 l/h., *Wirbelschicht 2:* 50,8 l/h (H<sub>2</sub>O) und 50,8 l/h.

### 3.4.7 Oberflächenbeschichtung von KS6L mit SiCl<sub>4</sub> und TiCl<sub>4</sub>

Auch die Beschichtung eines weiteren Graphits (KS6L) gelingt nach denen in Abschnitt 3.4.1 und 3.4.3 beschriebenen Verfahren. Ebenso wie oben beschrieben steigen die SiO<sub>2</sub>- und TiO<sub>2</sub>-Gehalte und die BET-Oberflächen mit der Menge an Siliciumtetrachlorid und Titanatetrachlorid pro Gramm Edukt an. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.5 und Abbildung 3.14 dargestellt.

**Tabelle 3.5: Beschichtung von KS6L**

Versuch	V(SiCl <sub>4</sub> )/m(Edukt) (ml/g)	BET-Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	SiO <sub>2</sub> (TiO <sub>2</sub> )-Gehalt <sup>a</sup> (w%)	SiO <sub>2</sub> (TiO <sub>2</sub> )-Gehalt <sup>b</sup> (w%)
KS6L		20,3		
1	0,1	34,4	4,2	2,9
2	0,5	93,3	17,6	11,8
3 <sup>c</sup>	0,06	38,8	9,8	5,1

a) berechnet aus dem Kohlenstoffgehalt b) bestimmt mittels  $\mu$ RFA c) mit TiCl<sub>4</sub>

*allgemeine Versuchsbedingungen:* H<sub>2</sub>O als Hydrolysereagenz im Verhältnis  $n(\text{SiCl}_4)/n(\text{H}_2\text{O})$  und  $n(\text{TiCl}_4)/n(\text{H}_2\text{O}) = 1/1$ , THF und SiCl<sub>4</sub>(TiCl<sub>4</sub>) werden unter reduziertem Druck entfernt, SiO<sub>2</sub>(TiO<sub>2</sub>)-Gehalt berechnet sich aus dem Kohlenstoffgehalt von SLP30 minus dem Kohlenstoffgehalt des Versuchs.

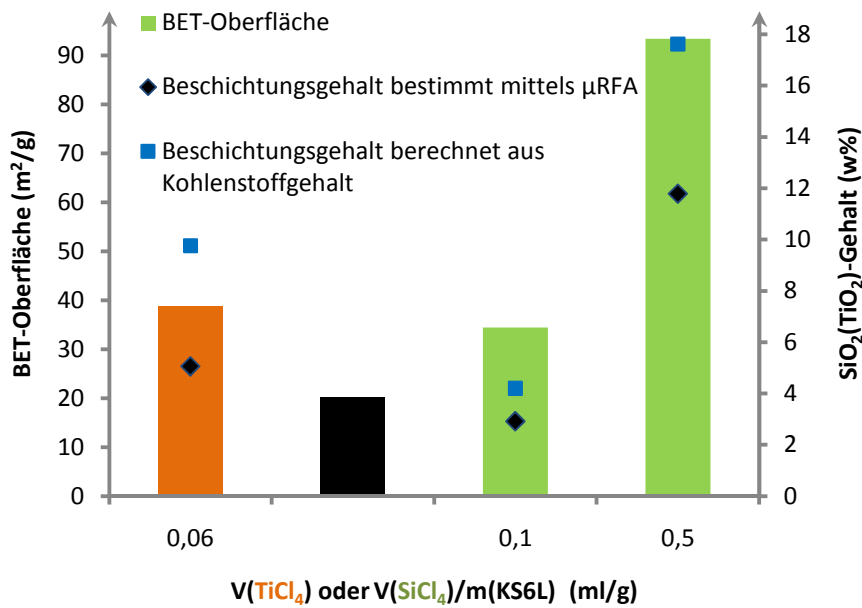


Abbildung 3.14: Beschichtung von KS6L

### 3.4.8 Oberflächenbeschichtung von Nano-Silicium mit Siliciumtetrachlorid

Nano-Silicium kann ebenfalls wie im vorherigen Abschnitt modifiziert werden. Ziel der Beschichtung ist es hier, das Zusammenwachsen und damit die Zerstörung des nanokristallinen Materials in der elektrochemischen Zelle zu verhindern. Nano-Silicium dehnt sich während der Lade- und Entladezyklen um 360 % aus bzw. zieht sich zusammen. Dies führt dazu, dass die ungeschützten Partikel bei der Delithierung zusammenwachsen können. Wenn sich das entstandene Bulk-Silicium in einem weiteren Lithierungsprozess ausdehnt, kann dies zur Zerstörung der elektrochemischen Zelle führen. Desweiteren hilft die Beschichtung die SEI zu stabilisieren und kann zur Funktionalisierung der Partikel genutzt werden. Die Funktionalisierung der Nano-Silicium Partikel kann zum Aufbau der SEI dienen oder als auch zur Pyrolyse genutzt werden. Während der Pyrolyse entsteht eine Rußschicht, welche einerseits wie die  $\text{SiO}_2$ -Schicht die Ausdehnung der Partikel abfedert und deren Zusammenwachsen verhindert und andererseits zur Erhöhung der Leitfähigkeit der Partikel führt. Das Ergebnis der Beschichtungsversuche ist im nächsten Kapitel mit aufgeführt.

### 3.4.9 Oberflächenfunktionalisierung von SLP30 und Nano-Silicium

Die Funktionalisierung der Graphit-Partikel soll die Benetzung der Elektrodenmaterialien verbessern, soll zum Aufbau der SEI an der Partikeloberfläche dienen oder wie im Falle des

3-Aminopropyltriethoxysilan zur Ausbildung kovalenter Peptidbindungen mit dem Binder Natrium-carboxymethylcellulose (Na-CMC) führen. Durch die Funktionalisierung soll der Graphit während des Einsatzes in einer elektrochemischen Zelle langlebiger werden und die Haltbarkeit der Verbundelektrode sowie damit zusammenhängend auch deren elektrische Leitfähigkeit verbessert werden. Der Binder sorgt einerseits dafür, dass die Verbundelektrode nicht auseinander bricht und ist andererseits in der Lage, durch Anlagerung von Leitrußpartikeln für die Elektronenübertragung zwischen den Graphitpartikeln zu sorgen.

Um den Aufbau der SEI zu unterstützen, wurden Octanol, Hexadecanol und Polyvinylacetat (PVAc) an der Oberfläche der SLP30-Partikel verankert. Hierbei sollte sich mit steigender Kettenlänge der Anteil an Kohlenwasserstoff auf der Partikeloberfläche steigern lassen. Hieran lässt sich untersuchen, ob ein hoher Kohlenwasserstoffgehalt zu einer besonders stabilen SEI führt. Im Fall des PVAc bildet sich ein geleartiger Überzug auf den SLP30-Partikeln. PVAc besitzt 20 % nicht acetat-geschützter Hydroxygruppen, welche in der Lage sind, mit den Si-Cl-Gruppen unter Ausbildung einer Silyletherbildung zu reagieren. Es ist aber zu vermuten, dass ein großer Anteil des PVAc durch rein physikalische Wechselwirkungen an der Oberfläche anhaftet, da die Silyletherbindung aufgrund der sterischen Hinderung stark erschwert sein dürfte. PVAc kann verwendet werden, um damit mittels Pyrolyse eine Kohlenstoffschicht an der Oberfläche zu erzeugen.<sup>61</sup> Teilweise angebundenes PVAc erscheint daher vor allem zur Funktionalisierung und anschließenden Pyrolyse von Nano-Siliciumpartikeln interessant. Die Versuche zur Funktionalisierung von SLP30 mit Octanol, Hexadecanol und PVAc sind in Tabelle 3.6 aufgeführt. Die Funktionalisierung erfolgte nach der allgemeinen Versuchsdurchführung (Abschnitt 5.3.5), wobei überschüssiges PVAc mittels Schlenkfritte entfernt wurde.

Die Funktionalisierung von SLP30 mit 3-Aminopropyltriethoxysilan erfolgte über unterschiedliche Verfahren, um diese später im Hinblick auf ihre Eignung untersuchen zu können. Zunächst wurden 10 g der SLP30-Partikel in Toluol und *para*-Xylol über Nacht zusammen mit dem Silan unter Rückfluss gekocht und über eine Schlenkfritte abgetrennt. Die unterschiedlichen Siedetemperaturen der Lösungsmittel sollen dazu führen, dass es beim höher siedenden *para*-Xylol zu mehr Quervernetzungen des Silans kommt, wodurch die Bedeckung der Oberfläche gesteigert werden soll. Diese Silanisierungsmethoden werden mit unserer Funktionalisierungsmethode verglichen. Hierbei werden die Partikel zunächst in THF dispergiert und mit Siliciumtetrachlorid und Wasser im Verhältnis 1:1

umgesetzt. Anschließend werden die Partikel entweder in Phosphat-Puffer (pH=7) hydrolysiert und mit dem Silan versetzt (Versuch 9) oder direkt mit dem Silan versetzt (Versuch 10). Beim letztgenannten Versuch kommt es zu einer lebhaften Reaktion unter starker Erwärmung des Reaktionsgemisches.

Nano-Silicium wurde mit Hexadecanol und Biphenylmethanol funktionalisiert. Wie oben bereits beschrieben sollen die angebundenen Kohlenwasserstoffe durch eine Pyrolyse in eine leitfähige Kohlenstoffbeschichtung umgewandelt werden. Die aromatischen Ringe des Biphenylmethanol könnten hierbei zu einer besseren Leitfähigkeit der Kohlenstoffbeschichtung führen.

**Tabelle 3.6: Partikelfunktionalisierung von SLP30 und Nano-Silicium**

Versuch	Material	V(SiCl <sub>4</sub> )/m(Edukt) (ml/g)	Funktionalisierungsreagenz
1	SLP30	0,03	Octanol (8,3 g)
2 <sup>a</sup>	SLP30	4	Octanol (8,3 g)
3	SLP30	0,1	Hexadecanol (6,3 g) <sup>b</sup>
4 <sup>a</sup>	SLP30	4	Hexadecanol (6,3 g) <sup>b</sup>
5	SLP30	0,5	Hexadecanol (6,3 g) <sup>b</sup>
6 <sup>c</sup>	SLP30	0,5	PVAc (17 g) <sup>b</sup>
7 <sup>a,d</sup>	SLP30	-	3-Aminopropyltriethoxysilan (50 ml) <sup>b</sup>
8 <sup>a,e</sup>	SLP30	-	3-Aminopropyltriethoxysilan (50 ml) <sup>b</sup>
9	SLP30	0,5	3-Aminopropyltriethoxysilan (50 ml) <sup>b</sup>
10	SLP30	0,5	3-Aminopropyltriethoxysilan (50 ml) <sup>b</sup>
11	Nano-Si	1	
12	Nano-Si	1	Hexadecanol (6,3 g) <sup>b</sup>
13	Nano-Si	1	Biphenylmethanol (4,8 g) <sup>b</sup>

a) ohne Wasserzugabe b) auf 10 g Edukt c) THF und SiCl<sub>4</sub> über Schlenkfritte entfernt d) Toluol e) para-Xylol

allgemeine Versuchsbedingungen: H<sub>2</sub>O als Hydrolysereagenz im Verhältnis n(SiCl<sub>4</sub>)/n(H<sub>2</sub>O) = 1/1, THF und SiCl<sub>4</sub> werden unter reduziertem Druck entfernt.



### **3.4.10 Kurzzusammenfassung**

Die verwendeten Elektrodenmaterialien (SLP30, KS6L und nano-Silicium) konnten beschichtet und funktionalisiert werden. Die graphitischen Kohlenstoffe konnten sowohl in Lösung als auch in der Gasphase mit Siliciumdioxid beschichtet werden. Die Beschichtung mit Titandioxid in Lösung war ebenfalls erfolgreich. Die eingeführten organischen Reste können zum Aufbau der SEI, der kovalenten Verknüpfung mit dem Binder und zur Pyrolyse dienen. Die Auswirkungen der Oberflächenmodifikationen auf die elektrochemischen Eigenschaften werden im folgenden Abschnitt untersucht.

## **3.5 Elektrochemische Untersuchungen**

### **3.5.1 Allgemein**

Die Versuche 1, 4, 6 und 7 aus Tabelle 3.2 sowie die Versuche 3 und 4 aus Tabelle 3.6 wurden während der Diplomarbeit von Placke aus dem Arbeitskreis von Professor Winter an der Universität Münster auf ihre elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Die Ergebnisse werden im Folgenden zusammengefasst. Für eine ausführliche Darstellung der Ergebnisse wird an dieser Stelle auf die Diplomarbeit von Placke verwiesen.<sup>11</sup>

Alle Testelektroden wurden zu 90 w% aus den behandelten Graphiten und zu je 5 w% aus dem Leitruß Super P-Li und einem Binder hergestellt. Als Binder wurden entweder in N-methylpyrrolidone (NMP) lösliches Poly(vinylidene-fluorid) (PVdF) oder wasserlösliche Natrium-carboxymethylcellulose (Na-CMC) verwendet. Die Komponenten wurden vermischt und im Lösungsmittel dispergiert und anschließend entgast. Die Dispersionen wurden auf eine Kupferfolie aufgebracht und daraus wurden nach dem Antrocknen kreisrunde Elektroden mit einem Durchmesser von 12 mm ausgestanzt, die im Anschluss erneut getrocknet und in einer Argonbox gelagert wurden.

Da es bei den Versuchen 6 und 7 aus Tabelle 3.2 in wässriger Lösung zu einer starken Agglomeration der Graphitpartikel kommt, wurde zur Herstellung der Elektroden ein Dispersionsmittel (Triton X-100) zugesetzt. Mit den Graphitpartikeln aus Versuch 7 konnten dennoch keine glatten Elektroden hergestellt werden aufgrund der weiterhin starken Agglomeration der Teilchen. Daher konnten diese Partikel nicht elektrochemisch charakterisiert werden. Die mit 1-Hexadecanol funktionalisierten Graphite konnten nur im nicht-wässrigen Medium mit dem Binder PVdF getestet werden, da die Silylether-Bindungen nicht ausreichend hydrolysestabil sind.

Die elektrochemischen Messungen wurden in einer *Swagelok*<sup>®</sup> T-Zelle in einem Dreielektrodenaufbau durchgeführt. Die Arbeitselektrode (AE) und die Gegenelektrode (GE) haben je einen Durchmesser von 12 mm und stehen sich gegenüber. Die Referenzelektrode (RE) hat einen Durchmesser von 5 mm und steht senkrecht dazu. Durch die Referenzelektrode im Dreielektronenaufbau wird eine unabhängige Spannungsmessung möglich. Bei den im Halbzellenaufbau durchgeführten elektrochemischen Messungen wurde metallisches Lithium in Form von Lithiumfolie für die GE und die RE verwendet. Als AE dienen die hergestellten Elektroden aus den oberflächenbehandelten Graphiten. Zwischen die Elektroden wird ein Separator (*Freudenberg FS2226*), der mit 120  $\mu\text{L}$  einer Elektrolytlösung (EC:DEC 3:7, 1M  $\text{LiPF}_6$ ) getränkt wurde, eingebracht. Das Anfangspotential zwischen GE und RE, welches 0 V betragen muss (da die Elektroden beide aus Lithiumfolie bestehen) und das Potential zwischen GE/RE und AE, welches ca. 3 V beträgt, wurden vor Versuchsbeginn kontrolliert. Die *Swagelok*<sup>®</sup> T-Zelle ist in Abbildung 3.15 schematisch dargestellt.

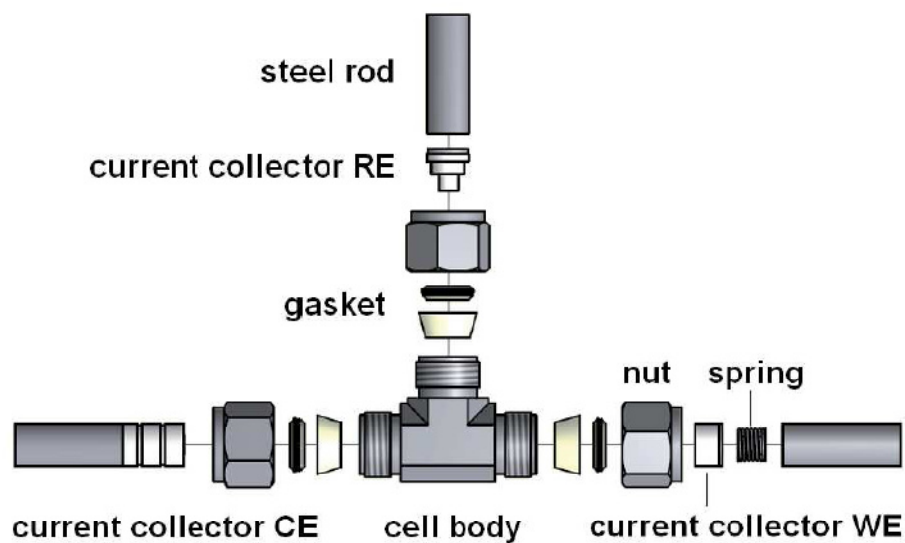


Abbildung 3.15: Schematische Darstellung einer *Swagelok*<sup>®</sup> T-Zelle<sup>11</sup>

Im Rahmen der elektrochemischen Messungen wurden die Elektroden mittels Cyclovoltametrie, Ramanspektroskopie, in Ladungs- und Entladungsexperimenten und durch Zyklisierungsexperimente charakterisiert.

In den Ladungs- und Entladungsexperimenten werden die Zellen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten (C-Raten) und Methoden geladen und entladen. Hierbei bedeutet eine C-Rate von 1 (C1), dass eine Zelle innerhalb von einer Stunde vollständig geladen oder entladen wird. Eine C-Rate von 2 (C2) bedeutet, dass die Zelle in einer halben Stunde und

eine C-Rate von 1/10 (C/10), dass die Zelle in 10 Stunden geladen oder entladen wird. Die theoretische spezifische Ladung von Graphit (für die Zusammensetzung  $\text{LiC}_6$  im geladenen Zustand) beträgt 372 mAh/g. D.h. eine Zelle, die aus 1 g Graphit besteht, wird bei einer C-Rate von 1 (C1) mit 372 mAh pro Stunde geladen oder entladen. Aus drei aufeinander folgenden Lade- und Entladezyklen mit C/10 wurde der irreversible Ladungsverlust der ersten drei Zyklen bestimmt.

Im Zyklisierungsexperiment werden die Zellen 100 mal geladen und entladen, um den Abfall der entnehmbaren spezifischen Ladung (discharge capacity) in der Testzelle in Abhängigkeit der Zyklenzahl zu beobachten. Eine Zelle gilt als unbrauchbar, wenn ihre entnehmbare spezifische Ladung auf weniger als 80 % der maximalen Ladung abfällt. Die getesteten Zellen wurden mit der CCCV Methode (constant current constant voltage) geladen und entladen. Hierbei wird die Zelle zunächst geladen (C1), bis eine Zellspannung von 20 mV erreicht ist und anschließend eine Stunde bei dieser Spannung gehalten, sodass die Lithiuminterkalation während dieser Zeit weiter gehen kann. Anschließend wird die Zelle mit entladen (C1).

Aus der Ramanspektroskopie lässt sich aus dem Vergleich der Peakhöhe der gemessenen Stokes Linien (D- und G-Banden) vor und nach der Zyklisierung die Zersetzung des Graphits beobachten. Hierdurch wird es möglich, die strukturelle Stabilität von behandelten und unbehandelten Graphiten während des Einsatzes in elektrochemischen Zellen zu untersuchen. Mithilfe der Cyclovoltametrie lassen sich die vier Stufen der Lithiumeinlagerung (Interkalation) beobachten. Außerdem lässt sich die *film formation capacity* beobachten. Diese wird mit der Bildung der SEI assoziiert und tritt bei der ersten Interkalation der Lithium-Ionen in den Graphit ab ca. 0,8 mV auf.

Im Folgenden werden die Untersuchungsergebnisse der Zyklisierungsexperimente, die irreversiblen Ladungsverluste nach drei Zyklen und die Schlussfolgerungen aus den Ramanuntersuchungen dargestellt.

### **3.5.2 Ergebnisse der Versuche 1, 4 und 6 aus Tabelle 3.2 mit PVdF als Binder**

In Abbildung 3.16 sind die Ergebnisse der Zyklisierungsexperimente von unbeschichtetem und mit Siliciumdioxid beschichtetem Graphit dargestellt. Die Beschichtung der Graphite führt dazu, dass die entnehmbare spezifische Ladung der daraus gefertigten elektrochemischen Zellen während der 100 gemessenen Zyklen sehr konstant bleibt, wohingegen sie beim unbehandelten Graphit stetig abnimmt.

In Tabelle 3.7 sind die entnehmbaren spezifischen Ladungen nach 10 und nach 100 Zyklen aufgeführt sowie die verbleibende entnehmbare spezifische Ladung nach diesen 90 Zyklen. Eine Abnahme der entnehmbaren spezifischen Ladung auf weniger als 80 % des Maximalwertes wird allgemein als das Ende einer elektrochemischen Zelle betrachtet. Als Startwert wurde der zehnte Zyklus der Messung festgelegt, da es fast 10 Zyklen dauert bis die maximale entnehmbare spezifische Ladung erreicht ist. Dies liegt zum einen an der Ausbildung der SEI in den ersten Zyklen und zum anderen an der nicht vollständigen Benetzung der Elektrodenoberfläche mit dem Elektrolyten (*sloping effect*) in den ersten zehn Zyklen.

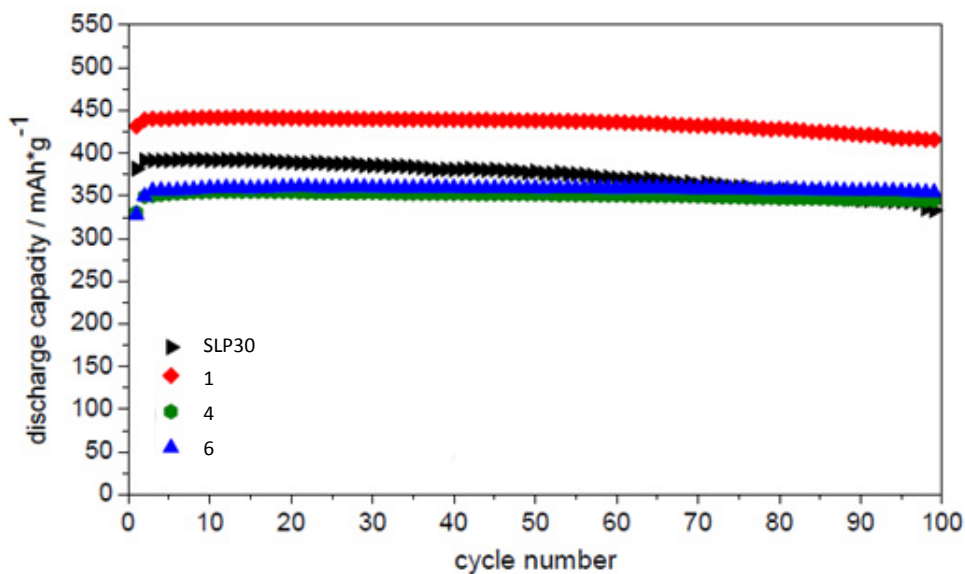


Abbildung 3.16: Zyklisierung von beschichtetem und unbeschichtetem SLP30 mit PVdF<sup>11</sup>

Tabelle 3.7: Entnehmbare spezifische Ladung (ESL), verbleibende entnehmbare spezifische Ladung (VESL) und irreversibler Ladungsverlust

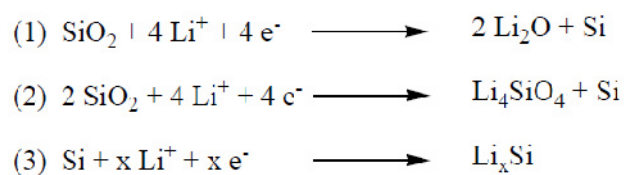
Versuch	ESL(10) (mAh/g)	ESL(100) (mAh/g)	VESL (%)	irreversibler Ladungsverlust (mAh/g)
SLP30	392	333	84,9	17,2
1	441	415	94,1	17,8
4	355	345	97,2	19,6
6	359	355	98,9	27,2

Aus Tabelle 3.7 geht auch hervor, dass die entnehmbare spezifische Ladung nach 10 Zyklen für den unbehandelten und den modifizierten Graphit aus Versuch 1 höher ist als die theoretisch zu erwartende spezifische Ladung von Graphit (372 mAh/g). Beim unbehandelten Graphit beträgt die Differenz ungefähr 20 mAh/g und lässt sich durch die zusätzliche entnehmbare spezifische Ladung des Leitrußes Super P-Li erklären. Die um ungefähr 70 mAh/g höhere entnehmbare spezifische Ladung des modifizierten Graphits aus Versuch 1 lässt sich daraus nicht erklären. Diese ergibt sich wahrscheinlich aus der in der Literatur bekannten reversiblen Interkalation und De-Interkalation von Lithium-Ionen in nanoskalige Silicium-Sauerstoff-Verbindungen.<sup>62-65</sup>

Yang et al. haben die reversible Einlagerung von Lithium-Ionen in Silicium-Sauerstoff-Verbindungen ( $\text{SiO}_x$ ) mit unterschiedlicher Zusammensetzung und Partikelgröße untersucht und beobachtet, dass  $\text{SiO}_{0,8}$ ,  $\text{SiO}$  und  $\text{SiO}_{1,1}$  Lithium-Ionen reversibel einlagern.<sup>62</sup>

Gao et al. haben die Reaktion von Lithium-Ionen mit käuflichen  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel mit einem Durchmesser von 7 nm beobachtet. Diese reagieren reversibel mit Lithium-Ionen zwischen 0 und 1 V (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) mit einer spezifischen Ladung von 400 mAh/g.<sup>64</sup>

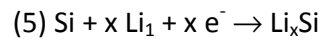
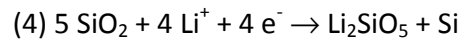
In einer weiteren Veröffentlichung beschreiben Guo et al., dass  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel in Rußen reduziert werden. Für die Reaktion mit Lithium-Ionen werden die Reaktionsgleichungen in Abbildung 3.17 vorgeschlagen.<sup>63</sup> Zunächst werden die amorphen  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel unter reduktiven Bedingungen zu Silicium und Lithiumoxid ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) oder Lithiumsilikat ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ) umgesetzt. Das erzeugte Silicium kann unter ebenfalls reduktiven Bedingungen mit Lithium-Ionen eine Legierung ausbilden. Dies führt zu einer spezifische Ladung von ungefähr 1675 mAh/g für die  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel.



**Abbildung 3.17: Postulierte Reaktionsmechanismen der elektrochemischen Reduktion von Siliciumdioxid Nanopartikeln<sup>63</sup>**

In zwei weiteren Veröffentlichungen wird ebenfalls eine Erhöhung der entnehmbaren spezifischen Ladung festgestellt.<sup>61</sup> Hierbei berichten Fu et al., dass sie bei zykovoltametrischen Messungen zwei Lithiumeinlagerungsschritte beobachten. Zusammen mit den Ergebnissen der Photoelektronenspektroskopie und der Röntgenbeugung im TEM (SAED, selected area electron diffraction) kommen sie zu dem

Schluss, dass die reversible Lithiumeinlagerung nach den Reaktionsgleichungen 4 und 5 verläuft.<sup>60</sup>



Die entnehmbaren spezifischen Ladungen der aus den behandelten Graphiten der Versuche 4 und 6 dargestellten Elektroden sinken auf ungefähr 350 mAh/g ab. Dies kann daran liegen, dass mit steigendem Partikeldurchmesser die Lithiumeinlagerung erschwert wird oder dass die Beschichtung die Diffusion der Lithium-Ionen in den Graphit teilweise verhindert.

Aus Tabelle 3.7 geht hervor, dass der irreversible Ladungsverlust nach drei Zyklen mit steigendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt ansteigt. Dies lässt sich durch den Anstieg der BET-Oberfläche erklären, die mit der Beschichtung der Graphite einhergeht. Hierbei ist der irreversible Ladungsverlust umso größer, je größer die BET-Oberfläche wird. Allerdings nimmt der irreversible Ladungsverlust nicht wie von Novák et al. für reine Graphite beobachtet proportional mit der BET-Oberfläche zu.<sup>40</sup>

### 3.5.3 Ergebnisse der Versuche 1, 4 und 6 aus Tabelle 3.2 mit Na-CMC als Binder

Aus den Zyklierungsexperimenten, die in Abbildung 3.18 dargestellt sind, geht hervor, dass die Beschichtung der Graphite in allen Fällen zu einer gesteigerten Stabilität gegenüber dem unbeschichteten Graphit führt.

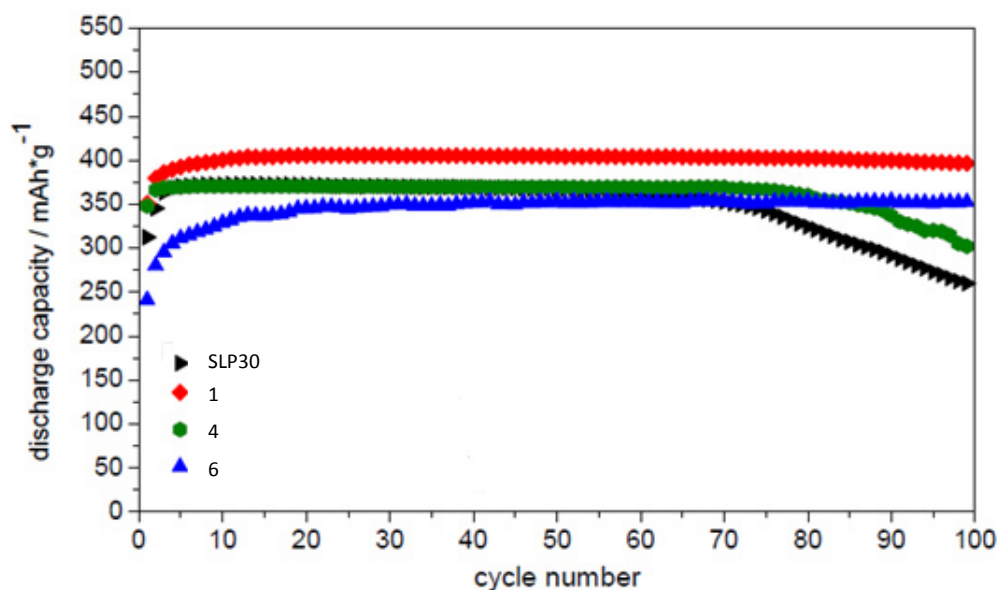


Abbildung 3.18: Zyklierung von beschichtetem und unbeschichtetem SLP30 mit Na-CMC<sup>11</sup>

Außerdem sind die maximalen spezifischen Ladungen bei fast allen Versuchen gegenüber denen mit PVdF als Binder durchgeführten Versuchen erniedrigt. Hierbei zeigen die Elektroden, die aus den Graphiten der Versuche 1 und 6 hergestellt worden sind, annähernd konstante entnehmbare spezifische Ladungen, wohingegen die Elektrode aus unbehandeltem Graphit nach 70 Zyklen und die Elektrode aus Versuch 4 nach 80 Zyklen stark an entnehmbarer spezifischer Ladung einbüßt.

Die maximale entnehmbare spezifische Ladung wird bei diesen Elektroden erst etwa ab dem 20. Zyklus erreicht. Bei der Elektrode aus Versuch 6 erst ab dem 50. Zyklus. Dies liegt wie bereits im vorherigen Kapitel beschrieben an der Bildung der SEI und der nicht vollständigen Benetzung der Oberfläche des Aktivmaterials durch den Elektrolyten (sloping effect). Je höher der SiO<sub>2</sub>-Gehalt der Graphite, desto hydrophiler wird ihre Oberfläche und desto schlechter lassen sie sich von einem organischen Lösungsmittel benetzen.

**Tabelle 3.8: Entnehmbare spezifische Ladung (ESL), verbleibende entnehmbare spezifische Ladung (VESL) und irreversibler Ladungsverlust**

Versuch	ESL(20) (mAh/g)	ESL(100) (mAh/g)	VESL (%)	irreversibler Ladungsverlust (mAh/g)
SLP30	372	260	69,9	15,3
1	405	396	97,8	16,4
4	370	302	81,6	21,2
6	353 <sup>a</sup>	352	99,7	26,2

a) Zyklus 50

In Tabelle 3.8 sind die entnehmbaren spezifischen Ladungen nach 20 Zyklen, nach 100 Zyklen, die verbleibende entnehmbaren spezifischen Ladung und der irreversible Ladungsverlust dargestellt. Die gegenüber der theoretischen spezifischen Ladung von 372 mAh/g erhöhte entnehmbare spezifische Ladung der Elektrode aus Versuch 1 ist wie in Abschnitt 3.5.2 wahrscheinlich auf die reversible Lithiumeinlagerung in die SiO<sub>2</sub>-Beschichtung zurückzuführen.<sup>62-65</sup>

Mit steigendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt sinkt die entnehmbare spezifische Ladung der beschichteten Elektroden bis auf ungefähr 350 mAh/g ab. Dies kann, wie oben erläutert, daran liegen,

dass mit steigendem Partikeldurchmesser die Lithiumeinlagerung erschwert wird oder dass die Beschichtung die Diffusion der Lithium-Ionen in den Graphit teilweise verhindert. Aus Tabelle 3.8 geht hervor, dass der irreversible Ladungsverlust nach drei Zyklen mit steigendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt ansteigt. Dies lässt sich durch den Anstieg der BET-Oberfläche erklären, die mit der Beschichtung der Graphite einhergeht. Hierbei ist der irreversible Ladungsverlust umso größer, je größer die BET-Oberfläche wird.<sup>40</sup>

### 3.5.4 Ergebnisse der Versuche 3 und 4 aus Tabelle 3.6 mit PVdF als Binder

In Abbildung 3.19 sind die Ergebnisse der Zyklierungsexperimente der mit Hexadecanol funktionalisierten Graphite dargestellt. Sowohl die Funktionalisierung als auch die Funktionalisierung bei gleichzeitiger Beschichtung der Graphite führt zu einem sehr geringen Abfall der entnehmbaren spezifischen Ladung mit zunehmender Zyklenzahl. Die entnehmbare spezifische Ladung nimmt beim funktionalisierten Graphit leicht um 22 mAh/g und für den beschichteten und funktionalisierten Graphit um 52 mAh/g gegenüber dem unbehandelten Graphit ab. Die Gründe für das stärkere Absinken beim beschichteten Graphit wurden bereits in Abschnitt 3.5.3 erläutert. Es fällt auf, dass die maximale entnehmbare spezifische Ladung bereits nach drei Zyklen erreicht ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Graphitoberfläche durch die Funktionalisierung hydrophobisiert wird und so besser vom Elektrolyten benetzt werden kann.

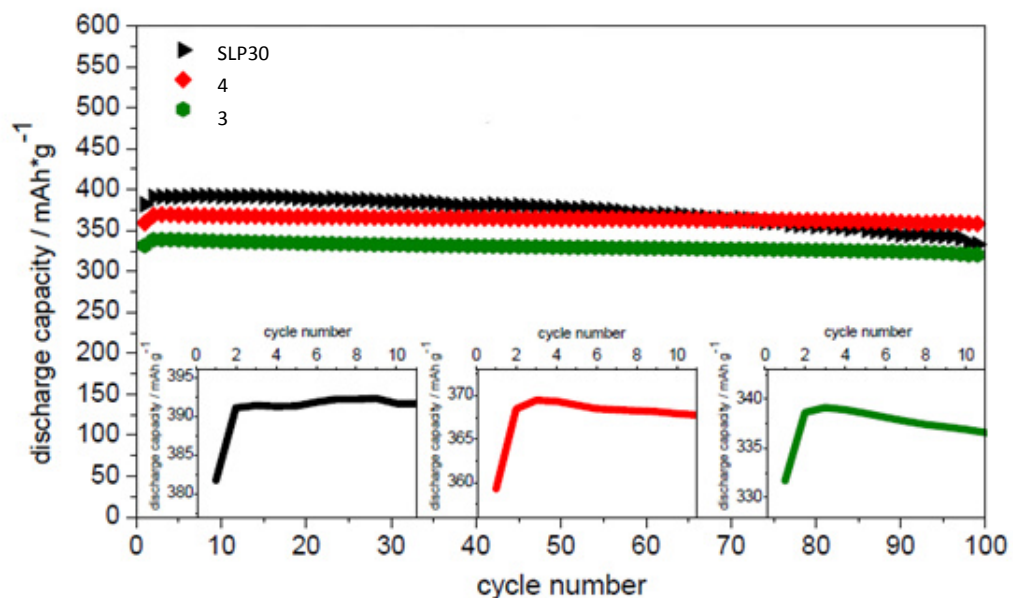


Abbildung 3.19: Zyklierung von funktionalisiertem SLP30 mit PVdF<sup>11</sup>



Aus der Cyclovoltametrie und den irreversiblen Ladungsverlusten nach drei Zyklen lässt sich eine starke Zunahme der Filmbildung (SEI-Bildung) beobachten. Diese nimmt hierbei vom unbehandelten über den funktionalisierten zum beschichteten und funktionalisierten Graphit zu. Interessanterweise verhält sich die Entwicklung der BET-Oberfläche genau gegenläufig. [6,2 m<sup>2</sup>/g (unbehandelt); 3,3 m<sup>2</sup>/g (funktionalisiert); 2,2 m<sup>2</sup>/g (funktionalisiert und beschichtet)].

Die erhöhten irreversiblen Ladungsverluste hängen in diesem Fall nicht mit einer Zunahme der BET-Oberfläche zusammen, sondern mit der Zersetzung der organischen Oberflächenfunktionalisierung. Außerdem können bei der Funktionalisierung nicht umgesetzte Si-Cl-Funktionalitäten zur Bildung von LiCl führen. Beide Prozesse tragen zur Ausbildung der SEI bei und führen so nicht nur zu einem erhöhten irreversiblen Ladungsverlust, sondern auch zu einer erhöhten Stabilität der Elektrodenmaterialien.

**Tabelle 3.9: Entnehmbare spezifische Ladung (ESL), verbleibende entnehmbare spezifische Ladung (VESL) und irreversibler Ladungsverlust**

Versuch	ESL(3) (mAh/g)	ESL(100) (mAh/g)	VESL (%)	irreversibler Ladungsverlust (mAh/g)
SLP30	391	333	85,2	17,2
4	369	356	96,5	25,5
3	339	320	94,4	27,6

### 3.5.5 *Schlussfolgerungen und Ausblick*

Es konnte gezeigt werden, dass die durchgeführten Oberflächenmodifikationen der Graphite zu einer Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften bei ihrem Einsatz als negativer Elektrode in den Halbzellentests führen.

Die Beschichtung der Oberfläche führt hierbei zu einer deutlichen Verbesserung der Stabilität mit beiden Bindern sowie teilweise zu einer Erhöhung der entnehmbaren spezifischen Ladung der Elektrodenmaterialien. Der irreversible Ladungsverlust nimmt mit der BET-Oberfläche der beschichteten Graphite zu, welche wiederum mit dem SiO<sub>2</sub>-Gehalt ansteigt. Eine vielversprechende Verbesserungsmöglichkeit bietet daher die in den vorangegangenen Kapiteln diskutierten Methode Siliciumtetrachlorid und THF über eine

Schlenkfritte abzutrennen. Hierdurch ließe sich die BET-Oberfläche und dadurch der irreversible Ladungsverlust senken. Abzuwarten bleibt, wie sich die dadurch veränderte Porenstruktur auf die entnehmbare spezifische Ladung auswirkt. Es wäre möglich, dass die Diffusion der Lithium-Ionen durch diese  $\text{SiO}_2$ -Beschichtung erschwert wird.

Aus den Ergebnissen der Ramanspektroskopie geht hervor, dass die Beschichtung den Abbau der Graphitstruktur verringert. Durch die Beschichtung wird möglicherweise die Einlagerung der Lithium-Ionen zusammen mit ihrer Solvationshülle (bestehend aus dem Elektrolyten) verringert. Diese führt bei unbeschichteten Graphiten zum Exfolieren der Graphitschichten und damit zur deren Zerstörung.

Die Funktionalisierung der Graphite führt ebenfalls zu einer deutlich erhöhten Stabilität der Elektroden. Außerdem erreichen die Elektroden wesentlich schneller ihre maximale reversibel entnehmbare spezifische Ladung, da sie durch den Elektrolyten aufgrund ihrer hydrophobisierten Oberfläche besser benetzt werden können. Ein Nachteil der Funktionalisierung ist auch hier der erhöhte irreversible Ladungsverlust im Vergleich mit unbehandeltem Graphit. In diesem Fall sind allerdings nicht die BET-Oberfläche, sondern die Zersetzung des organischen Funktionalisierungsreagenzes sowie die mögliche Bildung von  $\text{LiCl}$  für diesen Effekt verantwortlich. Eine Möglichkeit, die irreversiblen Ladungsverluste zu erniedrigen, wäre auch hier, Siliciumtetrachlorid und THF über eine Schlenkfritte abzuziehen. Hierdurch wird der Chlorgehalt erniedrigt, da an der Partikeloberfläche adsorbiertes Siliciumtetrachlorid besser entfernt wird. Außerdem könnte man die  $\text{SiO}_2$ -Beschichtung verringern, wodurch wie in Versuch 1 aus Tabelle 3.2 die reversibel entnehmbare spezifische Ladung erhöht werden könnte.

Die hier dargestellten Ergebnisse müssen noch durch Vollzellentest bestätigt werden. Die Einlagerung der Lithium-Ionen in die  $\text{SiO}_2$ -Beschichtung, die zu einer Zunahme der entnehmbaren spezifischen Ladung führt, soll weiter untersucht werden. Hierzu ist es notwendig, die Zusammensetzung der Schicht genauer zu analysieren. Dies könnte durch die Photoelektronenspektroskopie oder ortsaufgelöste Röntgenbeugungsmethoden (SAED) geschehen. Außerdem kann aus der Beschichtung eines gegenüber der Lithiumeinlagerung inerten Materials und anschließenden Zyklisierungsexperimenten das Lithiumeinlagerungsvermögen in Abhängigkeit der Schichtdicke untersucht werden.<sup>60</sup>

Durch eine Vorbehandlung der Graphite ließe sich die Dichte der funktionellen Gruppen an der Graphitoberfläche erhöhen. Außerdem ließen sich die funktionellen Gruppen gleichmäßiger auf der Graphitoberfläche verteilen, was zu einer gleichmäßigeren

Bedeckung durch die SiO<sub>2</sub>-Schicht führen sollte. Aus diesem Grund ist es sehr interessant, die Ergebnisse des kugelförmigen Graphits KS6L<sup>®</sup> abzuwarten, der eine größere Anzahl an Kantenflächen mit funktionellen Gruppen besitzt.

Eine interessante Möglichkeit, die sich durch die Oberflächenmodifizierung ergibt, ist die Beschichtung der Graphite mit einer ungeordneten Rußschicht. Diese lässt sich aus der Pyrolyse der oberflächenbeschichteten Graphite (vor allem aus der Beschichtung mit PVAc) erzeugen. Eine solche Rußschicht könnte sowohl den Elektronen- als auch den Lithium-Ionen-Transport ermöglichen und ein Exfolieren der Graphitschichten verhindern. Hierbei ist auch eine doppelte Schutzschicht aus einer (dünnen) SiO<sub>2</sub>-Schicht und einer darüber gelagerten Rußschicht denkbar. Da sowohl die gebildete Rußschicht als auch eine dünne SiO<sub>2</sub>-Schicht in der Lage sind, Lithium-Ionen reversibel einzulagern, könnten die aufgetragenen Schutzschichten neben der Stabilität auch die reversibel entnehmbare spezifische Ladung der Graphite erhöhen. Desweiteren sind auch die Ergebnisse der mit Titandioxid beschichteten Graphite von großem Interesse, da auch hier Lithium-Ionen (vgl. LTO 3.3.2) reversibel eingelagert werden könnten. Schließlich soll die Beschichtung der nano-Siliciumpartikel durch das Abfedern der großen Volumenänderung während der Ein- und Auslagerung der Lithium-Ionen sowie der Ausbildung einer stabilen SEI zu einer größeren Stabilität in elektrochemischen Zellen führen. Hierbei können die aufgetragenen funktionellen Gruppen ebenfalls zur Pyrolyse genutzt werden.

Alle hier nicht beschriebenen modifizierten Graphite, sowie die Siliciumnanopartikel werden derzeit von Placke aus der Arbeitsgruppe von Professor Winter in Münster auf ihr Anwendungspotential untersucht. Die Ergebnisse werden in wissenschaftlichen Artikeln und der Doktorarbeit von Placke veröffentlicht.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

Unterschiedliche Füllstoffe und Elektrodenmaterialien konnten in Lösung mit Siliciumtetrachlorid unter Zusatz eines Nukleophils (meist Wasser) beschichtet und anschließend mit verschiedenen Nukleophilen funktionalisiert werden. Der Einfluss des zugesetzten Siliciumtetrachlorids, der Aufarbeitungsmethode sowie des Verhältnisses von Siliciumtetrachlorid und Wasser auf den  $\text{SiO}_2$ -Gehalt, den Chlorgehalt und die resultierende spezifische Oberfläche wurden untersucht. Die Beschichtung mit Titantetrachlorid in Lösung sowie die Beschichtung mit Siliciumtetrachlorid in der Gasphase wurden ebenfalls erfolgreich durchgeführt und die Einflussparameter beschrieben. Hierbei kommt es bei der Beschichtung mit Titantetrachlorid in THF zur Bildung eines Titantetrachlorid-THF-Komplexes, der sich unter Wasserzugabe zersetzt. Durch eine Beschichtung von Partikeln mit Titantetrachlorid in der Gasphasenapparatur könnte die Ausbildung des Titantetrachlorid-THF-Komplexes vermieden werden. Allerdings beeinflusst die Reaktortemperatur der Gasphasenapparatur sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit als auch den Wassergehalt der Partikel, wodurch sich die Ergebnisse der Beschichtung schlechter vorhersagen lassen als im Lösungsmittel.

Der Einfluss der Syntheseparameter auf die physikalischen Eigenschaften bei der Darstellung der CSN-Partikel wurde untersucht. Auch der Einfluss nicht regelbarer Parameter (Raumtemperatur, uneinheitliche Ofentemperatur, Abkühlung des Siliciumtetrachlorids im Vorlagekolben) auf die physikalischen Eigenschaften wurde aufgeklärt, so dass CSN-Partikel bei gleichbleibender Raumtemperatur im 20 g Maßstab reproduzierbar dargestellt werden konnten.

Die vorliegenden Ergebnisse geben zudem eine mögliche Erklärung dafür, dass sich CSN-Partikel mit hohem Chlorgehalten bei der Funktionalisierung in organischen Lösungsmitteln auflösen können.

Die bei der Beschichtung der Füllstoffe, Elektrodenmaterialien und den CSN-Partikeln auftretende Erhöhung der spezifischen Oberfläche (weit über die geometrischen Oberfläche hinaus) konnte auf das Auftreten von Mikro- und Mesoporen zurückgeführt werden. Hierbei sind die Porendurchmesser, sowie die Porendurchmesserverteilung bei den CSN-Partikeln und den beschichteten Füllstoffen sehr ähnlich.

In einer Testmischung zeigten sich deutliche Effekte des beschichteten Füllstoffs. Allerdings war der Füllstoff im Elastomer nur unzureichend dispergiert. Anhand von TEM-

Bildern konnte dies auf das Verkleben von Primärpartikeln zu großen Aggregaten zurückgeführt werden. Diese können während des Mischprozesses nicht aufgebrochen werden. Für weitere Tests sollen Füllstoffe mit einem geringeren Beschichtungsanteil dargestellt werden, um das Verkleben der Primärpartikel zu verhindern. Zusätzlich könnte die Darstellung im Gasphasenreaktor erfolgen, wo die räumliche Trennung der Partikel während der Beschichtung ein Verkleben verhindert.

Die Beschichtung von Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien führt zu einer deutlichen Erhöhung der Zyklenstabilität in Halbzellentests. Außerdem führt die Beschichtung teilweise zur Erhöhung der reversibel entnehmbaren spezifischen Ladung der Elektroden. Die Funktionalisierung der Elektroden führt ebenfalls zu einer Erhöhung der Zyklenstabilität und zu einer besseren Benetzung der Elektroden mit dem Elektrolyten, wodurch die maximale reversibel entnehmbare spezifische Ladung schneller zur Verfügung steht. Eine Kombination aus Beschichtung mit geringer Schichtdicke und Funktionalisierung könnte also zu einer Erhöhung der Zyklenstabilität bei gleichzeitiger Erhöhung der reversibel entnehmbaren spezifischen Ladung führen. Die vielfältigen Möglichkeiten zur weiteren Optimierung der elektrochemischen Eigenschaften der beschichteten und funktionalisierten Elektrodenmaterialien wurden bereits in Abschnitt 3.5.5 dargestellt.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten die grundlegenden Zusammenhänge der Syntheseparameter auf die resultierenden physikalischen Eigenschaften der behandelten und dargestellten Partikel aufgeklärt werden. Dieses Wissen wurde verwendet, um gezielt Partikel für die Anwendung in Elastomeren und elektrochemischen Zellen darzustellen. Hierbei hat sich gezeigt, dass die Beschichtung und Funktionalisierung der Partikel zu einer Verbesserung der Eigenschaften der behandelten Materialien führen kann. In der Zukunft muss die Zusammensetzung der Oberflächenbeschichtung und die Wechselwirkung mit ihrer chemischen Umgebung untersucht werden. In Elastomerenmischungen muss überprüft werden, ob die Schicht beim Mischprozess an der Partikeloberfläche gebunden bleibt. In elektrochemischen Zellen ist von besonderem Interesse, ob und wie sich die Oberflächenbeschichtung mit der Zeit und der Zyklisierung verändert. Außerdem muss die chemische Beständigkeit gegenüber dem Elektrolyten untersucht werden.

Auch die Übertragbarkeit der gewonnenen Erkenntnisse auf neue Anwendungsgebiete soll untersucht werden.

## **5 Anhang**

### **5.1 Analysengeräte und Methoden**

#### **5.1.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)**

Alle Messungen wurden am Rasterelektronenmikroskop der Firma JEOL (mit Feldemissionselektronenquelle) des Typs JSM-6700F bei Beschleunigungsspannungen zwischen 0,5 kV - 30 kV durchgeführt.

#### **5.1.2 BET-Methode**

Die Stickstoffadsorption der Partikel wurde bei 77 K am Quantachrome Autosorb-1 Analysegerät bestimmt. Die Argonadsorption der Partikel wurde bei 87 K am Quantachrome Autosorb-MP Analysegerät bestimmt. Alle Proben wurden vor der Messung für 24 Stunden bei 200 °C entgast und getrocknet. Die spezifische Oberfläche wurde nach der Methode von Brunauer, Emmet und Teller (BET) bestimmt.<sup>7</sup> Das Porenvolumen und die Porengrößenverteilung wurden nach der Methode von Barret, Joyner und Halanda berechnet mit der Standardsoftware von Quantachrome.<sup>9</sup>

#### **5.1.3 C/S-Analyse**

Die Bestimmung des Kohlenstoff- und des Schwefelgehalts erfolgt im CS-2000 der Firma ELTRA GmbH. Die Proben werden in einem zuvor ausgeglühten Keramikschieffchen eingewogen und in einen Induktionsofen, der mit Sauerstoff durchströmt wird, eingeführt. Die sich bildenden Kohlenstoff- und Schwefeloxide werden in zuvor kalibrierten Infrarot-Zellen detektiert und quantifiziert. Aus der Einwaage und den Messwerten des Analysators errechnet die mitgelieferte Software den Massenanteil an Kohlenstoff und Schwefel in der Probe.

#### **5.1.4 Infrarotspektroskopie (IR)**

Die IR-Spektren wurden am Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer Tensor 27 der Firma BRUKER aufgenommen. Die Proben werden zusammen mit getrocknetem Kaliumbromid gemörsert und in einer Hydraulikpresse zu einer Tablette gepresst. Diese werden mit polychromatischer Strahlung im IR-Bereich bestrahlt. Durch die Anregung von Grund- und Oberschwingungen der Proben wird ein Teil dieser Strahlung adsorbiert. Aus

dem Vergleich mit einem Referenzstrahl ergibt sich ein Absorptionsspektrum. Die Lage der Absorptionsbanden ist für Moleküle und chemische Gruppen charakteristisch.<sup>66, 68</sup>

#### **5.1.5 Rücktitration zur Bestimmung des Chlorgehalts**

Zur Bestimmung des Chlorgehalts werden 25 bis 500 mg der Partikel in 25 ml 0,01 M Natronlauge dispergiert und für 15 min stehen gelassen. Anschließend wird der Anteil an unverbrauchter Natronlauge mit 0,01 M Salzsäure titriert. Aus dem titrierten Wert lässt sich der Verbrauch an Natronlauge, daraus die vorliegende Chlormenge und daraus mit dem Gewicht der Einwaage der Chlorgehalt der Partikel in Massenprozent bestimmen.

#### **5.1.6 SEARS-Titration**

Die SEARS-Zahl wurde nach dem von *Behrens et al.* publizierten Verfahren durchgeführt. Falls nicht genügend Partikel zur Verfügung standen, um die beschriebene Titration dreimal mit je 2,5 g der Partikel durchzuführen, wurde die Einwaage und die Zugabe aller anderen Komponenten entsprechend reduziert und das Ergebnis auf eine Einwaage von 2,5 g umgerechnet.<sup>29</sup>

#### **5.1.7 Röntgenfluoreszenzanalyse**

Die Röntgenfluoreszenzanalysen wurden am Mikro-Röntgenfluoreszenz-Spektrometer Eagle  $\mu$ -Probe II der Firma EDAX durchgeführt. Zur Anregung diente eine Rh-Röhre mit Beryllium-Fenster, die bei einer Beschleunigungsspannung von 10 bis 40 keV und einem Kathodenstrom von 20 bis 1000  $\mu$ A betrieben wurde. Die emittierte Röntgenstrahlung wurde mit einem Si(Li)-Detektor aufgezeichnet. Das Prinzip der Röntgenfluoreszenzanalyse beruht darauf, dass Strahlung sehr hoher Energie (0,1 bis 100 keV) auf Atome höherer Ordnungszahlen trifft. Hierdurch können Elektronen aus den inneren Schalen der Atome herausgeschleudert werden. Die entstehenden Lücken werden durch Elektronen aus den äußeren Schalen wieder aufgefüllt. Infolge dieses Vorgangs werden Röntgenstrahlen emittiert, welche detektiert werden können und die für die Atome charakteristisch sind.<sup>69</sup>

## 5.2 Verwendete Chemikalien

SLP30:	TIMREX® SLP30 sind Graphitpartikel der Firma TIMCAL, die eine kartoffelförmige Form haben und deren Größe zu 90 % kleiner 32 µm ist.
Super P:	Super P-Li® ist ein Leitruß der Firma TIMCAL, dessen mittlere Partikelgröße 40 nm beträgt.
Na-CMC:	Natrium-carboxymethylcellulose (Walocell® CRT 2000 PPA 12)
PVdF:	poly(vinylidene-fluorid) (Kynar® 761)
NMP:	N-methylpyrrolidon
THF:	Tetrahydrofuran, stabilisiert mit BHT, extra pure, 99+ % (Acros Organics)
THF:	Tetrahydrofuran, stabilisiert AcroSeal, extra trocken, über Molekularsieb, 99,5 % (Acros Organics)
Natronlauge:	0,01 M, ±0,00002/20 °C (Chem-Lab)
Natronlauge:	0,1 M, ±0,00002/20 °C (Chem-Lab)
Salzsäure:	0,01 M ±0,00002/20 °C (Chem-Lab)
Salzsäure:	0,1 M ±0,00002/20 °C (Chem-Lab)
SiCl <sub>4</sub> :	Siliciumtetrachlorid zur Synthese (Schuchardt)
H <sub>2</sub> O:	Entmineralisiertes Wasser
TiCl <sub>4</sub> :	Titantetrachlorid, 99,9 % (Acros Organics)
DCM:	Methylenchlorid stabilisiert mit Amylen, 99,5 % (Acros Organics)
Ar:	Argon 4.6 (Linde)
O <sub>2</sub> :	Sauerstoff (Linde)
Mercaptoethanol:	2-Sulfanylethanol, 99 %
N234:	Industrieruß (carbon black), bezogen von der Continental AG
N339:	Industrieruß (carbon black), bezogen von der Continental AG
CaCO <sub>3</sub> :	Calciumcarbonat, bezogen von der Continental AG
Kaolin:	Alumosilikat, bezogen von der Continental AG
Sident09:	<i>Sident</i> ® 9, Kieselsäure, bezogen von der Continental AG (Evonik)
SBA15:	mesoporöse Kieselsäure, synthetisiert am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hannover im Arbeitskreis Wark
VN3:	Fällungskieselsäure, bezogen von der Continental AG



Phosphatpuffer-Lsg:	0,1 M (Sigma Aldrich)
Phosphatpuffer-Lsg:	0,4 M, dargestellt aus 0,42 mol Natriumdihydrogenphosphat Dihydrat und 0,62 mol Natriumhydrogenphosphat Dodecahydrat, pH-Wert = 6,7 bei Raumtemperatur
Nano-Si:	Nanoskalige polykristalline Silicium-Partikel, bezogen im Rahmen des LiVe-Projekts
EC:	Ethylencarbonat
DEC:	Diethylcarbonat
LiPF <sub>6</sub> :	Lithiumhexafluorophosphat
Triton x-100:	Dispersionsmittel

### **5.3 Allgemeine Versuchsdurchführung**

#### **5.3.1 Allgemeine Versuchsdurchführung in Lösung**

In einer ausgeheizten Glasapparatur werden die Partikel für 30 min bei Raumtemperatur unter ständigem Rühren unter reduziertem Druck ( $10^{-2}$  mbar) getrocknet. Anschließend wird die Apparatur mit Argongas gefüllt und die Partikel werden mit wasserfreiem THF (20 ml je Gramm Edukt) und Siliciumtetrachlorid (Titan-tetrachlorid) versetzt und für 10 min gerührt. Ein Nukleophil (meist Wasser) wird in THF (5 ml je Gramm Edukt) langsam zugetropft und die Reaktion anschließend über Nacht gerührt. THF und überschüssiges Siliciumtetrachlorid (Titan-tetrachlorid) werden unter reduziertem Druck ( $10^{-2}$  mbar) bei 40 °C oder über eine Schlenkfritte der Porosität 4 entfernt. Es werden vier Proben für die Titration des Chlorgehaltes entnommen.

#### **5.3.2 Allgemeine Versuchsdurchführung in der Gasphase**

Die Partikel werden durch einen vertikal angeordneten Heißwandreaktor befördert (SLP30: 10 g in 30 min; N339: 2 g in 15 min). Der Heißwandreaktor besteht aus einem Pythagoras-Keramikrohr<sup>t</sup> mit 35 mm Innendurchmesser, welches auf einem Meter Länge durch einen Ein-Zonen-Ofen beheizt werden kann (siehe Abbildung 1.13). Dort werden die Partikel im Gegenstrom mit einem durch temperiertes Siliciumtetrachlorid geleiteten Argongasstrom in Kontakt gebracht und anschließend in einem Vorlagekolben

---

<sup>t</sup> Pythagoras-Keramik besteht aus Mullit und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

aufgefangen. Die Partikel werden für 2 Stunden unter reduziertem Druck ( $10^{-2}$  mbar) getrocknet und es werden vier Proben für die Titration des Chlorgehaltes entnommen.

### **5.3.3 Hydrolyse in Lösung**

Die Partikel aus Abschnitt 5.3.1 und 5.3.2 werden in Phosphatpufferlösung dispergiert und über Nacht im Ultraschallbad refluxiert. Sie werden über eine Glasfritte der Porosität 4 oder 5 von der Pufferlösung getrennt und 4-mal mit je 20 ml destilliertem Wasser und 4-mal mit je 20 ml THF gewaschen. Anschließend werden sie unter reduziertem Druck ( $10^{-2}$  mbar) bei 80 °C und dann unter reduziertem Druck ( $10^{-5}$  mbar) bei Raumtemperatur getrocknet.

### **5.3.4 Hydrolyse in der Wirbelschicht**

Die Partikel werden auf einer Schlenkfritte der Porosität 00 mit einem Innendurchmesser von 100 mm gebracht, deren Wände durch ein Heizband auf bis zu 200 °C erhitzt werden können. Von unten werden die Partikel mit angefeuchteter Druckluft über Nacht angeströmt und das gebildete Chlorwasserstoffgas wird mit dem Druckluftgasstrom ausgetrieben.

### **5.3.5 Partikelfunktionalisierung in Lösung**

Unter Inertgasatmosphäre werden die Partikel aus Abschnitt 5.3.1 und 5.3.2 mit wasserfreiem THF (20 ml je Gramm Edukt) versetzt. Anschließend wird ein Nukleophil und (wenn angegeben) Triethylamin im Verhältnis 1:1 hinzugegeben und die Reaktion über Nacht im Ultraschallbad refluxiert. Die Partikel werden über eine Schlenkfritte der Porosität 4 von der Reaktionslösung getrennt und 8-mal mit je 20 ml wasserfreiem DCM und 4-mal mit je 10 ml wasserfreiem THF gewaschen. Anschließend werden sie unter reduziertem Druck ( $10^{-2}$  mbar) bei 80 °C und dann unter reduziertem Druck ( $10^{-5}$  mbar) bei Raumtemperatur getrocknet.

Bei allen Verfahren in Lösung wird die Apparatur kontinuierlich mit einem Argonstrom durchgespült, wodurch sich bildendes Chlorwasserstoffgas ausgetrieben wird.

## 5.4 CSN-Partikel: Probenbezeichnungen, Versuchsbedingungen, Messwerte und Messfehler

Probe	SKT. Ar/SiCl <sub>4</sub>	SKT. Argon	SKT. O <sub>2</sub>	Ar/O <sub>2</sub>	O.T.	TE (oben)	TE (unten)	RT	Ausbeute
F1-DK-021	5	0	74	0,46	1080	1045	1078	24	15,2
	39,4		85,6	0,46		1035	1085		
F1-DK-016	5	0	74		1090	1059	1076	26	19,7
	39,4 l/h		85,6 l/h						
F1-DK-017	5	0	74	0,46	1100	1069	1093	23,2	23,3
	39,4 l/h		85,6 l/h			1054	1099		
F1-DK-019	5	0	74	0,46	1110	1077	1106	24	21,5
	39,4 l/h		85,6 l/h						
F1-DK-020	5	0	74	0,46	1120	1089	1118	24	20,7
	39,4 l/h		85,6 l/h			1077	1121		
F1-DK-013	5	7	35	2,2	1090	1056	1079	23,5	14,3
	39,4	46,2	39,1			1047	1089		
F1-DK-022	5	7	35	2,2	1100	1070	1096	24	24,5
	39,4 l/h	46,2 l/h	39,1 l/h			1057	1104		
F1-DK-023	5	7	35	2,2	1110	1080	1105	24	19,3
	39,4 l/h	46,2 l/h	39,1 l/h			1066	1113		
F1-DK-024	5	7	35	2,2	1120	1091	1116	24	16
	39,4 l/h	46,2 l/h	39,1 l/h			1080	1119		

## Anhang

Probe	Chlorgehalt [w%]	SD [w%]	REM [mm]	SD [mm]	BET	Sears	Einwaage	Normalierter Wert	Sears Mittelwert	SD
F1-DK-021	19,5	0,9	182	27,8	44,6	18,6	2,500	18,6	18,5	0,4
						18,7	2,501	18,7		
F1-DK-016	19,1	2	127,2	16,8	70,71	18,2	2,512	18,1	41,3	0,6
						41,61	2,501	41,6		
F1-DK-017	14,4	1,5	99,1	23,1	40,98	40,75	2,496	40,8		
						41,4	2,500	41,4	52,8	0,1
F1-DK-019	11,45	0,7	59,0	15,7	37,36	52,9	2,500	52,9		
						52,7	2,499	52,7		
F1-DK-020	8,9	0,98	63,0	13,8	54,3	52,8	2,500	52,8		
						56	2,500	56,0	55,8	0,3
F1-DK-013	34,6	1	423,9	96,3	40,2	55,8	2,500	55,8		
						38,4	2,503	38,4	38,2	0,2
F1-DK-022	25,1	4,3	321,2	63,2	26,2	38,3	2,501	38,3		
						37,33	2,504	37,3	49,5	2,6
F1-DK-023	22,8	0,84	186,2	21,9	71,9	51,6	2,503	51,5		
						48,6	2,501	48,6		
F1-DK-024	21,7	1,4	126,3	23,3	74,8	48,3	2,503	48,2	55,7	1,0
						55,1	2,502	55,1		
						56,5	2,501	56,5		
						55,6	2,502	55,6		
						48,8	2,502	48,8	48,8	0,6
						48,5	2,502	48,5		
						49,3	2,502	49,3		

Sk.T.: Skalenteile am SDM abgelesen am unteren Rand der Kugel; O.T.: Ofentemperatur / Reaktortemperatur; TE(oben): Thermoelement im oberen Teil des Reaktors; TE(unten): Thermoelement im unteren Teil des Reaktors;  $V_{ges}$ : gesamter Volumenstrom; RT: Raumtemperatur; SD: standard derivation (Standardabweichung); Alle Versuche dauerten 70 min; Die Verweilzeit beträgt immer 36,3 s.

# Anhang

Probe	SKT. Ar/SiCl <sub>4</sub>	SKT. Argon	SKT. O <sub>2</sub>	O.T.	Vges	τ	RT	Chlorgehalt [w%]	SD [w%]	REM WS [mm]
FEFH-001 Brauchteil	26	36	31	1090	99,6	34,8	19	34,7	1,9	243,1
FEFH-001 Hezbad										
FEFH-003	26	36	31	1100	99,6	34,8	16	34,3	2,5	253,8
FEFH-009	26	36	31	1090	99,6	34,8	24	32,6	1,6	349,9
	28,8 U/h	38,7 U/h	34,9 U/h							
FEFH-010	26	36	31	1100	99,6	34,8	24	26	0,3	338,3
	28,8 U/h	38,7 U/h	34,9 U/h							
FEFH-004	26	36	31	1110	99,6	34,8	22	28	2	189,1
	28,8 U/h	38,7 U/h	34,9 U/h							
FEFH-005	26	36	31	1120	99,6	34,8	19	18	1,1	165,3
	28,8 U/h	38,7 U/h	34,9 U/h							
FEFH-009	26	36	31	1090	99,6	34,8	24	32,6	1,6	349,9
	28,8 U/h	38,7 U/h	34,9 U/h							
FEFH-006	26	26	31	1090	89,1	38,9	24	34,1	1,5	320,4
	28,8 U/h	28,8 U/h	34,9 U/h							
FEFH-007	26	16	31	1090	78,7	44,0	23	20,1	1,6	202,3
	28,8 U/h	18,9 U/h	34,9 U/h							
FEFH-008	26	6	31	1090	68,2	50,8	23	18,7	3,3	170,6
	28,8 U/h	10,1 U/h	34,9 U/h							

## Anhang

Probe	REM Hydro [mm]	SD [mm]	BET WS	BET Hydro	Sears	Einwaage	Normierter Wert	Sears Mittelwert	SD
FI-FH-001 (Ultraschall)			200,2		18,2	2	22,7	23,2	0,5
FI-FH-001 (Hydro)			187,6		19,0	2	23,8		
FI-FH-003		29,8	348,4		13,6	1,27	26,8	26,8	
FI-FH-009			5,8	4,2	1,6	1,88	2,1	2,3	0,1
FI-FH-010			10	20,6	1,8	1,89	2,4	2,3	0,1
FI-FH-004	342,2	29,7	654,9	63,1	6,7	2,47	6,8	6,7	0,1
FI-FH-004	198,6	22,2	654,9	63,1	6,5	2,44	6,7	6,7	0,4
FI-FH-005	159,3	24,3	743,3	159,2	1,3	1,36	2,4	2,0	0,4
FI-FH-005		18,9	743,3	159,2	0,8	1,31	1,5	2,0	0,4
FI-FH-009		19,6			0,8	0,98	2,0	2,0	0,4
FI-FH-009		55,4	5,8	4,2	1,6	1,88	2,1	2,3	0,1
FI-FH-006		24,3			1,8	1,89	2,4	2,3	0,1
FI-FH-006		38,3	19,5	11,6	1,0	2,12	1,2	1,1	0,1
FI-FH-007	303,4	44,9			0,9	2,14	1,1	1,1	0,1
FI-FH-007		21,3	748,3	116,1	1,4	1,38	2,5	2,8	0,2
FI-FH-008		22,2	692,1	87,1	1,5	1,24	3,0	2,8	0,2
FI-FH-008		16,8	1003	122,6	2,3	1,24	3,0	2,8	0,2
FI-FH-008	166,1	17,3	1855	113,4	2,3	1,81	3,2	3,2	2,2

Sk.T.: Skalenteile am SDM abgelesen am unteren Rand der Kugel; O.T.: Ofentemperatur / Reaktortemperatur; TE(oben): Thermoelement im oberen Teil des Reaktors; TE(unten): Thermoelement im unteren Teil des Reaktors;  $V_{ges}$ : gesamter Volumenstrom;  $\tau$ : Verweilzeit im Reaktor; RT: Raumtemperatur; SD: standard derivation (Standardabweichung); WS: vor der Messung hydrolysiert in einer Wirbelschicht; Hydro: vor der Messung hydrolysiert im Ultraschallbad; Alle Versuche dauerten 60 min.

## 6 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der funktionellen Gruppen an der Oberfläche von Industrierußen <sup>5, 10</sup> .....	7
Abbildung 1.2: Struktur von hexagonalem Graphit <sup>11-13</sup> .....	7
Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der Funktionalisierung der Kohlenstoffoberfläche über Carbonsäuregruppen .....	9
Abbildung 1.4: Aufbau und Struktur der Kieselsäurepartikel <sup>28</sup> .....	12
Abbildung 1.5: Siloxan- und Silanolgruppen an der Kieselsäureoberfläche .....	13
Abbildung 1.6: Primärpartikelgröße und Verstärkungswirkung gebräuchlicher Füllstoffe .	14
Abbildung 1.7: Verankerung reaktiver Si-Cl-Gruppen an der Partikeloberfläche <sup>18</sup> .....	16
Abbildung 1.8: Nukleophile Substitution der Chloratome <sup>18</sup> .....	16
Abbildung 1.9: Auswahl geeigneter Funktionalisierungsreagenzien <sup>18, 26</sup> .....	17
Abbildung 1.10: Reaktionskaskade zur Erhöhung der Si-Cl-Gruppendichte an der Partikeloberfläche <sup>18</sup> .....	18
Abbildung 1.11: Bildung der Chlorsiloxane <sup>18</sup> .....	18
Abbildung 1.12: Immobilisierung von Chlorsiloxanen auf einer Partikeloberfläche <sup>18</sup> .....	19
Abbildung 1.13: Apparatur zur Partikelbeschichtung in der Gasphase .....	20
Abbildung 1.14: Thermodynamische Daten der Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff zum Siliciumdioxid <sup>34</sup> .....	21
Abbildung 1.15: Syntheseapparatur zur CSN-Partikeldarstellung.....	23
Abbildung 2.1: Einfluss aktiver und inaktiver Füllstoffe auf die Eigenschaften eines Gummierzeugnisses.....	24
Abbildung 2.2: unbeschichtete und beschichtete N234 Partikel .....	28
Abbildung 2.3: BET-Oberfläche gegen Chlorgehalt .....	30
Abbildung 2.4: BET-Oberfläche gegen SiO <sub>2</sub> -Gehalt .....	30
Abbildung 2.5: Reaktortemperatur gegen SiO <sub>2</sub> -Gehalt und BET-Oberfläche.....	33
Abbildung 2.6: SiO <sub>2</sub> -Gehalt gegen BET-Oberfläche .....	34
Abbildung 2.7: Reaktortemperatur gegen Chlorgehalt.....	34
Abbildung 2.8: Wassergehalt gegen BET-Oberfläche und SiO <sub>2</sub> -Gehalt.....	37
Abbildung 2.9: Wassergehalt gegen BET-Oberfläche und Chlorgehalt.....	38
Abbildung 2.10: Variation der Wasserzugabe gegen Chlorgehalt und BET-Oberfläche .....	41
Abbildung 2.11: Wassergehalt gegen BET-Oberfläche und Schwefelgehalt.....	41

## Abbildungsverzeichnis

---

Abbildung 2.12: Chlorgehalt gegen Chloraustauschgrad und Schwefelgehalt .....	42
Abbildung 2.13: Beschichtete (links) und unbeschichtete (rechts) Calciumcarbonat-Partikel .....	43
Abbildung 2.14: BET-Oberfläche und Chlorgehalt in Abhängigkeit der Synthesebedingungen bei Kaolin .....	43
Abbildung 2.15: BET-Oberfläche und Chlorgehalt in Abhängigkeit der Synthesebedingungen bei VN3 .....	45
Abbildung 2.16: Reaktortemperatur gegen Partikeldurchmesser .....	47
Abbildung 2.17: Reaktortemperatur gegen Chlorgehalt.....	48
Abbildung 2.18: Partikeldurchmesser gegen Chlorgehalt.....	49
Abbildung 2.19: Reaktortemperatur gegen Partikeldurchmesser und Chlorgehalt (Versuchsreihe I).....	49
Abbildung 2.20: Reaktortemperatur gegen Partikeldurchmesser und Chlorgehalt (Versuchsreihe II).....	50
Abbildung 2.21: Raumtemperatur gegen Partikeldurchmesser und BET-Oberfläche .....	51
Abbildung 2.22: Reaktortemperatur gegen Partikeldurchmesser (Versuchsreihe III).....	53
Abbildung 2.23: Reaktortemperatur gegen BET-Oberfläche (Versuchsreihe III) .....	54
Abbildung 2.24: Partikeldurchmesser gegen BET-Oberfläche (Versuchsreihen III und IV)..	54
Abbildung 2.25: Chlorgehalt gegen Partikeldurchmesser (Versuchsreihen III und IV) .....	56
Abbildung 2.26: Chlorgehalt gegen BET-Oberfläche (Versuchsreihen III und IV) .....	56
Abbildung 2.27: TEM-Aufnahme von teilweise zu Klumpen aggregierten beschichteten Industrierußpartikeln (N339).....	61
Abbildung 3.1: Vergleich verschiedener Batteriesysteme in Bezug auf ihre Energiedichte bezogen auf Volumen und Gewicht <sup>37</sup> .....	63
Abbildung 3.2: Geschätzte Kosten alternativer Antriebssysteme gegenüber einem herkömmlichen Verbrennungsmotor <sup>38</sup> .....	64
Abbildung 3.3: Anforderung an unterschiedliche Fahrzeugtypen mit Elektromotoren <sup>38</sup> ....	65
Abbildung 3.4: Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Batterie <sup>46</sup> .....	69
Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der SEI auf negativen Elektroden .....	70
Abbildung 3.6: Schematische Darstellung unterschiedlicher Kohlenstoffe <sup>55</sup> .....	73
Abbildung 3.7: Struktur von Graphit und interkaliertem Graphit <sup>57</sup> .....	74
Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Einlagerung von Lithium mit seiner Solvatationshülle und daraus resultierendes Exfolieren des Graphits <sup>59</sup> .....	74



## Abbildungsverzeichnis

---

Abbildung 3.9: Beschichtung von SLP30.....	77
Abbildung 3.10: IR-Spektrum der SiO <sub>2</sub> -Beschichtung von SLP30 (Versuch 7).....	77
Abbildung 3.11: SiO <sub>2</sub> -Beschichtung von SLP30.....	78
Abbildung 3.12: SLP30 Beschichtung mit Titan-tetrachlorid.....	80
Abbildung 3.13: Beschichtung von SLP30 mit Titan-tetrachlorid.....	80
Abbildung 3.14: Beschichtung von KS6L.....	83
Abbildung 3.15: Schematische Darstellung einer Swagelok® T-Zelle <sup>11</sup> .....	87
Abbildung 3.16: Zyklisierung von beschichtetem und unbeschichtetem SLP30 mit PVdF <sup>11</sup> .....	89
Abbildung 3.17: Postulierte Reaktionsmechanismen der elektrochemischen Reduktion von Siliciumdioxid Nanopartikeln <sup>63</sup> .....	90
Abbildung 3.18: Zyklisierung von beschichtetem und unbeschichtetem SLP30 mit Na-CMC <sup>11</sup> .....	91
Abbildung 3.19: Zyklisierung von funktionalisiertem SLP30 mit PVdF <sup>11</sup> .....	93

## 7 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1: Charakterisierung der Industrieruße N234 und N339 <sup>4</sup>	5
Tabelle 2.1: Funktionalisierung von N234	27
Tabelle 2.2: Funktionalisierung von N339	29
Tabelle 2.3: Variation der Reaktortemperatur	33
Tabelle 2.4: Variation der SiCl <sub>4</sub> -Bad Temperatur	35
Tabelle 2.5: Variation des Argonstroms	36
Tabelle 2.6: Variation des Wassergehalts	37
Tabelle 2.7: Variation des n(H <sub>2</sub> O)/n(SiCl <sub>4</sub> )-Verhältnisses	39
Tabelle 2.8: Versuchsreihen zu SBA15, CaCO <sub>3</sub> , Sident09, Kaolin, VN3	44
Tabelle 2.9: Partikeldarstellung mit hohem Sauerstoffanteil (Versuchsreihe I)	46
Tabelle 2.10: Partikeldarstellung mit geringem Sauerstoffanteil (Versuchsreihe II)	47
Tabelle 2.11: Abhängigkeit der Partikelsynthese von der Raumtemperatur	51
Tabelle 2.12: Partikeldarstellung unter Variation der Reaktortemperatur (VersuchsreiheIII)	52
Tabelle 2.13: Partikeldarstellung unter Variation der Verweilzeit (VersuchsreiheIV)	52
Tabelle 2.14: Partikel zum Einmischen	60
Tabelle 2.15: Beschichtete N339 Industrierußpartikel	61
Tabelle 3.1: Elektrochemische Reaktionen und Eigenschaften von Batterien <sup>41</sup>	68
Tabelle 3.2: Oberflächenbeschichtung von SLP30 mit Siliciumtetrachlorid	76
Tabelle 3.3: Oberflächenbeschichtung von SLP30 mit Titantetrachlorid	79
Tabelle 3.4: Gasphasenbeschichtung von SLP30	82
Tabelle 3.5: Beschichtung von KS6L	82
Tabelle 3.6: Partikelfunktionalisierung von SLP30 und Nano-Silicium	85
Tabelle 3.7: Entnehmbare spezifische Ladung (ESL), verbleibende entnehmbare spezifische Ladung (VESL) und irreversibler Ladungsverlust	89
Tabelle 3.8: Entnehmbare spezifische Ladung (ESL), verbleibende entnehmbare spezifische Ladung (VESL) und irreversibler Ladungsverlust	92
Tabelle 3.9: Entnehmbare spezifische Ladung (ESL), verbleibende entnehmbare spezifische Ladung (VESL) und irreversibler Ladungsverlust	94

## 8 Abkürzungsverzeichnis

AE:	Arbeitselektrode
CSN-Partikel:	Chlorsiloxanpartikel
CTAB:	Cetyltrimethylammoniumbromid
DCM:	Dichlormethan
DEC:	Diethylcarbonat
EC:	Ethylencarbonat
EV:	Elektrofahrzeuge
GE:	Gegenelektrode
HEV:	Hybridfahrzeuge
Na-CMC:	Natrium-carboxymethylcellulose
NMP:	N-methylpyrrolidone
PC:	Propylencarbonat
PHEV:	Plug-In Hybridfahrzeuge
PVdF:	Poly(vinylidene-fluorid)
RE:	Referenzelektrode
REM:	Rasterelektronenmikroskopie
TEM:	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS:	Tetraethoxysilan
THF:	Tetrahydrofuran
w%:	Massenprozent / Gewichtsprozent

## 9 Literaturverzeichnis

1. Marschall, R.; Bannat, I.; Caro, J.; Wark, M., Proton conductivity of sulfonic acid functionalised mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, 99, 190-196.
2. Ehlert, N.; Behrens, P., Nanoporöses Silica: Ein innovatives Biomaterial. *Unimagazin* **2010**, 1, (2), 28-31.
3. Frohs, W.; von Strum, F.; Wege, E.; Nutsch, G.; Handl, W. Carbon, 3. Graphite. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* **2010**.
4. Röthemeyer, F.; Sommer, F., *Kautschuk-Technologie*. Hanser: München, 2006; 2. Aufl.
5. Voll, M.; Kleinschmit, P. Carbon, 6. Carbon Black. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* **2010**.
6. H.-W., E.; Weidenhaupt, H.-J.; Pieroth, M.; Hofmann, W.; Menting, K.-H.; Mergenhagen, T.; Schmoll, R.; Uhrlandt, S. Rubber, 4. Chemicals and Additives. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* **2004**.
7. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, 60, (2), 309-319.
8. Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. E.; Teller, E., On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society* **1940**, 62, (7), 1723-1732.
9. Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P., The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society* **1951**, 73, (1), 373-380.
10. Wildgoose, G. G.; Abiman, P.; Compton, R. G., Characterising chemical functionality on carbon surfaces. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 4875-4886.
11. Placke, T. Analysis of surface modifications of graphite negative electrodes in lithium-ion batteries. Diplomarbeit, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Münster, **2010**.
12. Buqa, H.; Blyth, R. I. R.; Golob, P.; Evers, B.; Schneider, I.; Santis Alvarez, M. V.; Hofer, F.; Netzer, F. P.; Ramsey, M. G.; Winter, M.; Besenhard, J. O., Negative Electrodes in Rechargeable Lithium Ion Batteries - Influence of Graphite Surface Modification on the Formation of the Solid Electrolyte Interphase. *Inonics* **2000**, 6, 172-179.
13. Fu, L. J.; Liu, H.; Li, C.; Wu, Y. P.; Rahm, E.; Holze, R.; Wu, H. Q., Surface modifications of electrode Materials for lithium ion batteries. *Solid State Sciences* **2006**, 8, (2), 113-128.
14. Stein, A.; Wang, Z.; Fierke, M. A., Functionalization of Porous Carbon Materials with Designed Pore Architecture. *Advanced Materials* **2009**, 21, (3), 265-293.
15. Cheng, P.-Z.; Teng, H., Electrochemical responses from surface oxides present on HNO<sub>3</sub>-treated carbons. *Carbon* **2003**, 41, (11), 2057-2063.
16. Jun, S.; Choi, M.; Ryu, S.; Lee, H.-Y.; Ryoo, R., S. Jun, M. Choi, S. Ryu, H.-Y. Lee, R. Ryoo, 37. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2003**, 146, 37-40.
17. Yu, D.; Wang, Z.; Ergang, N. S.; Stein, A.,. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, 165, 365-368.
18. Müller, L. Organofunktionalisierung anorganischer Oberflächen vor dem Hintergrund industrieller Anwendungen. Universität Hannover, Hannover, **2008**.
19. Wang, L.; Zhao, Y.; Lin, K.; Zhao, X.; Shan, Z.; Di, Y.; Sun, Z.; Cao, X.; Zou, Y.; Jiang, D.; Jiang, L.; Xiao, F.-S., *Carbon* **2006**, 44, 1336-1339.
20. Boehm, H. P., *Carbon* **1994**, 32, 759-769.
21. Wang, X.; Liu, R.; Waje, M. M.; Chen, Z.; Yan, Y.; Bozhilov, K. N.; Feng, P., Sulfonated Ordered Mesoporous Carbon as a Stable and Highly Active Protonic Acid Catalyst. *Chemistry of Materials* **2007**, 19, (10), 2395-2397.
22. Xing, R.; Liu, Y.; Wang, Y.; Chen, L.; Wu, H.; Jiang, Y.; He, M.; Wu, P., *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, 105, 41-48.

23. Vase, K. H.; Holm, A. H.; Norrman, K.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K., Covalent Grafting of Glassy Carbon Electrodes with Diaryliodonium Salts: New Aspects. *Langmuir* **2007**, *23*, (7), 3786-3793.
24. YANG, Y.; PENG, W.-j.; GUO, H.-j.; WANG, Z.-x.; LI, X.-h.; ZHOU, Y.-y.; LIU, Y.-j., Effects of modification on performance of natural graphite coated by SiO<sub>2</sub> for anode of lithium ion batteries. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2007**, *7*, 1339-1342.
25. Doh, C.-H.; Park, C.-W.; Shin, H.-M.; Kim, D.-H.; Chung, Y.-D.; Moon, S.-I.; Jin, B.-S.; Kim, H.-S.; Veluchamy, A., A new SiO/C anode composition for lithium-ion battery. *Journal of Power Sources* **2008**, *179*, (1), 367-370.
26. a) Giesenberg, T.; Hein, S.; Binnewies, M.; Kickelbick, G., Synthesis and Functionalization of a New Kind of Silica Particle. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, (42), 5697-5700.  
b) Giesenberg, T.; Hein, S.; Binnewies, M.; Kickelbick, G., Synthese und Funktionalisierung einer neuen Art von Siliciumdioxid-Partikeln. *Angewandte Chemie* **2004**, *116* (42) 5816-5819.
27. Gysau, D., *Füllstoffe*. **2006**; 2. Aufl.
28. Engels, H.-W.; Weidenhaupt, H.-J.; Pieroth, M.; Hofmann, W.; Menting, K.-H.; Mergenhagen, T.; Schmoll, R.; Uhrlandt, S. Rubber, 4. Chemicals and Additives. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* **2007**.
29. Heinroth, F.; Münnekhoff, R.; Panz, C.; Schmoll, R.; Behnisch, J.; Behrens, P., The Sears number as a probe for the surface chemistry of porous silicas: Precipitated, pyrogenic and ordered mesoporous silicas. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *116*, 95-100.
30. Sears, G. W., *Anal. Chem.* **1956**, *28*, 1981-1983.
31. Luechinger, M.; Prins, R.; Pirngruber, G. D., Functionalization of silica surfaces with mixtures of 3-aminopropyl and methyl groups. *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *85*, (1-2), 111-118.
32. Hair, M. L.; Hertl, W., Chlorination of silica surfaces. *The Journal of Physical Chemistry* **1973**, *77*, (17), 2070-2075.
33. Quellhorst, H. Chlorsiloxane: Hydrolytische Bildung, chromatographische Trennung und massenspektrometrische Charakterisierung. Leibniz Universität Hannover, Hannover, **1998**.
34. Binnewies, M.; Jug, K., The formation of a solid from the reaction SiCl<sub>4</sub>(g)+O<sub>2</sub>(g)-> SiO<sub>2</sub>(s)+2 Cl<sub>2</sub>(g). *European Journal of Inorganic Chemistry* **2000**, (6), 1127-1138.
35. Giesenberg, T. Synthese, Funktionalisierung und Verwendung von Chlorsiloxanpartikeln. Universität Hannover, Hannover, **2003**.
36. Hofmann, W.; Gupta, H., *Handbuch der Kautschuktechnologie*. Dr. Gupta Verlag: Essen, **2001**.
37. Tarascon, J. M.; Armand, M., Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* **2001**, *414*, (6861), 359-367.
38. Braun, W., Batterien für Elektromobilität gestern - heute - morgen. In Continental AG, Division Powertrain: Hannover, **2010**.
39. Peled, E., The Electrochemical-Behavior of Alkali and Alkaline-Earth Metals in Non-Aqueous Battery Systems - the Solid Electrolyte Interphase Model *Journal of the Electrochemical Society* **1979**, *126*, (12), 2047-2051.
40. Novák, P.; Joho, F.; Lanz, M.; Rykart, B.; Panitz, J. C.; Alliaata, D.; Kotz, R.; Haas, O., The complex electrochemistry of graphite electrodes in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2001**, *97-8*, 39-46.
41. Winter, M.; Besenhard, J. O., Wiederaufladbare Batterien. Teil 2: Akkumulatoren mit wässriger Elektrolytlösung. *Chemie in unserer Zeit* **1999**, *33*, (6), 320-332.

42. Lux, S. F. Room temperature Ionic Liquids as electrolytes for graphite negative electrodes in Lithium Ion Batteries. Diplomarbeit, Technische Universität Graz, Graz, **2008**.
43. Winter, M.; Besenhard, J. O., Wiederaufladbare Batterien. Teil 1: Akkumulatoren mit wässriger Elektrolytlösung. *Chemie in unserer Zeit* **1999**, 5, 252-266.
44. van Schalkwijk, W. A.; Scrosati, B. In *Advances in Lithium-Ion Batteries*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **2002**.
45. Steele, B. C. H. Fast ion transport in solids: solid-state batteries and devices, Proc. *NATO Adv. Study Inst.*, **1973**; 103-122.
46. Lex-Balducci, A., Lithium-Ionen Batterien – Die Rolle des Elektrolyten. Institute of Physical Chemistry, Westfälische Wilhelms-University Münster: Hannover, **2009**.
47. Besenhard, J. O.; Winter, M.; Yang, J.; Biberbacher, J., *Journal of Power Sources* **1995**, 54, 228-231.
48. Ogumi, Z.; Wang, H., Lithium-Ion Batteries. In *Science and Technologies*, Yoshio, M.; Brodd, R. J.; Kozawa, A., Eds. Springer: New York, **2009**; 49-68.
49. Ohzuku, T.; Ueda, A.; Yamamoto, N., Zero-Strain Insertion Material of  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$  for Rechargeable Lithium Cells. *Journal of the Electrochemical Society* **1995**, 142, (5), 1431-1435.
50. Snyder, M. Q.; Trebukhova, S. A.; Ravdel, B.; Wheeler, M. C.; DiCarlo, J.; Tripp, C. P.; DeSisto, W. J., Synthesis and characterization of atomic layer deposited titanium nitride thin films on lithium titanate spinel powder as a lithium-ion battery anode. *Journal of Power Sources* **2007**, 165, (1), 379-385.
51. Nazri, G.; Pistoia, G., Lithium Batteries - Science and Technology. USA : *Kluwer Academic Publisher* **2004**.
52. Besenhard, J. O.; Yang, J.; Winter, M., Will advanced lithium-alloy anodes have a chance in lithium-ion batteries? *Journal of Power Sources* **1997**, 68, (1), 87-90.
53. Besenhard, J. O.; Hess, M.; Komenda, P., Dimensionally Stable Li-Alloy Electrodes for Secondary Batteries. *Solid State Ionics* **1990**, 40, (1), 525-529.
54. Azuma, H.; Imoto, H.; Yamada, S.; Sekai, K., Advanced carbon anode materials for lithium ion cells. *Journal of Power Sources* **1999**, 81, 1-7.
55. Wakihara, M., Recent developments in lithium ion batteries. *Materials Science & Engineering R-Reports* **2001**, 33, (4), 109-134.
56. Song, X. Y.; Kinoshita, K.; Tran, T. D., Microstructural characterization of lithiated graphite. *Journal of the Electrochemical Society* **1996**, 143, (6), L120-L123.
57. Winter, M.; Besenhard, J. O.; Spahr, M. E.; Novak, P., Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Advanced Materials* **1998**, 10, (10), 725-763.
58. Vetter, J.; Novak, P.; Wagner, M. R.; Veit, C.; Moller, K. C.; Besenhard, J. O.; Winter, M.; Wohlfahrt-Mehrens, M.; Vogler, C.; Hammouche, A., Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2005**, 147, ((1-2)), 269-281.
59. Xu, K., Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chemical Reviews* **2004**, 104, (10), 4303-4417.
60. Sun, Q.; Zhang, B.; Fu, Z.-W., Lithium electrochemistry of  $\text{SiO}_2$  thin film electrode for lithium-ion batteries. *Applied Surface Science* **2008**, 254, (13), 3774-3779.
61. Kim, J.-H.; Sohn, H.-J.; Kim, H.; Jeong, G.; Choi, W., Enhanced cycle performance of  $\text{SiO-C}$  composite anode for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2007**, 170, (2), 456-459.
62. Yang, J.; Takeda, Y.; Imanishi, N.; Capiglia, C.; Xie, J. Y.; Yamamoto, O.,  $\text{SiO}_x$ -based anodes for secondary lithium batteries. *Solid State Ionics* **2002**, 152, 125-129.
63. Guo, B. K.; Shu, J.; Wang, Z. X.; Yang, H.; Shi, L. H.; Liu, Y. N.; Chen, L. Q., Electrochemical reduction of nano- $\text{SiO}_2$  in hard carbon as anode material for lithium ion batteries. *Electrochemistry Communications* **2008**, 10, (12), 1876-1878.

64. Gao, B.; Sinha, S.; Fleming, L.; Zhou, O., Alloy formation in nanostructured silicon. *Advanced Materials* **2001**, 13, (11), 816-819.
65. Pidluzhna, A. Y.; Grygorchak, I.; Nykypanchuk, M. V.; Venhryn, B. Y.; Mudry, S. I., Influence of laser treatment on thermodynamic and kinetic parameters of lithium intercalation process into nanosized SiO<sub>2</sub>. *Journal of Non-Crystallite Solids* **2008**, 354, (35-39), 4433-4436.
66. Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B., *Spektroskopische Methoden der organischen Chemie*. Thieme: Stuttgart, **2002**; 6. Auflage.
67. Malvi, B.; Sarkar, B.; Pati, D.; Mathew, R.; Ajithkumar, T.; Gupta, S., *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 1409-1416.
68. Riedel, E., *Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter: Berlin, **2002**; 5. Auflage.
69. Schwedt, G., *Analytische Chemie*. Wiley-VCH: Weinheim, **2008**; 2. Auflage.

## 10 Lebenslauf

### Persönliche Daten

Geboren 01.02.1982 in Neuwied  
Familienstand verheiratet, zwei Kinder  
Nationalität deutsch



### Ausbildung - Universität

09/2007 - heute Promotion, Leibniz Universität Hannover, Institut für Anorganische Chemie  
*Darstellung und Oberflächenmodifizierung anorganischer Partikel zum Einsatz in Elastomeren und Lithium-Ionen-Batterien*

10/2006 Nebenfachsdiplom, Betriebswirtschaftslehre

09/2004 - 07/2005 Visiting researcher, Stanford University, USA  
*Darstellung von Titan-Katalysatoren und deren Einsatz zur Co-Polymerisation von Ethylen und Styrol*

11/2001 - 08/2007 Chemiestudium, Leibniz Universität Hannover, Abschluss  
Diplom-Chemiker  
*Studien zur Totalsynthese eines makrozyklischen Abbauproduktes von Thuggacin A*

### Ausbildung - Schule

06/2001 Abitur, Johannes-Kepler Gymnasium, Garbsen

### Stipendien und Preise

2004 DAAD Stipendium für einen Forschungsaufenthalt an der Stanford University

11/2008 Honeywell Geldpreis für hervorragende Studienleistungen



### Weiterbildungen

- 01/2010                      Workshop Schutzrechte  
02/2010                      Literaturverwaltung

### Veröffentlichungen

- 2008                              Son, K.-s.; Jöge, F.; Waymouth, R. M., "Copolymerization of Styrene Ethylene at High Temperature with Titanocenes Containing a Pendant Amine Donor", *Macromolecules* **2008**, 41, (24), 9663-9668.
- 2009                              Son, K.-s.; Jöge, F.; Waymouth, R. M. In "Roles of a pendant amine donor and a nitroxyl ligand of titanocenes on ethylene-styrene copolymerization", 237th ACS National Meeting, Salt Lake City, **2009**.
- 2010                              Zwei Patentanmeldungen zu Lithium-Ionen-Batterien und Füllstoffen befinden sich in Vorbereitung

### Besondere Kenntnisse

- Sprachkenntnisse              Englisch (flüssig in Wort und Schrift)  
    Französisch (Grundkenntnisse)
- Softwarekenntnisse            Microsoft Office (Fortgeschritten)  
    ChemOffice (Fortgeschritten)

### Hobbys

- Fahrradtouren  
Schlagzeug  
Tennis  
Lesen