

**INAUGURAL – DISSERTATION**

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich – Mathematischen

Gesamtfakultät

der Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

Vorgelegt von

Dipl.-Phys. Alexander Ottmann

aus Heidelberg

Tag der mündlichen Prüfung: 08.02.2018



**Nanostrukturierte Kohlenstoff-Komposite und  
Ammoniumvanadate als Elektrodenmaterialien für  
Lithium-Ionen-Batterien**

Gutachter: Prof. Dr. Rüdiger Klingeler

Prof. Dr. Wolfram Jägermann



**Nanostrukturierte Kohlenstoff-Komposite und Ammoniumvanadate als Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien** – In der vorliegenden Arbeit werden physikalische und elektrochemische Eigenschaften von potentiellen Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien untersucht. Die elektrochemischen Untersuchungen wurden mittels zyklischer Voltammetrie und galvanostatischer Zyklisierung durchgeführt. Zur physikalischen Charakterisierung der Ausgangsmaterialien und elektrochemisch zyklierter Proben kamen Röntgendiffraktometrie, Elektronenmikroskopie und Magnetisierungsmessungen zum Einsatz. Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften einzelner mikro- bis nanoskaliger Partikel wurde ein Mikro-Hall-Magnetometer aufgebaut und getestet. Die dargestellten Ergebnisse zeigen insgesamt, dass die elektrochemischen Eigenschaften von Anodenmaterialien durch Nanoskalierung in Kompositen mit Kohlenstoffmodifikationen signifikant verbessert werden können. In diesem Kontext wurden sowohl die oxidischen Konversionsverbindungen  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnO}$  und  $\text{SnO}_2$ , die mit Lithium legierungsbildenden Elemente Ge und Sn als auch das Interkalationsmaterial  $\text{TiO}_2$  untersucht. Im Fall von gefüllten mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) können die reversiblen theoretischen Kapazitäten der Füllmaterialien erreicht und über mindestens 50 Zyklen erhalten werden. Die Ergebnisse von erstmalig untersuchten manganoxidisch gefüllten CNTs ( $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{CNT}$ ) bestätigen insbesondere den Konversionsmechanismus im Inneren der CNTs. Auch hierarchisch strukturierte Kompositmaterialien von Kohlenstoffhohlkugeln mit  $\text{MnO}_2$ - beziehungsweise  $\text{SnO}_2$ -Nanopartikeln weisen durch die Beiträge der oxidischen Aktivmaterialien erhöhte spezifische Kapazitäten mit guter Zyklenstabilität auf. Untersuchungen am Kathodenmaterial  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  zeigen, dass die reversible Ein- und Auslagerung von über zwei  $\text{Li}^+$ -Ionen pro Formeleinheit über einen mehrstufigen diffusionskontrollierten Interkalationsmechanismus abläuft.

**Nanostructured carbon composites and ammonium vanadates as electrode materials for lithium-ion batteries** – In this thesis, physical and electrochemical properties of potential electrode materials for lithium-ion batteries are studied. The electrochemical studies were carried out by means of cyclic voltammetry and galvanostatic cycling. X-ray diffraction, electron microscopy, and magnetisation measurements were performed in order to characterise the physical properties of pristine as well as electrochemically cycled materials. A micro-Hall magnetometer, which enables studying the magnetic properties of individual micro- to nanoscaled particles, was set up and tested. In total, the presented results show, that the electrochemical properties of anode materials can be improved significantly by realising nanoscaled carbon composites. In this context, both the oxide conversion compounds  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnO}$ , and  $\text{SnO}_2$ , the lithium alloy-forming elements Ge and Sn, and the intercalation material  $\text{TiO}_2$  were studied. In the case of filled multi-walled carbon nanotubes (CNT), the reversible theoretical capacities of the filling materials can be fully accessed for at least 50 cycles. In particular, the results on manganese oxide filled CNT ( $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{CNT}$ ), which were studied for the first time, confirm the conversion mechanism inside the CNT. Hierarchically structured composite materials of hollow carbon spheres with  $\text{MnO}_2$  and  $\text{SnO}_2$  nanoparticles, respectively, exhibit improved specific capacities due to the contributions of the oxide active materials, too, and good cycling stability. Studies on the cathode material  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  show, that the reversible incorporation and extraction of more than two  $\text{Li}^+$ -ions per formula unit follow a diffusion controlled intercalation mechanism.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Theoretische und experimentelle Grundlagen</b>	<b>5</b>
1.1 Physikalische Charakterisierung	5
1.1.1 Strukturaufklärung	5
1.1.2 Magnetisierungsmessungen	8
1.1.3 Weitere Methoden	11
1.2 Elektrochemie	13
1.2.1 Theoretische Grundlagen	13
1.2.2 Messmethoden	16
1.2.3 Experimenteller Aufbau	18
1.2.4 Experimentelle Details	22
1.3 Lithium-Ionen-Batterien	25
1.3.1 Allgemeiner Aufbau	25
1.3.2 Kathodenmaterialien	26
1.3.3 Anodenmaterialien	27
1.4 Mikro-Hall-Magnetometer	33
1.4.1 Theoretische Grundlagen	33
1.4.2 Experimenteller Aufbau	35
1.4.3 Testmessungen	38
1.4.4 Zusammenfassung und Diskussion	42
<b>2 Kompositmaterialien mit Kohlenstoffnanoröhren</b>	<b>45</b>
2.1 Manganoxidisch gefüllte CNT	45
2.1.1 Physikalische Charakterisierung	45
2.1.2 Elektrochemische Untersuchungen an $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{CNT}$	49
2.1.3 Zusammenfassung und Diskussion	57
2.2 CNT-Komposite mit Eisenoxid und Cobaltferrit	61
2.2.1 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CNT}$	61
2.2.2 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CNT}$	68
2.2.3 Zusammenfassung und Diskussion	74
2.3 Metallisch gefüllte CNT	77
2.3.1 Physikalische Charakterisierung	77
2.3.2 Elektrochemische Untersuchungen	78
2.3.3 Zusammenfassung und Diskussion	83
<b>3 Kohlenstoffhohlkugeln und deren Kompositmaterialien</b>	<b>87</b>
3.1 Physikalische Charakterisierung	87
3.2 Elektrochemische Untersuchungen	91
3.3 Zusammenfassung und Diskussion	98

<b>4</b>	<b>Kompositmaterialien mit amorphem Kohlenstoff</b>	<b>101</b>
4.1	TiO <sub>2</sub> /C-Komposite . . . . .	101
4.1.1	Physikalische Charakterisierung . . . . .	102
4.1.2	Elektrochemische Untersuchungen . . . . .	105
4.2	ZnO/C-Komposite . . . . .	110
4.2.1	Physikalische Charakterisierung . . . . .	110
4.2.2	Elektrochemische Untersuchungen . . . . .	111
4.3	Zusammenfassung . . . . .	116
<b>5</b>	<b>Ammoniumvanadate</b>	<b>117</b>
5.1	NH <sub>4</sub> V <sub>3</sub> O <sub>8</sub> . . . . .	117
5.1.1	NH <sub>4</sub> V <sub>3</sub> O <sub>8</sub> aus konventioneller Hydrothermalsynthese . . . . .	118
5.1.2	NH <sub>4</sub> V <sub>3</sub> O <sub>8</sub> aus mikrowellenunterstützter Hydrothermalsynthese . . . . .	129
5.2	NH <sub>4</sub> V <sub>3</sub> O <sub>7</sub> . . . . .	135
5.2.1	Physikalische Charakterisierung . . . . .	135
5.2.2	Elektrochemische Untersuchungen . . . . .	143
5.3	Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	145
	<b>Gesamtzusammenfassung</b>	<b>147</b>
	<b>Anhang</b>	<b>153</b>
	<b>Publikationsliste</b>	<b>161</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>163</b>

# Einleitung

Die Batterie<sup>1</sup> ist als portable Energiequelle, beispielsweise für elektronische Endgeräte, eine unverzichtbare Technologie der modernen Gesellschaft. Ihre Geschichte begann Ende des 18. Jahrhunderts mit Experimenten von Luigi Galvani und von Alessandro Volta, der die erste funktionierende Batterie basierend auf Zink- und Kupferelektroden konstruierte. Bereits in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts wurden mehrere Batteriekonzepte entwickelt, die heute noch von Bedeutung sind. Dazu zählen die Blei-Säure-Batterie, das Leclanché-Element sowie die Nickel-Cadmium-Batterie. Rasante technologische Fortschritte, zum Beispiel in der Raumfahrt oder bei portabler Elektronik, nach den Weltkriegen im 20. Jahrhundert verlangten gleichfalls nach einem Entwicklungssprung bezüglich der Energiedichte von Batteriesystemen [249]. Lithium bietet sich als Elektrodenmaterial zum Erreichen hoher Energiedichten an, weil es von allen Elementen das stärkste Reduktionsmittel ist, also selbst leicht oxidiert wird. Dies führt einerseits zu einer hohen erzielbaren Batteriespannung, andererseits bringt die hohe Reaktivität Einschränkungen mit sich. Für Lithium-Batterien mussten deshalb unter anderem wasserbasierte Elektrolyte durch in organischen Verbindungen gelöste Lithiumsalze ersetzt werden. Geeignete Materialien für die Gegenelektrode wurden in Form von schichtartigen Kristallstrukturen gefunden, die Li<sup>+</sup>-Ionen, ohne diese kovalent zu binden, aufnehmen und somit wieder abgeben können [192, 328]. Dieser idealerweise vollständig reversible und durch Diffusion getriebene Prozess wird Interkalation genannt. Der Durchbruch zu einer sicheren, wiederaufladbaren Batterie gelang erst, indem Lithium ebenso durch ein Interkalationsmaterial ersetzt wurde. Mit koksartigem Kohlenstoff als Lithium-Ersatz und Lithiumcobaltoxid LiCoO<sub>2</sub> brachte Sony 1991 erstmals eine sogenannte Lithium-Ionen-Batterie auf den Markt [198]. Deren Energiedichte ist vorhergehenden Konzepten wie der Nickel-Cadmium-Batterie um das Doppelte überlegen, was die Verkleinerung von portablen Elektrogeräten, wie zum Beispiel Mobiltelefonen, mit ermöglichte [356].

In der heutigen Zeit gibt es neue Herausforderungen, die durch die Weiterentwicklung der immer noch führenden Lithium-Ionen-Technologie angegangen werden können. Eine solche Herausforderung ist die Energiewende, die hauptsächlich aufgrund der folgenden beiden Aspekte vorangetrieben wird: zum einen sind fossile Energiequellen endliche Rohstoffe; zum anderen existiert ein gesellschaftliches Bestreben deren Nutzung einzuschränken, um durch die Reduktion von Treibhausgasemissionen das Weltklima zu schützen

---

<sup>1</sup> Der Begriff Batterie wird sowohl für primäre als auch für sekundäre, das heißt wiederaufladbare, elektrochemische Energiespeicher verwendet.

[295]. In Deutschland kommt der Atomausstieg, das heißt der angestrebte Rückzug aus der Stromerzeugung durch Kernenergie, hinzu [37]. Mit Sonnen- und Windenergie sind alternative Energiequellen vorhanden, deren Verfügbarkeit abhängig von Tageszeit und Standort allerdings stark variiert. Deswegen sind sowohl große stationäre als auch leistungsfähige mobile Zwischenspeicher notwendig. Um insbesondere die Anforderungen letzterer, beispielsweise für Elektrofahrzeuge, zu erfüllen, müssen die Energie- und Leistungsdichten von Lithium-Ionen-Batterien bei gleichzeitiger Gewährleistung von Sicherheit sowie Langlebigkeit weiter verbessert werden.

Bei der technologischen Weiterentwicklung spielt die Materialwissenschaft mit der Optimierung vorhandener sowie der Erforschung neuartiger Materialien eine zentrale Rolle. Insbesondere die physikalischen Zusammenhänge zwischen Materialstruktur und anwendungsrelevanten Eigenschaften können mit wissenschaftlichen Methoden an Modellsystemen untersucht werden. Für Lithium-Ionen-Batterien sind die Diffusion von  $\text{Li}^+$ -Ionen und die Leitung von Elektronen entscheidende physikalische Prozesse, welche zum Beispiel an einkristallinen Materialien untersucht werden [3].

Die hauptsächlich erforschten Bestandteile einer Batterie sind der Elektrolyt und die beiden Elektrodenmaterialien, die nach den elektrochemischen Reaktionen während des Entladevorgangs als Anode (Oxidation) und Kathode (Reduktion) bezeichnet werden. Eine optimierte Ausführung des Sony-Konzepts mit Graphit als Anodenmaterial und den substituierten Cobaltoxiden  $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$  oder  $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$  als Kathodenmaterial ist weiterhin die am häufigsten eingesetzte Lithium-Ionen-Batterie. Ein gutes Beispiel für den Erfolg wissenschaftlicher Anstrengungen bis hin zum kommerziellen Einsatz ist das Kathodenmaterial Lithiumeisenphosphat.  $\text{LiFePO}_4$  wurde 1997 in der Arbeitsgruppe des Batteriepioniers J. B. Goodenough als Interkalationsmaterial identifiziert [217], welches jedoch sowohl eine schlechte  $\text{Li}^+$ -Diffusivität als auch eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweist [306]. Diese Problematik wurde mit der Kombination zweier Lösungsansätze überwunden [359]: Zum einen führt Nanoskalierung, das bedeutet hier die Verkleinerung der Partikeldimensionen von Pulvermaterialien in die Größenordnung von 50 nm, zu kürzeren intrinsischen Transportwegen beider Ladungsträger sowie zu einem veränderten, schnelleren Interkalationsmechanismus [99, 303]. Zum anderen bindet eine Kohlenstoffbeschichtung der Partikel diese in ein elektrisch leitfähiges Netzwerk ein, das als Elektrode eingesetzt werden kann [121, 313].

Beide Ansätze werden oftmals benötigt, um neue Anodenmaterialien, die auf anderen Lithiumspeichermechanismen als der Interkalation beruhen, in Richtung Anwendungsreife zu entwickeln. Die alternativen Speichermechanismen sind die Konversionsreaktion und die Legierungsbildung. Die Konversion wurde erstmalig anhand von Cobaltoxid  $\text{CoO}$  beschrieben [228] und beinhaltet die vollständige Reduktion von Übergangsmetallen, die ursprünglich in Chalkogen-Verbindungen, zumeist Oxiden, vorliegen, zur metallischen

---

Form. Diese findet unter Reaktionsbeteiligung der  $\text{Li}^+$ -Ionen mit Bildung einer separaten Lithiumverbindung, wie Lithiumoxid  $\text{Li}_2\text{O}$  im Fall oxidischer Ausgangsverbindungen, statt. Elemente, die bei der  $\text{Li}^+$ -Einlagerung Legierungen der Form  $\text{Li}_x\text{M}_y$  bilden, sind mit Silizium [106], Germanium [107] und Zinn [330] unter anderem in der vierten Hauptgruppe des Periodensystems zu finden [374]. Der große Vorteil beider alternativer Speichermechanismen ist, dass im Gegensatz zu den meisten Interkalationsmaterialien mehrere  $\text{Li}^+$ -Ionen pro Formeleinheit eingelagert und somit deutlich größere Energiedichten erreicht werden können. Dies ist allerdings mit gravierenden strukturellen Veränderungen, insbesondere des Volumens, verbunden [22, 39]. Die daraus resultierende mechanische Beanspruchung kann zur Pulverisierung des Elektrodenmaterials führen [312]. Bei Konversionsmaterialien kommt die Phasenseparation des reduzierten Übergangsmetalls von der dabei gebildeten Lithiumverbindung hinzu. Pulverisierung und Phasenseparation haben zur Folge, dass Teile des Elektrodenmaterials nicht mehr leitfähig eingebunden sind, sodass diese elektrochemisch inaktiv werden. Übergangsmetalloxide haben zusätzlich häufig eine schlechte elektrische Leitfähigkeit [152], die die elektrochemischen Prozesse einschränkt.

Eine vielversprechende Kombination der beiden oben genannten Lösungsansätze ist die Einbettung von Konversions- und Legierungsmaterialien in nanostrukturierten Kompositen im Verbund mit unterschiedlichen Kohlenstoffmodifikationen [134]. Einerseits nehmen nanoskalige Partikel weniger Schaden von einer starken Volumenänderung, weil die absoluten Effekte geringer sind und eine größere spezifische Oberfläche zum Abbau der mechanischen Beanspruchung zur Verfügung steht. Andererseits kann ein geeignetes leitfähiges Kohlenstoffnetzwerk die negativen Effekte auffangen, indem es die mechanische Beanspruchung ableitet und bei Schäden am Material die elektrische Kontaktierung aller Partikel weiterhin gewährleistet. Als geeigneter Kohlenstoffbestandteil in den Kompositen kommen von einfachem Leitruß bis zu Kohlenstoffnanoröhren (CNTs<sup>2</sup>) viele Modifikationen in Betracht.

In der vorliegenden Arbeit werden Kohlenstoff-Komposite mit CNTs, Kohlenstoffhohlkugeln oder amorphem Kohlenstoff auf der Basis unterschiedlicher oxidischer sowie legierungsbildender Anodenmaterialien untersucht. Außerdem werden Ammoniumvanadate, die als interkalationsfähiges Kathodenmaterial Potential zeigen, charakterisiert. Der Fokus der Untersuchungen liegt auf der elektrochemischen Charakterisierung der Materialien mit Hilfe der Messmethoden der zyklischen Voltammetrie und der galvanostatischen Zyklisierung, insbesondere im Hinblick auf Verbesserungen im Zusammenhang mit der Kohlenstoffeinbettung. Ergänzend kommen physikalische Charakterisierungsmethoden wie Röntgendiffraktometrie, Elektronenmikroskopie und Magnetisierungsmessungen zum Einsatz, um den Ausgangszustand der untersuchten Materialien zu beschreiben.

---

<sup>2</sup> Abkürzung des englischen Begriffes *carbon nanotubes*.

Im Vergleich mit entsprechenden Untersuchungen an zyklisierten Materialien im Rahmen dieser Arbeit beziehungsweise in der veröffentlichten Literatur können Rückschlüsse auf die Beziehungen zwischen Struktur und elektrochemischen Eigenschaften gezogen werden.

Die Arbeit gliedert sich folgendermaßen: In Kapitel 1 werden die theoretischen und experimentellen Grundlagen beschrieben, beginnend mit den physikalischen Charakterisierungsmethoden. Es folgt in Abschnitt 1.2 eine Einführung in die elektrochemischen Konzepte, die zum Verständnis der Ergebnisse von zyklischer Voltammetrie und galvanostatischer Zyklisierung relevant sind, sowie die Beschreibung deren experimenteller Umsetzung. In Abschnitt 1.4 werden der Aufbau eines Mikro-Hall-Magnetometers mit einem kommerziellen Hall-Sensor vorgestellt und damit durchgeführte Messungen diskutiert. In den darauffolgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen dargestellt, die jeweils in zwei Abschnitte zu den physikalischen beziehungsweise elektrochemischen Eigenschaften der untersuchten Elektrodenmaterialien gegliedert sind. Kapitel 2 beschäftigt sich mit Kompositmaterialien auf der Grundlage von mehrwandigen CNTs. Hierzu zählen mit dem Konversionsmaterial Manganoxid  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  gefüllte CNTs in Abschnitt 2.1, anhand derer die Vorteile von CNT-Kompositen aufgezeigt werden. Es folgen in Abschnitt 2.2 die Komposite mit den Konversionsmaterialien Eisenoxid  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und Cobaltferrit  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sowie in Abschnitt 2.3 diejenigen mit den legierungsbildenden Füllmaterialien Ge, Sn und  $\text{CoSn}_2$ . In Kapitel 3 wird die Lithiumspeicherfähigkeit von Kohlenstoffhohlkugeln untersucht und mit derjenigen von darauf basierenden Kompositmaterialien mit Nanopartikeln von Manganoxid  $\text{MnO}_2$  beziehungsweise Zinnoxid  $\text{SnO}_2$  verglichen. Kapitel 4 beinhaltet die Untersuchungen an Kohlenstoff-Kompositen des Interkalationsmaterials Titandioxid  $\text{TiO}_2$  sowie des Konversions- und Legierungsmaterials Zinkoxid  $\text{ZnO}$ . In Kapitel 5 werden die Ergebnisse zu den Ammoniumvanadaten  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  und  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$  beschrieben, wobei in Abschnitt 5.1 unter anderem der Lithiumspeichermechanismus mittels zyklischer Voltammetrie und *ex situ* Röntgendiffraktometrie an  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  näher untersucht wird. In Abschnitt 5.2 steht die Identifikation der Struktur von  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$  anhand von Beugungsexperimenten und Magnetisierungsmessungen im Vordergrund. Zum Abschluss werden die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst.

# 1 Theoretische und experimentelle Grundlagen

## 1.1 Physikalische Charakterisierung

Die physikalischen Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Materialien wurden mit Hilfe der Methoden Röntgendiffraktometrie (Kap. 1.1.1), Elektronenmikroskopie (Kap. 1.1.1) und Magnetisierungsmessungen (Kap. 1.1.2) charakterisiert, deren theoretische Grundlagen sowie experimentelle Umsetzung im Folgenden beschrieben wird. Anschließend werden ergänzende Methoden, die von Kollaborationspartnern angewandt wurden, aufgelistet (Kap. 1.1.3).

### 1.1.1 Strukturaufklärung

#### Kristallstruktur

Der periodische Aufbau eines Kristalls kann durch ein dreidimensionales Punktgitter, dessen Gitterpunkte jeweils von den Atomen der sog. Basis besetzt sind, beschrieben werden. Abhängig von der Symmetrie der Anordnung der Gitterpunkte gibt es insgesamt 14 unterschiedliche Gittertypen, die sog. Bravais-Gitter, die sich 7 Kristallsystemen, wie dem kubischen oder hexagonalen, zuordnen lassen. Durch Berücksichtigung möglicher Basensymmetrien ergeben sich 230 Raumgruppen, die ein charakteristisches Merkmal von kristallinen Materialien sind.

Die Struktur kristalliner Materialien kann durch elastische Beugungsexperimente untersucht werden, die darauf beruhen, dass die vom untersuchten Medium gestreute Intensität proportional zum Betragsquadrat der Fouriertransformierten der Streudichteverteilung ist. Ist die Streudichteverteilung durch ein Punktgitter gegeben, ergibt sich die Streubedingung  $\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{G}$ . Dies bedeutet, dass Beugungsreflexe winkelabhängig nur dann auftreten, wenn ein- ( $\vec{k}_0$ ) und ausfallender ( $\vec{k}$ ) Wellenvektor zusammen einem reziproken Gittervektor  $\vec{G}$  der untersuchten Struktur entsprechen. Daraus leitet sich auch die Bragg-Bedingung (Gl. 1.1) der Beugung von Strahlung mit Wellenlänge  $\lambda$  im Winkel  $\theta$  an der Netzebenenschar [hkl] mit Netzebenenabstand  $d_{hkl}$  ab:

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n\lambda \quad \text{mit Beugungsordnung } n. \quad (1.1)$$

Mit Röntgenstrahlung, deren Wellenlänge in der Größenordnung typischer Atomabstände (Å) liegt, lässt sich durch Beugung an den Elektronenhüllen der Atome die Kristallstruktur aufklären. Neutronen hingegen wechselwirken mit Atomkernen und magnetischen Momenten und geben dadurch Aufschluss über sowohl die kristalline als auch die magnetische Struktur.

### Diffraktometrie

Die Struktur der untersuchten Elektrodenmaterialien wurde mit Hilfe von Pulver-Röntgendiffraktometrie (XRD<sup>1</sup>) untersucht. Die zugehörigen Messungen wurden größtenteils von Ilse Glass sowie Elisa Thauer an Diffraktometern des Instituts für Geowissenschaften der Universität Heidelberg durchgeführt. Bei den eingesetzten Diffraktometern handelt es sich um das Siemens D500 und das Bruker D8 ADVANCE Eco, die beide in Bragg-Brentano-Geometrie mit Kupfer- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda(K_{\alpha 1}) = 0,15406 \text{ nm}$ ,  $\lambda(K_{\alpha 2}) = 0,15444 \text{ nm}$ ) betrieben werden. Die Winkelschrittweite beträgt jeweils  $2\theta = 0,02^\circ$ , wobei das D500 tatsächlich in Schritten misst, während das D8 den Winkel kontinuierlich ändert und die pro Schrittweite integrierte Intensität aufzeichnet.

Pulverproben wurden mit Isopropanol dispergiert, um eine gleichmäßige Verteilung auf dem Probenträger zu erhalten, der beim neueren Gerät von Bruker auf einem Silizium-Wafer zur Minimierung der diffusen Rückstreuung aufbaut. Um *ex situ* Messungen an zyklisierten Elektroden durchführen zu können, wurde ein luftdicht verschließbarer Probenträger von Bruker verwendet. Elektroden wurden inklusive Kupfer- bzw. Aluminium-Stromabnehmer untersucht, deren Hintergrundsignal zusammen mit demjenigen des Probenträgers in [282] charakterisiert ist.

XRD-Messungen wurden außerdem von Kooperationspartnern durchgeführt am:

- Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung (Dresden) an einem STADI P Diffraktometer der Firma STOE mit Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung und einem X'Pert PRO Diffraktometer der Firma PANalytical mit Co- $K_\alpha$ -Strahlung (Kap. 2.2.2).
- Indian Institute of Science Education and Research Pune (Indien) in der Arbeitsgruppe von Ashna Bajpai an einem D8 ADVANCE Diffraktometer der Firma Bruker mit Cu- $K_\alpha$ -Strahlung.
- Institut für Chemie- und Umwelttechnik der Westpommerschen Technischen Universität (Stettin, Polen) in der Arbeitsgruppe von Ewa Mijowska an einem Diffraktometer der Firma Philips mit Cu- $K_\alpha$ -Strahlung.

---

<sup>1</sup> Abkürzung des englischen Begriffes *X-ray diffraction*.

- Institut für Festkörperchemie der Russischen Akademie der Wissenschaften (Jekaterinburg, Russland) in der Arbeitsgruppe von Galina Zakharova an einem XRD-7000 Diffraktometer der Firma Shimadzu mit Cu- $K_{\alpha}$ -Strahlung.

An einem der untersuchten Materialien, dem Ammoniumvanadat  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$ , wurden von V. I. Voronin Neutronenbeugungsmessungen am Diffraktometer D7a des Neutronenreaktors IVV-2M in Zarechny, Russland mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 0,1532$  nm durchgeführt (vgl. Kap. 5.2). Die zugehörige XRD-Messung stammt von einem STADI P Diffraktometer der Firma STOE mit Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung.

Die aufgenommenen Diffraktogramme wurden anhand auftretender Bragg-Reflexe zur Identifizierung kristalliner Phasen benutzt. Dazu wurde die Gesamtheit an Positionen beobachteter Bragg-Reflexe mit Referenzeinträgen der kristallographischen Datenbanken von ICSD [159], ICDD [128] und COD [62] verglichen. Nach Zuordnung der kristallinen Phasen inklusive Raumgruppe wurden die zugehörigen Gitterparameter durch sog. LeBail-Fits mit Hilfe der Software *FullProf* [239] bestimmt. Die LeBail-Methode beruht auf der Verfeinerung der Gitterparameter anhand der Bragg-Reflexpositionen im Verlauf der Anpassung eines simulierten zum gemessenen Diffraktogramm. Im Gegensatz zur Rietveld-Methode, die ein vollständiges Strukturmodell beinhaltet, sind Raumgruppe und Gitterkonstanten bei der LeBail-Methode die einzig strukturbezogenen Parameter neben der Berücksichtigung experimenteller Einflüsse.

Die endliche Ausdehnung der Kristallite von Pulverproben kann zu einer Verbreiterung der Beugungsreflexe führen, die über die vom experimentellen Aufbau verursachte Reflexbreite deutlich hinausgeht. Der Beitrag zur Halbwertsbreite  $\Delta$  der Reflexe durch die Kristallitgröße  $L$  kann mittels der Scherrer-Gleichung (Gl. 1.2) abgeschätzt werden, falls diese kleiner als 150 – 200 nm ist [264]:

$$\Delta(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} \quad \text{mit } K \approx 0,9 \text{ (Kristallitform-abhängig)}. \quad (1.2)$$

### Elektronenmikroskopie

Die Wechselwirkung von Materie mit einem gerichteten Elektronenstrahl kann durch die Detektion resultierender Signale vielfältig eingesetzt werden. Die Morphologie einer Probe kann mit Hilfe transmittierter und rückgestreuter Elektronen oder von Sekundär-Elektronen abgebildet werden. Weiterhin liefert die Analyse von Elektronenbeugungsmustern oder von Spektren emittierter Röntgenstrahlung Informationen über die Struktur bzw. chemische Zusammensetzung einzelner Partikel. Der zugrundeliegende Aufbau für solche Experimente ist das Rasterelektronenmikroskop (REM), in dem unter Vakuum mittels thermischer Feldemission freie Elektronen erzeugt werden, die durch Hochspannung beschleunigt mit einer elektromagnetischen Optik als rasternder Strahl gesteuert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Aufnahmen an einem REM der Firma Zeiss (Typ

LEO 1530) am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg durchgeführt. Damit wurden Morphologie und Größe von Partikeln der pulverförmigen Elektrodenmaterialien untersucht. Das LEO-REM ist mit zwei Sekundärelektronendetektoren, zentral in und verkippt zur Elektronenstrahlachse, ausgestattet. Üblicherweise wurde eine Beschleunigungsspannung von 9 kV angelegt, was zu einer maximalen Auflösung von Strukturen im Bereich von 5 – 10 nm führte. Die Menge einer Pinzettenspitze des zu untersuchenden Pulvermaterials wurde auf Kohlenstofftape verteilt auf einem Probenträger fixiert. Anschließend wurde die Probe an einem Sputtergerät der Firma Blazers (Typ Union SCD 004) mit einem Strom von 25 mA für die Zeitdauer von 25 s mit Gold beschichtet, was in einer Schichtdicke von ca. 10 nm resultierte. Dies ist notwendig, um die Aufladung von elektrisch schlecht leitenden Materialien zu vermeiden.

REM-Aufnahmen, die am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung (Dresden) in der Arbeitsgruppe von Silke Hampel durchgeführt wurden, stammen von einem Nova NanoSEM 200 der Firma FEI.

Untersuchungen an einem Rastertransmissionselektronenmikroskop (TEM) mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV für hochauflösende Aufnahmen (HRTEM<sup>2</sup>) und Elektronenbeugungsmuster (SAED<sup>3</sup>) wurden durchgeführt am:

- Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung (Dresden) von Marcel Haft an einem JEM-2100 der Firma JEOL.
- Indian Institute of Science Education and Research Pune (Indien) in der Arbeitsgruppe von Ashna Bajpai an einem Tecnai der Firma FEI.
- Institut für Chemie- und Umwelttechnik der Westpommerschen Technischen Universität (Stettin, Polen) in der Arbeitsgruppe von Ewa Mijowska an einem Tecnai F30 der Firma FEI.
- State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing der Wuhan Universität (China) in der Arbeitsgruppe von Quanyao Zhu an einem JEM-2100 der Firma JEOL.

### 1.1.2 Magnetisierungsmessungen

#### Magnetische Eigenschaften

Die folgenden Ausführungen zu den theoretischen Grundlagen des Magnetismus von Festkörpern mit lokalisierten magnetischen Momenten  $\vec{\mu}$  sind an das Buch „Magnetism in Condensed Matter“ [27] angelehnt. Die magnetischen Eigenschaften eines Festkörpers lassen sich mittels Messung der Magnetisierung bzw. der magnetischen Suszeptibilität

---

<sup>2</sup> Abkürzung des englischen Begriffes *high resolution transmission electron microscopy*.

<sup>3</sup> Abkürzung des englischen Begriffes *single area electron diffraction*.

untersuchen. Die Magnetisierung  $\vec{M}$  ist als magnetisches Moment pro Volumen definiert, deren Abhängigkeit von einem externen Magnetfeld  $\vec{H}$  durch die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  gegeben ist. In einem sog. linearen Material besteht die Beziehung  $\vec{M} = \chi \vec{H}$ .

Folgende Beiträge zur magnetischen Suszeptibilität sind in den untersuchten lokalisierten elektronischen Spin-Systemen von Relevanz:

**Diamagnetismus** ist mit  $-1 \leq \chi_d < 0$  verbunden und tritt in der Regel als kleiner, annähernd temperaturunabhängiger Effekt ( $|\chi_d| \ll 1$ ) der Abschirmung von externen Magnetfeldern in Materie auf.

**Paramagnetismus** ist mit Atomen verknüpft, die ungepaarte Elektronen aufweisen, was zu magnetischen Momenten führt, die sich im externen Magnetfeld ausrichten, woraus  $\chi_p > 0$  resultiert. Mit Hilfe der Brillouin-Funktion  $\mathcal{B}_J$  kann die Temperatur- und Feldabhängigkeit der daraus folgenden Magnetisierung beschrieben werden:

$$M = n g \mu_B J \cdot \mathcal{B}_J \left( \frac{g \mu_B J}{k_B T} H \right) \quad (1.3)$$

mit der Dichte der Momente  $n$ , dem  $g$ -Faktor  $g$ , dem Bohrschen Magneton  $\mu_B$ , der Boltzmann-Konstante  $k_B$  und der Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl  $J$ .

Die Brillouin-Funktion folgt einem asymptotischem Verhalten, sodass ein paramagnetisches Material bei ausreichend großen externen Magnetfeldern die Sättigungsmagnetisierung  $M_S = n g \mu_B J$  zeigt.

Außerdem lässt sich aus der Brillouin-Funktion für hohe Temperaturen  $k_B T \gg g \mu_B H$  das Curie-Gesetz (Gl. 1.4) ableiten:

$$\chi_C = \frac{N_A \mu_{\text{eff}}^2}{3 k_B T} \equiv \frac{C}{T} \quad (1.4)$$

mit der Curie-Konstante  $C$ , der Avogadro-Konstante  $N_A$ , dem Landé-Faktor  $g_J$  und dem effektiven magnetischen Moment  $\mu_{\text{eff}} = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}$ .

**Anti-/Ferromagnetismus** ist durch einen langreichweitig magnetisch geordneten Grundzustand gekennzeichnet, für den die magnetischen Austauschwechselwirkungen maßgeblich relevant sind. Falls nur die Wechselwirkung von benachbarten lokalisierten Spins  $\vec{S}_i$  von Bedeutung ist, ergibt sich im Heisenberg-Modell mit dem Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{WW}} = -\mathcal{J} \sum_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$  eine Austauschkonstante  $\mathcal{J}$ , welche die magnetischen Austauschwechselwirkungen quantifiziert. Im Fall von  $\mathcal{J} < 0$  wird antiferromagnetische Ordnung, d. h. antiparallele Ausrichtung, benachbarter Spins bevorzugt und bei  $\mathcal{J} > 0$  ferromagnetische Ordnung, d. h. parallele Ausrichtung. Der temperaturabhängige Übergang vom ungeordneten in den geordneten Zustand im Nullfeld ist in der Regel durch einen Phasenübergang zweiter Ordnung bei der sog. Curie-Temperatur  $T_C$  (Ferromagnetismus) bzw. Néel-Temperatur  $T_N$  (Antiferromagnetismus) gekennzeichnet. Die Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität anti-/ferromagnetischer Materialien deutlich

oberhalb der Ordnungstemperatur kann in der Molekularfeldnäherung durch das Curie-Weiss-Gesetz (Gl. 1.5) beschrieben werden:

$$\chi_{\text{CW}} = \frac{C}{T - \Theta} \quad (1.5)$$

mit der Weiss-Temperatur  $\Theta$ , die bei vollständiger Gültigkeit der Molekularfeldnäherung  $T_C$  bzw.  $-T_N$  entspricht.

In einem der in dieser Arbeit untersuchten Systeme,  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$  (vgl. Kap. 5.2), führen die magnetischen Wechselwirkungen zu antiferromagnetisch gekoppelten Spinpaaren, sog. Dimeren, die nur schwach untereinander wechselwirken. Deren Suszeptibilität kann im Modell nicht-wechselwirkender, d. h. freier Dimere, mit der Bleany-Bowers-Gleichung (Gl. 1.6) beschrieben werden [44]:

$$\chi_{\text{D}} = \frac{g^2 \mu_B^2 N_A N_{\text{D}}}{k_{\text{B}} T (3 + \exp(\frac{\mathcal{J}_{\text{D}}}{k_{\text{B}} T}))} \quad (1.6)$$

mit der Anzahl an Dimeren pro Formeleinheit  $N_{\text{D}}$  und der Intradimer-Austauschkonstante  $\mathcal{J}_{\text{D}}$ .

### Experimentelle Details

Messungen der Magnetisierung bzw. daraus abgeleitet der statischen magnetischen Suszeptibilität  $\chi = M/H$  wurden an einem MPMS-XL5 Magnetometer der Firma Quantum Design durchgeführt. Dieses baut auf einem Kryostatensystem mit flüssigem Helium und einer supraleitenden Magnetspule auf (vgl. Kap. 1.4.2), womit im Temperaturbereich von 2 – 400 K mit einer maximalen Magnetfeldstärke von 50 kOe gemessen werden kann. Das Messprinzip beruht auf der Änderung des magnetischen Flusses in einer Signalaufnahmespule, während die Probe entlang deren, mit der Magnetfeldspule gemeinen Längsachse, schrittweise hindurch bewegt wird. Der induzierte Strom wird von einem *Superconducting Quantum Interference Device* (SQUID), das sehr sensitiv auf magnetische Flussänderungen ist, detektiert, weshalb die Messmethode auch SQUID-Magnetometrie genannt wird.

Die untersuchten pulverförmigen Materialien wurden in der Menge der Größenordnung von 10 mg in einer Polycarbonat-Kapsel eingeschlossen, welche mit einem 6 – 8 mm breiten Papierstreifen in einem dafür vorgesehenen Strohalm ( $\varnothing = 5,5$  mm) fixiert wurde. Der Strohalm inklusive Probe wird am unteren Ende eines Metallstabes angebracht, welcher am oberen Ende mit einem Schrittmotor bewegt wird. Während Strohalm und Papierstreifen aufgrund ihrer homogenen Zusammensetzung und Form im Idealfall kein Signal erzeugen sollten, trägt die Kapsel zur diamagnetischen Suszeptibilität bei. Diese wurde anhand von Leermessungen in früheren Arbeiten zu  $-1,8(3)$  erg  $\text{G}^{-2}$  bestimmt [147, 214, 282]. Zudem kann das Leersignal des Probenträgers auch geringe paramagnetische Curie-Beiträge aufweisen. Bei der Auswertung der Messdaten wurde der Probenträger

mit einem temperaturunabhängigen, linear-feldabhängigen Beitrag  $\chi_0$  berücksichtigt.

Sowohl die Variation der Temperatur als auch des externen Magnetfeldes erfolgte schrittweise während der Messungen, gesteuert von automatisierten Messesequenzen mit Hilfe der Software *MPMS MultiVu Application*. Nach dem Einbau der Probe in das Magnetometer wurde das System normalerweise erst auf 2 K abgekühlt, was entweder ohne (zfc<sup>4</sup>) oder mit (fc<sup>5</sup>) eingeschaltetem externen Magnetfeld ablief.

### 1.1.3 Weitere Methoden

**Thermische Analysen** unter verschiedenen Atmosphären dienen dazu, die Zusammensetzung und Stabilität der Elektrodenmaterialien zu untersuchen. Im Rahmen dieser Arbeit werden vor allem thermogravimetrische Analysen (TGA) unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre verwendet, um den verbrennlichen organischen Massenanteil von Kompositmaterialien zu bestimmen. Weiterhin können Phasenübergänge wie Schmelzvorgänge oder Zersetzungsprozesse anhand von Differenzthermoanalyse (DTA) bzw. Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC<sup>6</sup>) nachvollzogen werden. Die Messungen wurden durchgeführt am:

- Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung (Dresden) in der Arbeitsgruppe von Silke Hampel an einem SDT Q600 der Firma TA Instruments.
- Institut für Chemie- und Umwelttechnik der Westpommerschen Technischen Universität (Stettin, Polen) in der Arbeitsgruppe von Ewa Mijowska an einem SDT Q600 der Firma TA Instruments.
- Institut für Festkörperchemie der Russischen Akademie der Wissenschaften (Jekaterinburg, Russland) in der Arbeitsgruppe von Galina Zakharova an einem TGA/DSC 1 der Firma Mettler-Toledo (Kap. 4) bzw. DSC Q10 und SDT 600 der Firma TA Instruments (Kap. 5.1).

**Spezifische Oberflächen** wurden durch Adsorptions-Desorptions-Messungen von Stickstoff bei 77 K nach der Brunauer-Emmett-Teller-Methode (BET) bestimmt [36]. Die Messungen wurden durchgeführt am:

- Institut für Chemie- und Umwelttechnik der Westpommerschen Technischen Universität (Stettin, Polen) in der Arbeitsgruppe von Ewa Mijowska an einem ASAP 2010 der Firma Micromeritics.

<sup>4</sup> Abkürzung des englischen Begriffes *zero field cooled*.

<sup>5</sup> Abkürzung des englischen Begriffes *field cooled*.

<sup>6</sup> Abkürzung des Englischen Begriffes *differential scanning calorimetry*.

- Institut für Festkörperchemie der Russischen Akademie der Wissenschaften (Jekaterinburg, Russland) in der Arbeitsgruppe von Galina Zakharova an einem Gemine VII der Firma Micromeritics.

**Infrarot- und Raman-Spektroskopie** zeigen charakteristische Absorptionsbanden, die auf die Anregung von molekülspezifischen Schwingungszuständen zurückzuführen sind. Im Vergleich mit Absorptionsspektren von Referenzmaterialien können damit funktionelle Gruppen oder Liganden-Koordinationen identifiziert werden. Die Messungen wurden durchgeführt am:

- Institut für Chemie- und Umwelttechnik der Westpommerschen Technischen Universität (Stettin, Polen) in der Arbeitsgruppe von Ewa Mijowska an einem Micro-Raman Spektrometer der Firma Renishaw ( $\lambda = 720 \text{ nm}$ )
- Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg von Petra Walter an einem VERTEX 80 FTIR(Fourier-Transformations-Infrarot)-Spektrometer der Firma Bruker. Dafür wurden Presslinge des untersuchten Materials  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$  mit KBr verwendet (vgl. Kap. 5.2).
- Institut für Festkörperchemie der Russischen Akademie der Wissenschaften (Jekaterinburg, Russland) in der Arbeitsgruppe von Galina Zakharova an einem Spectrum One FTIR-Spektrometer der Firma PerkinElmer und einem U1000 Raman-Spektrometer der Firma Renishaw ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ).

## 1.2 Elektrochemie

Die folgenden Ausführungen zu den theoretischen Grundlagen der Elektrochemie (Kap. 1.2.1) und deren Methodik (Kap. 1.2.2) sind an das Buch „Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications“ [20] angelehnt. Ergänzende Informationen sind [246] und [114] entnommen. Außerdem werden in diesem Kapitel der Aufbau der elektrochemischen Messzelle inklusive der Elektrodenpräparation beschrieben (Kap. 1.2.3) und äußere Einflüsse auf die Messergebnisse benannt (Kap. 1.2.4).

### 1.2.1 Theoretische Grundlagen

Die elektrochemische Energiespeicherung basiert auf der Umwandlung von elektrischer in chemische Energie und zurück. Hierfür macht man sich Redoxreaktionen zu Nutze, bei denen Oxidation und Reduktion räumlich getrennt voneinander ablaufen. Die Reaktionsgleichung für eine der Einzelreaktionen lässt sich folgendermaßen ausdrücken:



Das Redoxpaar  $R/O$  wird von seiner oxidierten Form  $O$  unter Aufnahme von  $z$ , der sog. Äquivalenzahl, Elektronen zur reduzierten Form  $R$  reduziert bzw. umgekehrt oxidiert. Das für Redoxreaktionen relevante thermodynamische Potential ist die Gibbs'sche freie Energie  $G$ , deren Differential  $dG$  die Reaktionsrichtung bestimmt. Das Gleichgewicht  $dG = 0$  ist bei konstanter Temperatur und konstantem Druck durch den Ausgleich der chemischen Potentiale  $\mu_i$  mittels Stoffmengenänderungen  $dn_i$  von Ausgangs- und Endstoffen  $i$  folgendermaßen bestimmt:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = dn \sum_i \gamma_i \mu_i = 0 \quad \text{mit stöchiometrischen Koeffizienten } \gamma_i. \quad (1.8)$$

Laufen die Redoxreaktionen spontan ab ( $\Delta G < 0$ ), kann dies in einer sog. galvanischen Zelle als Gleichspannungsquelle genutzt werden. Eine galvanische Zelle ist aus zwei Halbzellen, die von einem Separator getrennt sind, aus jeweils einer Elektrode in Kontakt mit einem Elektrolyten aufgebaut. Über einen externen Stromkreis zwischen den beiden Elektroden kann elektrische Arbeit verrichtet werden. Die Elektrode, an der die Oxidation abläuft, wird Anode und diejenige mit ablaufender Reduktion Kathode genannt. Im Modellsystem einer Halbzelle aus Metallelektrode im Flüssigelektrolyten finden die maßgeblichen elektrochemischen Prozesse an der Phasengrenze statt. Im Allgemeinen haben Elektrode und Elektrolyt verschiedene chemische Potentiale, wodurch sich Ionen im Elektrolyten lösen bzw. an der Elektrode abscheiden. Dies führt zur Ausbildung einer sog. elektrochemischen Doppelschicht, über welche hinweg eine elektrische Potentialdifferenz

$\Delta\varphi$  aufgrund nicht kompensierter Ladungsträgerschichten vorliegt. Zur Betrachtung des Gleichgewichtszustands muss das chemische Potential um das elektrische zum elektrochemischen Potential  $\mu^*$  erweitert werden:

$$\mu_i^* = \mu_i + z_i F \varphi \quad \text{mit Faraday-Konstante } F. \quad (1.9)$$

Das elektrische Potential einer Elektrode auf Grundlage eines Redoxpaares  $R/O$  im elektrochemischen Gleichgewicht wird üblicherweise gegenüber der Standardwasserstoffelektrode definiert. Die Abhängigkeit des Elektrodenpotentials  $E$  von der Temperatur  $T$  und den Aktivitäten der oxidierten ( $a_O$ ) und reduzierten Form ( $a_R$ ), die in Lösung proportional zu deren Konzentrationen sind, wird durch die Nernst-Gleichung (Gl. 1.10) beschrieben:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_O}{a_R} \quad (1.10)$$

mit dem Standardelektrodenpotential  $E^0$  gegenüber der Standardwasserstoffelektrode bei Standardbedingungen und der universellen Gaskonstante  $R$ .

Der Vergleich verschiedener Redoxpaare anhand ihrer Standardelektrodenpotentiale ergibt die elektrochemische Spannungsreihe, in der  $\text{Li}/\text{Li}^+$  mit dem negativsten Wert  $E^0 = -3,04 \text{ V}$  zu finden ist [119]. Die Klemmspannung einer galvanischen Zelle ergibt sich durch die Differenz der Elektrodenpotentiale  $E$  von Kathode ( $E_K$ ) und Anode ( $E_A$ ). Das Kathodenmaterial muss ein positiveres Elektrodenpotential als das Anodenmaterial aufweisen, damit die Redoxreaktionen spontan ablaufen, wie auch an der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  deutlich wird:

$$\Delta G = -zF(E_K - E_A) = -zFE \quad (1.11)$$

Werden Kathode und Anode in einer galvanischen Zelle elektrisch leitend verbunden, fließt ein Strom, sodass zusätzlich zur beschriebenen Thermodynamik die Kinetik der zugrunde liegenden elektrochemischen Prozesse mit einbezogen werden muss. Die auftretenden Effekte in der Zelle lassen sich durch die beobachtete Spannungsänderung bei Stromfluss, der sog. Überspannung bzw. Elektrodenpolarisation zusammenfassen. Wichtige Prozesse in diesem Zusammenhang sind der Ladungsträgertransport in Form von Diffusion der Ionen und elektrischer Leitung der Elektronen sowie der Ladungsträgertransfer an Phasengrenzen, insbesondere der elektrochemischen Doppelschicht:

### Diffusion

Der Massentransport von Ionen sowohl im Elektrolyten als auch im Elektrodenmaterial wird durch diffusive Prozesse bestimmt. Nach dem ersten Fickschen Gesetz (Gl. 1.12) führt

ein Konzentrationsgradient  $\nabla c$  zu einem Diffusionsstrom  $\vec{j}$ :

$$\vec{j}(\vec{x}, t) = -\mathbf{D} \cdot \nabla c(\vec{x}, t) \quad \text{mit Diffusionstensor } \mathbf{D}. \quad (1.12)$$

Für elektrochemische Systeme stellt die Nernst-Planck-Gleichung eine Erweiterung unter Berücksichtigung des elektrischen Potentials dar [20].

Durch Einbeziehen der Kontinuitätsgleichung in Form von Massenerhaltung wird aus dem ersten das zweite Ficksche Gesetz abgeleitet, welches im eindimensionalen Fall linearer Diffusion mit einem ortsunabhängigen Diffusionskoeffizienten  $D$  folgenden Zusammenhang zwischen zeitlicher und räumlicher Konzentrationsänderung ergibt:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1.13)$$

Die Ableitung des zweiten Fickschen Gesetzes auf Grundlage der kinetischen Gastheorie von Einstein resultiert in einem Zusammenhang (Gl. 1.14) zwischen mittlerem Verschiebungsquadrat  $\langle x^2 \rangle$  eines linear diffundierenden Teilchens und dem Diffusionskoeffizienten  $D$  [83], was für die Abschätzung einer typischen Diffusionslänge  $\ell$  während der Zeitdauer  $\tau$  genutzt wird (Gl. 1.15):

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \quad (1.14)$$

$$\ell = \sqrt{\tau D} \quad (1.15)$$

### Ladungstransfer

Der Ladungstransfer bzw. -durchtritt an Phasengrenzen ist ein Prozess mit endlicher Geschwindigkeit, der ein limitierender Faktor in elektrochemischen Systemen sein kann. Er hängt unter anderem von der Ladungsträgerart, den Materialeigenschaften von Elektrode sowie Elektrolyt und der mikroskopischen Struktur der elektrochemischen Doppelschicht ab. Für letztere existieren verschiedene Modelle, wie z. B. das Gouy-Chapman-Modell, für deren ausführliche Beschreibung auf einschlägige Literatur verwiesen wird [11, 20].

Betrachtet man den ratenlimitierenden Ladungstransfer einer Ein-Elektron-Reaktion (Gl. 1.7 mit  $z = 1$ ) als aktivierten Prozess mit Arrhenius-Verhalten, ergibt sich die Butler-Volmer-Gleichung (Gl. 1.16) als Zusammenhang zwischen Faradayscher Stromdichte  $i$  und an der Elektrode anliegender Überspannung  $\eta$  [85]:

$$i = i_a + i_c = i_0 \left[ e^{f(1-\alpha)\eta} - e^{-f\alpha\eta} \right] \quad (1.16)$$

mit kathodischem (reduktivem) Beitrag  $i_c$  und anodischem (oxidativen) Beitrag  $i_a$ , der Austauschstromdichte  $i_0$  im Gleichgewicht, dem Transferkoeffizienten  $\alpha$  und  $f = F(RT)^{-1}$ .

Die Überspannung aufgrund des diffusiven Massentransports wird Diffusionsüberspannung und diejenige aufgrund des Ladungsträgertransfers Durchtrittsüberspannung genannt. Ebenso können weitere kinetische Faktoren den Stromfluss in einer galvanischen Zelle beeinflussen. Dazu gehören die Aktivierungsbarrieren aller (Zwischen-)Reaktionsschritte, die zum Ablaufen der Redoxreaktion notwendig sind, und Oberflächeneffekte wie Adsorption oder Abscheidung. Erstere führen zu sog. Reaktionsüberspannungen.

Sind die elektrochemischen Prozesse einer galvanischen Zelle reversibel und lassen sich durch Anlegen einer äußeren Spannung in einer sog. Elektrolyse umkehren, spricht man von einer Sekundärzelle bzw. einem Akku(mulator). Die Elektrodenmaterialien einer Sekundärzelle werden bezogen auf den Entladevorgang, also die spontan ablaufende Redoxreaktion, fix als Anoden- bzw. Kathodenmaterial bezeichnet.

### 1.2.2 Messmethoden

In Rahmen dieser Arbeit wurden zwei grundlegende Methoden der Elektrochemie, die zyklische Voltammetrie und die galvanostatische Zyklierung, angewandt, um die untersuchten Elektrodenmaterialien zu charakterisieren. Die zugehörigen Grundlagen werden im Folgenden beschrieben.

#### Zyklische Voltammetrie

Die zyklische Voltammetrie ist eine sehr aufschlussreiche Messmethode, mit der sowohl die thermodynamischen Eigenschaften als auch die kinetischen Prozesse von elektrochemischen Systemen qualitativ und quantitativ untersucht werden können. Die Messung basiert darauf, das Potential einer elektrochemischen Zelle in Form einer von außen angelegten Dreiecksspannung zwischen zwei Potentialgrenzen kontinuierlich zu ändern und den aus diesem Nichtgleichgewichtszustand resultierenden Stromfluss zu analysieren. Der zeitlich konstante Betrag der Potentialänderung wird Vorschubgeschwindigkeit bzw. Scanrate genannt und liegt für die untersuchten Elektrodenmaterialien in der Regel im Bereich von  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ .

Im Strom-Spannungs-Diagramm, dem sog. Zyklovoltammogramm (CV<sup>7</sup>), ergeben sich charakteristische Kurven, in denen das Auftreten von Peaks redoxaktive Prozesse anzeigt. Die Form und Position dieser Redoxpeaks hängt unter anderem davon ab, durch welchen Prozess die Kinetik der elektrochemischen Reaktion bestimmt wird (vgl. Kap. 1.2.1). Im diffusionskontrollierten Fall, wenn alle anderen Prozesse, insbesondere der Ladungstransfer, sehr schnell im Vergleich zum diffusiven Massentransport ablaufen, ist der Stromfluss über die vom Elektrodenpotential abhängige Konzentrationsänderung nach der Nernst-Gleichung (Gl. 1.10) bestimmt. In einem solchen Nernstschen System sind die

---

<sup>7</sup> Abkürzung des englischen Begriffes *cyclic voltammogram*.

Positionen des Oxidations- und des Reduktionspeaks einer reversiblen Reaktion unabhängig von der Scanrate und symmetrisch um das Gleichgewichtspotential angeordnet. Das Gleichgewichtspotential ergibt sich aus der Nernst-Gleichung (Gl. 1.10) unter Berücksichtigung unterschiedlicher Diffusionskoeffizienten für Oxidation und Reduktion. Weiterhin sind die Peakstromstärken  $i_p$  der beiden Redoxprozesse betragsgleich und nach der Randles-Sevcik-Gleichung (Gl. 1.17) proportional zur anliegenden Scanrate  $\nu$  [201]:

$$i_p = \kappa \cdot z^{3/2} A [C] \sqrt{D} \sqrt{\nu} \quad (1.17)$$

mit der Konstanten  $\kappa$ , der Elektrodenoberfläche  $A$ , der Bulk-Konzentration der Ladungsträger  $[C]$  und dem Diffusionskoeffizient  $D$ .

Die Abhängigkeit der Peakstromstärken von der Wurzel der Scanrate kann genutzt werden, um den Diffusionskoeffizienten eines Elektrodenmaterials zu bestimmen. Die  $\sqrt{\nu}$ -Proportionalität gilt mit abweichender Konstanten  $\kappa$  auch in Systemen, in denen der Ladungstransfer nicht vernachlässigbar ist.

Abweichungen vom Nernstschen Verhalten im CV werden genutzt, um Rückschlüsse auf die Eigenschaften der elektrochemischen Reaktion wie Reversibilität oder kinetische Hemmungen, z. B. Reaktionsüberspannungen, zu ziehen. Dies ist besonders aufschlussreich, wenn parallel dazu strukturauflösende Methoden wie Diffraktometrie oder Spektroskopie eingesetzt werden, wie es im Rahmen dieser Arbeit anhand von eigenen Messungen oder im Literaturvergleich angewandt wird.

### Galvanostatische Zyklisierung

Die galvanostatische Zyklisierung dient zur Untersuchung der Entlade- und Lade-Eigenschaften von Elektrodenmaterialien in Sekundärzellen bei einem von außen angelegten, konstanten Ent-/Ladestrom, auch Zyklerrate genannt. In diesem Fall lassen sich Informationen über die elektrochemischen Prozesse aus dem zeitlichen Potentialverlauf gewinnen, der bei einem Nernstschen Systems um das Gleichgewichtspotential des Redoxpaares plateauartig abflacht. Somit können Plateaus im Potentialverlauf den Redoxpeaks im CV zugeordnet werden. Eine weitere wichtige Information, die man aus der galvanostatischen Zyklisierung gewinnt, ist die in der Zelle während eines Entlade- bzw. Ladezykluses umgesetzte Ladungsmenge. Diese wird üblicherweise auf die Masse  $m$  des elektrochemisch aktiven Elektrodenmaterials bezogen und spezifische Kapazität  $Q$  genannt. Für einen Zyklus der Zeitdauer  $t$  mit konstanter Stromstärke  $I$  ergibt sich der Kapazitätswert nach Gleichung 1.18, der mit der materialspezifischen Obergrenze, der theoretischen Kapazität  $Q_{th}$ ,

abgeleitet vom Faradayschen Gesetz nach Gleichung 1.19, verglichen wird:

$$Q = \frac{I \cdot t}{m} \quad (1.18)$$

$$Q_{\text{th}} = \frac{z \cdot F}{M} \quad (1.19)$$

mit der molaren Masse  $M$  des Aktivmaterials und der Faraday-Konstante  $F = 26\,801,5 \text{ mA h mol}^{-1}$ .

Das Verhältnis von Entlade- zu Ladekapazität wird als Coulomb-Effizienz oder -Wirkungsgrad bezeichnet und ist ein Maß für die Reversibilität der elektrochemischen Prozesse. Die Reversibilität wird außerdem anhand der Zyklenstabilität beurteilt, d. h. welcher Anteil der ursprünglichen Kapazitäten nach mehrmaligem Entladen und Laden noch erreicht wird.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Kompositmaterialien untersucht, für die es interessant ist, die spezifischen Beiträge von einer der Komponenten  $Q_A$  zu den erreichten Kapazitäten  $Q_{\text{ges}}$  zu analysieren. Dies ist beispielsweise möglich, wenn die spezifischen Kapazitäten der anderen Komponente  $Q_B$  unabhängig vom Komposit experimentell bestimmt sind, wobei mit dem Massenanteil  $A$  der Komponente A folgender Zusammenhang gilt:

$$Q_A = \frac{Q_{\text{ges}} - (1 - A)Q_B}{A} \quad (1.20)$$

Experimentell umgesetzt wird die galvanostatische Zyklisierung mit zwei Potentialgrenzen wie bei der zyklischen Voltammetrie, der sog. GCPL<sup>8</sup>. Diese Methode gewährleistet zum einen die Vergleichbarkeit verschiedener Messungen, zum anderen können Tiefenentladungs- und Überladungseffekte vermieden werden.

Die Ent-/Ladestromstärke kann als sog. C-Rate bezogen auf die theoretische Kapazität angegeben werden, wobei eine Rate von „C/x“ die theoretische Kapazität einer Zelle in einem Zeitraum von  $x$  Stunden vollständig entladen bzw. laden würde. Durch Erhöhung der Zyklierrate ergeben sich normalerweise niedrigere spezifische Kapazitäten, was auf kinetische Hemmungen der elektrochemischen Prozesse, z. B. aufgrund zu geringer Diffusivität oder elektrischer Leitfähigkeit, zurückgeführt werden kann.

### 1.2.3 Experimenteller Aufbau

#### Zelle

Im Rahmen dieser Arbeit werden die elektrochemischen Zellen mit einem in der Literatur gängigen sog. Swagelok-Aufbau (z. B. [228]) realisiert, der in Abbildung 1.1 schematisch

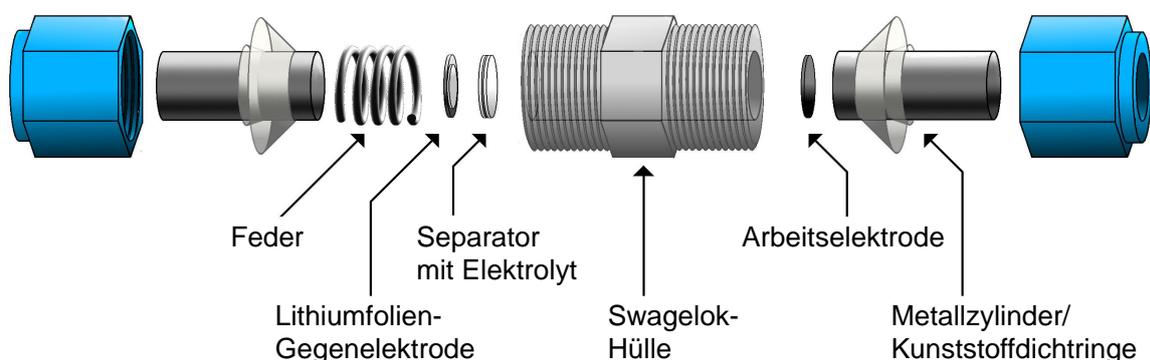
---

<sup>8</sup> Abkürzung des englischen Begriffes *galvanostatic cycling with potential limitation*.

dargestellt ist. Das Zellgehäuse bilden druck- und temperaturbeständige Rohrverschraubungen aus PFA-Kunststoff der Firma Swagelok mit einem Innendurchmesser von 0,5". Zum Verschluss der Zelle und zur elektrischen Kontaktierung der inneren Komponenten werden Metallzylinder anstelle von Rohrstücken fixiert. Die Elektroden und der Separator sind jeweils kreisförmig, um geometrische Einflüsse zu minimieren. Eine Metallfeder zwischen Gegenelektrode und Verschlusszylinder übt Druck aus, um den elektrischen Kontakt der Zellbestandteile zu gewährleisten. Details der elektrochemisch relevanten Komponenten sind im Folgenden aufgelistet:

- Die **Arbeitselektrode** besteht aus einem Stromabnehmer in Form eines Kupferplättchens bzw. -netzes oder Aluminiumnetzes, der mit dem Aktivmaterial beschichtet wird, was im nächsten Abschnitt beschrieben ist.
- Die **Gegenelektrode** ist eine metallische Lithiumfolie (Alfa Aesar, Reinheit > 99,9%), die mit einer Dicke von unter 1 mm ausgewalzt auf ein Nickelplättchen gepresst wird.
- Als **Elektrolyt** wird das Lithiumsalz  $\text{LiPF}_6$  eingesetzt, das mit einer Konzentration von  $1 \text{ mol l}^{-1}$  in einer 1:1-Mischung bezogen auf die Masse aus Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat gelöst ist (Merck Electrolyte LP30).
- Als **Separator** dienen zwei Scheiben eines speziellen Mikrofilterpapiers aus Glasfaser (Whatman GF/D), die mit  $200 \mu\text{l}$  der Elektrolytlösung getränkt werden.

Die Zellen werden in einer Glovebox unter inerter Argonatmosphäre mit geringem Überdruck zusammengebaut, in der normalerweise Sauerstoff- und Wasserkonzentrationen von weniger als 3 ppm vorherrschen. Der Ausschluss dieser Verbindungen ist notwendig, da zum einen Lithium sehr leicht oxidiert und zum anderen der Elektrolyt mit Wasser Flusssäure bildet [140], die einen schädlichen Einfluss auf das elektrochemische System nehmen kann.



**Abbildung 1.1:** Schematischer Aufbau der elektrochemischen Zelle mit Zwei-Elektroden-Konfiguration nach [238].

### Elektrodenpräparation

Die Zusammensetzung und Präparation der Arbeitselektrode kann die Ergebnisse von elektrochemischen Charakterisierungsmessungen beeinflussen [377]. Viele potentielle Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien zeigen einen halbleitenden oder elektrisch isolierenden Charakter, was die Kinetik des Ladungstransports hemmt. Der Zusatz von Leitruß zu pulverförmigen Aktivmaterialien in einem Elektrodengemisch sorgt für ein Mindestmaß an elektrischer Kontaktierung zwischen den Einzelpartikeln sowie zum Stromabnehmer. Ein vielversprechenderer Lösungsansatz ist es, das Aktivmaterial in ein Kohlenstoff-Komposit einzubinden, wie es bei den meisten der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Materialien gegeben ist. Im Idealfall wird dann kein zusätzlicher Leitruß benötigt. In Verbindung mit dem organischen Bindermaterial Polyvinylidenfluorid (PVDF) kann der Leitruß auch zur mechanischen Stabilität der Elektrode beitragen.

Um das Elektrodenmaterialgemisch auf den Stromabnehmer haftend auftragen zu können, werden Aktivmaterial, PVDF-Binder (Solvay Plastics) und gegebenenfalls Leitruß (TIMCAL, Typ Super-P) im Lösungsmittel N-Methyl-2-Pyrrolidon (NMP, Sigma-Aldrich) zu einer Paste vermengt. Hierfür können zwei unterschiedliche Verfahren angewandt werden:

- Beim **Rührverfahren** werden, bezogen auf die Gesamtmasse des Elektrodenmaterialgemischs, 5 – 10 wt% PVDF in NMP gelöst und anschließend das Aktivmaterial und gegebenenfalls bis zu 20 wt% Leitruß hinzugefügt. Dieses Gemisch wird mindestens 12 h mit Hilfe eines Magnetrührers zu einer homogenen Paste verrührt. Im Anschluss wird das NMP in einem Vakuumofen ( $T \sim 60\text{ °C}$ ,  $p \sim 10\text{ mbar}$ ) soweit verdampft bis die Paste streichfähig und ausreichend dickflüssig ist, um nicht durch die Stromabnehmernetze zu rinnen. Nach dem Auftragen der Paste auf die Stromabnehmer mit Hilfe eines Spatels werden die Elektroden für mindestens 12 h im Vakuumofen ( $T \gtrsim 80\text{ °C}$ ,  $p \lesssim 10\text{ mbar}$ ) getrocknet. Dann werden sie mit einer hydraulischen Presse unter einem Druck von 10 MPa gepresst, gewogen und nochmals unter gleichen Bedingungen im Vakuumofen getrocknet.
- Beim **Mischverfahren** werden Aktivmaterial, Leitruß und Binder in einem Mörser möglichst homogen vermengt und anschließend mit wenigen Tropfen NMP benässt, sodass eine streichfähige Paste entsteht. Alle darauffolgenden Schritte erfolgen analog zu denjenigen des Rührverfahrens. Anhand von vergleichenden CVs wurde in früheren Arbeiten festgestellt, dass das Mischverfahren zu geringerer elektrochemischer Gesamtaktivität und größeren Überspannungen führt als das Rührverfahren [244]. Deshalb wurde das Mischverfahren nur im Fall von sehr geringen Mengen an zur Verfügung stehendem Aktivmaterial verwendet, die für die Anwendung des Rührverfahrens aufgrund auftretender Verluste nicht ausreichen würden.

Die Wahl des Stromabnehmermaterials, also Kupfer oder Aluminium, hängt vom untersuchten Potentialbereich ab. Bei Bereichen, die Potentiale unterhalb von 1,0 V vs. Li/Li<sup>+</sup> einschließen, wurden Kupferstromabnehmer verwendet. Dabei wurden zunächst Kupferplättchen eingesetzt, die aufgrund einfacherer Handhabung von Kupfernetzen ersetzt wurden. In Potentialbereichen, deren untere Grenze  $\geq 1,0$  V beträgt, wurden Aluminiumnetze benutzt. Falls Kupferstromabnehmer verwendet wurden, waren die Metallzylinder zum Verschluss der Zelle auf der Seite der Arbeitselektrode ebenfalls aus Kupfer, ansonsten aus Edelstahl (vgl. Abb. 1.1).

### Elektrodenextraktion

Ein Vorteil des Swagelok-Aufbaus ist, dass alle Zellkomponenten auch nach der elektrochemischen Zyklisierung zugänglich sind. Dies wird genutzt, um zyklisierte Arbeitselektroden für anschließende *ex situ* Charakterisierungsmessungen aufzubereiten. Hierfür wird die Arbeitselektrode unter der inerten Glovebox-Atmosphäre in drei getrennten Bädern von wasserfreiem Dimethylcarbonat (Sigma-Aldrich), in dem sich der Elektrolyt löst, gewaschen, um diesen auf vernachlässigbare Rückstände zu verdünnen. Dies schützt für die *ex situ* Messungen, bei denen der Kontakt mit Luft nicht vollständig ausgeschlossen werden kann, vor möglichen Zersetzungsreaktionen. Im Fall von *ex situ* Magnetisierungsmessungen werden die Proben pulverförmig präpariert, sodass das Materialgemisch zusätzlich von der Elektrode geschabt werden muss.

### Potentiostat

Alle elektrochemischen Messungen wurden an einem mehrkanaligen Potentiostaten der Firma Bio-Logic (Typ VMP3) durchgeführt. Ein Potentiostat ist grundsätzlich dafür konstruiert, das Potential der untersuchten Arbeitselektrode (AE) gegenüber einer Referenzelektrode (RE) zu kontrollieren, indem er den Stromfluss zwischen Arbeitselektrode und einer Gegenelektrode entsprechend regelt. Hierfür sind fünf Anschlüsse (CA1-2, Ref1-3) vorhanden, wobei das Potential der Arbeitselektrode durch  $E_{AE} = \text{Ref1} - \text{Ref2}$  bestimmt ist und der Stromfluss zwischen CA1 und CA2 geregelt wird. Die Stromanschlüsse werden so belegt, dass ein positiver Strom der Oxidation und ein negativer der Reduktion der Arbeitselektrode entspricht. In der verwendeten Zwei-Elektroden-Konfiguration ist die Lithiumfolie gleichzeitig Referenz- als auch Gegenelektrode, wodurch es zu einer ohmschen Überspannung kommt. Der VMP3 bietet eine maximale Spannungs- bzw. Stromauflösung von 3  $\mu\text{V}$  in einem Messbereich von 200 mV und 0,76 nA in einem Messbereich von 10  $\mu\text{A}$  mit einer Abtastrate von  $(20 \mu\text{s})^{-1}$ . Die Messsteuerung und Datenerfassung übernimmt die Software *EC-Lab*, aktuell in der Version 11, von Bio-Logic. Die Zellen lagerten während der Messungen in einem Klimaschrank bei 25 °C.

## 1.2.4 Experimentelle Details

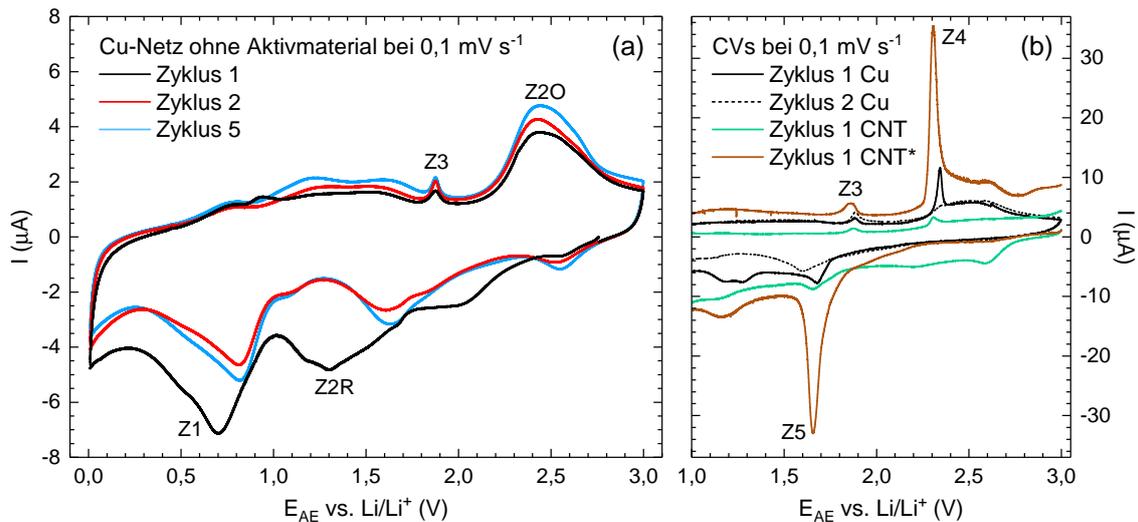
### Hintergrundsignal

Im Folgenden wird das Hintergrundsignal des für die elektrochemische Untersuchung von Anodenmaterialien eingesetzten Zellaufbaus anhand von CVs einer Leerzelle diskutiert. Die Leerzelle beinhaltet alle Komponenten nach Abbildung 1.1, allerdings ohne Elektrodenmaterial auf dem Kupfernetz-Stromabnehmer der Arbeitselektrode. In Abbildung 1.2 a) sind der erste, zweite und fünfte Zyklus des CVs einer Leerzelle mit einer Scanrate von  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$  dargestellt. Der erste Zyklus beginnt bei der Klemmspannung der Zelle von  $2,76 \text{ V}$  gegen  $\text{Li/Li}^+$  mit einem reduktiven Scan, d. h. einer negativen Potentialrampe. Darin sind mehrere Redoxpeaks und weitere redoxaktive Merkmale zu erkennen, wobei ein negativer Stromfluss im CV einer Reduktion auf der Seite der Arbeitselektrode und ein positiver einer Oxidation entspricht. Generell ist die beobachtete Redoxaktivität mit Peakstromstärken um  $\sim 5 \mu\text{A}$  bei den in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen der Elektrodenmaterialien vernachlässigbar, da deren Redoxpeak-Stromstärken üblicherweise in der Größenordnung von  $100 - 1000 \mu\text{A}$  liegen (bei gleicher Scanrate). Für den Reduktionspeak Z1 sowie das vermutliche Redoxpaar Z2R/Z2O können mögliche Ursachen wie folgt angeführt werden: Z1, der im ersten Zyklus bei  $0,7 \text{ V}$  und in den Folgezyklen leicht verschoben bei  $0,8 \text{ V}$  auftritt, wird wahrscheinlich von der reduktiven Zersetzung der Elektrolytlösung verursacht. Diese führt auf Kohlenstoffoberflächen zur Bildung einer sog. *Solid Electrolyte Interphase* (SEI), die hauptsächlich auf den ersten Zyklus beschränkt ist, weil durch ihr Vorhandensein weitere Elektrolytzersetzung verhindert wird (vgl. 1.3.3). Das Redoxpaar Z2R/Z2O könnte auf Konversionsprozesse im Zusammenhang mit  $\text{Cu}_2\text{O}$  zurückzuführen sein, welches sich auf Kupferoberflächen in Luft bildet [327]. Die zugehörigen Potentiale der Reduktion im ersten Zyklus bei  $1,3 \text{ V}$ , inklusive anschließender Verschiebung zu  $1,6 \text{ V}$ , sowie der Oxidation um  $2,4 \text{ V}$  stimmen mit Untersuchungen zum Konversionsmaterial  $\text{Cu}_2\text{O}$  in [109] überein.

Messungen zur Überprüfung des Hintergrundsignals der Zelle wurden regelmäßig wiederholt, wobei der Verlauf und die vernachlässigbare Intensität der beschriebenen Redoxaktivität bestätigt werden konnten. Allerdings traten in einem bestimmten Zeitraum zusätzliche (Z4) bzw. stärker ausgeprägte Redoxpeaks (Z3, Z5) auf, wie im Ausschnitt des CVs einer Leerzelle in Abbildung 1.2 b) zu erkennen ist. Diese müssen bei Messungen mit Aktivmaterial berücksichtigt werden, auch wenn ihre Intensität bereits im zweiten Zyklus deutlich abnimmt. Der Vergleich mit zwei verschiedenen Messungen an CNTs im gleichen Zeitraum in Abbildung 1.2 b) macht deutlich, dass die Peakintensitäten auch bei identischem Zellaufbau stark variieren können. Folglich wird deren Auftreten auf Einflüsse während der Elektrodenpräparation sowie dem Zellzusammenbau zurückgeführt. Erstere, wie z. B. Restfeuchtigkeit oder Verunreinigung der Kupferstromabnehmer, konnten ausgeschlossen werden, weshalb die in der Glovebox hinzugefügten Zellkomponenten als

Ursache in Frage kommen. Insbesondere die Lithiumfolie und die Elektrolytlösung könnten durch nicht ausreichend berücksichtigte zwischenzeitliche Erhöhungen der Fremdgaskonzentrationen in Mitleidenschaft gezogen worden sein.

Die Zellkonfiguration mit Aluminiumstromabnehmer und Stahlzylinder auf der Seite der Arbeitselektrode eignet sich nicht für Untersuchungen an Anodenmaterialien, da bei Potentialen unterhalb von 1 V gegen  $\text{Li}/\text{Li}^+$  ein nicht vernachlässigbares Hintergrundsignal auftritt [131], das unter anderem auf die Legierungsbildung von Aluminium mit Lithium zurückzuführen ist [197]. Bei Potentialen oberhalb von 1,0 V bis zur oxidativen Elektrolytzersetzung ab  $\sim 4,5$  V ist keine relevante Redoxaktivität beobachtbar [131, 200, 214].



**Abbildung 1.2:** Zykelvoltammogramme bei  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$  von in (a) einer Leerzelle ohne Aktivmaterial sowie in (b) anderer Leerzelle und zwei verschiedenen Zellen mit CNT-Elektroden.

### Fehlerquellen

Die Fehlerbehaftung der diskutierten spezifischen Kapazitäten wird durch diejenige der Massenbestimmung des Aktivmaterials auf der Arbeitselektrode dominiert. Für alle Abwieseschritte, die zum Massenfehler beitragen, wurde eine Analysewaage der Firma Mettler-Toledo (Typ XS205) verwendet, für die mit einer Ablesegenauigkeit von  $0,01 \text{ mg}$  eine Reproduzierbarkeit von  $0,02 \text{ mg}$  angegeben ist. Der Massenfehler des Aktivmaterials einer Elektrode setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen: einerseits ist durch das Abwiegen von Aktivmaterial, Binder und gegebenenfalls Leitruß zur Herstellung der Elektrodenpaste der relative Anteil an Aktivmaterial fehlerbehaftet; andererseits ist die gesamte Materialmasse pro Elektrode durch Differenzbildung der gewogenen Massen von präparierter Elektrode und leerem Stromabnehmer fehlerbehaftet. Da die Waage einen absoluten Fehler beiträgt, skaliert der relative Fehler der Aktivmaterialmasse und somit auch derjenige der spezifischen Kapazitäten mit den Gesamtmassen des Elektromaterialgemischs

sowie der davon pro Elektrode aufgetragenen Menge. Für typische Werte, d. h. 20 mg Aktivmaterial mit einem Anteil von 85 wt% im Elektrodengemisch, von dem 2 mg auf eine Elektrode aufgetragen werden, erhält man mittels Gaußscher Fehlerfortpflanzung eines Abwiegefehlers von 0,05 mg einen relativen Fehler der spezifischen Kapazitäten von 4%. Dieser wirkt sich insbesondere bei der Bestimmung von spezifischen Beiträgen zu den Kapazitäten von Kompositmaterialien nach Gleichung 1.20 aus, weshalb in den zugehörigen Diagrammen unter zusätzlicher Berücksichtigung des Fehlers des entsprechenden Massenanteils Fehlerbalken aufgetragen sind.

Auf die Reproduzierbarkeit der elektrochemischen Messungen kann sich der händische Zusammenbau der Zellen ebenfalls auswirken. Um die Aussagekraft der Resultate sicherzustellen, wurden jeweils verschiedene Messungen an demselben Material miteinander verglichen, auch im Quervergleich zwischen zyklischer Voltammetrie und galvanostatischer Zyklisierung. Für die Durchführung statistisch auswertbarer Messreihen sind die zur Verfügung stehenden Materialmengen in der Regel zu gering und der Messaufwand wäre nicht verhältnismäßig.

## 1.3 Lithium-Ionen-Batterien

Dieses Kapitel knüpft unter Einbeziehung der Grundlagen der Elektrochemie (Kap. 1.2) an die Einleitung an und führt tiefergehend in die Lithium-Ionen-Technologie ein. Spezifische Einleitungen bezüglich der untersuchten Elektrodenmaterialien sind zusätzlich zu Beginn der jeweiligen Kapitel zu finden.

### 1.3.1 Allgemeiner Aufbau

Die Lithium-Ionen-Batterie ist durch das Bestreben entstanden, das Redoxpaar  $\text{Li}/\text{Li}^+$  mit dem negativsten Standardelektrodenpotential von  $E^0 = -3,04 \text{ V}$  in einer Sekundärzelle mit dementsprechend hoher Energiedichte zu nutzen. Weitere Vorteile von Lithium sind das geringe molare Gewicht von  $6,94 \text{ g mol}^{-1}$  ( $Q_{\text{th}} = 3861 \text{ mA h g}^{-1}$ ) und ein Ionenradius von  $76 \text{ pm}$  [252], der den diffusiven Transport in möglichen Wirtsstrukturen ermöglicht. Als Nachteile von metallischem Lithium als Elektrode stellen sich dessen hohe Reaktivität, insbesondere gegenüber Wasser und Sauerstoff, sowie dessen inhomogene Abscheidung in Form sog. Dendriten bei Elektrolyse, d. h. dem Ladeprozess, heraus [14, 33]. Beide Nachteile führen zu mangelnder Stabilität des elektrochemischen Systems, unter anderem in Form irreversibler Kapazitätsverluste, bis hin zu Sicherheitsrisiken wie dem Kurzschluss der Zelle.

Ein notwendiger Entwicklungsschritt auf dem Weg zur Lithium-Ionen-Batterie war die Etablierung von Elektrolyten basierend auf organischen Lösungsmitteln. Dahingegen ist Wasser neben der Reaktivität mit Lithium aufgrund eines geringen elektrochemischen Stabilitätsfensters von  $E^0 = 1,23 \text{ V}$  [119] generell nicht als Basis für Elektrolyte von Batterien mit hoher Energiedichte geeignet. Die hauptsächlichen Anforderungen an Elektrolytsysteme sind eine gute ionische Leitfähigkeit sowie elektrochemische und thermische Stabilität [13]. Geeignete organische Lösungsmittel hierfür sind Carbonate, wie z. B. Ethylen- (EC), Propylen- (PC), Dimethyl- (DMC) oder Diethylcarbonat (DEC). Als Elektrolytsalz hat sich Lithiumhexafluorophosphat  $\text{LiPF}_6$  durchgesetzt, weil es die Kombination unterschiedlicher Anforderungen am besten erfüllt [342]. Allerdings ist die chemische Stabilität von  $\text{LiPF}_6$  durch das Dissoziationsgleichgewicht  $\text{LiPF}_6 \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{PF}_5$  eingeschränkt [261], wodurch mit protischen Verbindungen wie Wasser Flusssäure entstehen kann [137]. In vielen kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien wird das gleiche Elektrolytsystem,  $\text{LiPF}_6$  gelöst in EC/DMC, wie in der vorliegenden Arbeit eingesetzt, das elektrochemisch bis zu einem Potential von  $4,5 \text{ V}$  gegen  $\text{Li}/\text{Li}^+$  stabil ist [214, 342].

### 1.3.2 Kathodenmaterialien

Interkalationsmaterialien, die mit ihrem reversiblen Lithiumspeichermechanismus die Entwicklung der Lithium-Ionen-Batterie ermöglichten, sind bis heute die wichtigste Materialklasse mit verschiedenen Vertretern sowohl auf Kathoden- als auch auf Anodenseite. Ein entscheidendes Kriterium für die Reversibilität der Interkalation ist, dass sich die Wirtstruktur durch die  $\text{Li}^+$ -Ein- bzw. -Auslagerung kaum verändert [328]. Der elektrochemische De-/Interkalationsprozess zeigt häufig ein sog. Zwei-Phasen-Verhalten mit gleichzeitigem Auftreten einer lithiumreichen und lithiumarmen Form des Aktivmaterials, was sich bei galvanostatischer Zyklierung in charakteristischen Plateaus im Potentialverlauf äußert [8, 64, 237].

$\text{LiCoO}_2$ , einer der ersten Vertreter der Interkalationsmaterialien [192] sowie Kathodenmaterial in der ursprünglichen Lithium-Ionen-Batterie von Sony [198], wird in modifizierter Form auch heute noch weitverbreitet eingesetzt. Aus der oxidischen Schichtstruktur mit trigonaler Raumgruppe  $R\bar{3}m$  [136] können bis zu  $0,5 \text{ Li}^+ / \text{f.u.}$ <sup>9</sup> deinterkaliert werden, bevor eine irreversible Strukturumwandlung stattfindet [237]. Dies führt zu einer reversiblen theoretischen Kapazität von  $137 \text{ mA h g}^{-1}$  bei Potentialen um 4 V gegen  $\text{Li}/\text{Li}^+$  [192]. Eine der Modifikationen besteht darin, Cobalt aufgrund von Preis und Toxizität durch Nickel sowie Mangan oder Aluminium zumindest teilweise zu ersetzen [207, 209, 345].

Weitere bekannte Kathoden-Interkalationsmaterialien sind  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  mit kubischer Spinell-Struktur [280] und  $\text{LiFePO}_4$  mit orthorhombischer Olivin-Struktur [217] sowie deren Ableger mit anderen Übergangsmetallionen [87]. Ein Vorteil dieser nicht schichtartig aufgebauten Kristallstrukturen ist eine größere Stabilität im Vergleich zu den oxidischen Materialien ausgehend von  $\text{LiCoO}_2$  [103], was die Belastbarkeit und Sicherheit der Lithium-Ionen-Batterien verbessern kann.  $\text{LiFePO}_4$ , das wie in der Einleitung beschrieben mittels Nanoskalierung und Kohlenstoffbeschichtung zur Anwendungsreife weiterentwickelt wurde, kann mit einer theoretischen Kapazität von  $170 \text{ mA h g}^{-1}$  vollständig zu  $\text{FePO}_4$  delithiiert werden. Ein Nachteil von  $\text{LiFePO}_4$  gegenüber den anderen genannten Interkalationsmaterialien ist ein Potential von lediglich 3,4 V gegen  $\text{Li}/\text{Li}^+$  [8], was die erreichbare Energiedichte stärker limitiert. Ein Ansatz diese Problematik zu lösen ist es, das Eisenion teilweise oder vollständig durch anderen Übergangsmetallionen zu ersetzen, die zu höheren Potentialen führen, im Speziellen Mangan [72] und Cobalt [4].

Vandiumoxide kommen als mögliche Kathodenmaterialien in Betracht, weil sie interkalationsfähige geschichtete Kristallstrukturen aufweisen und durch stabile Oxidationszustände von  $\text{V}^{2+}$  bis  $\text{V}^{5+}$  [119] potentiell  $3 \text{ Li}^+$  pro V-Ion aufnehmen können. Bekannte Vertreter, die bereits in Lithium-Ionen-Batterien untersucht wurden, sind  $\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  [55]. Für  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  konnte die Einlagerung von  $4 \text{ Li}^+ / \text{f.u.}$  gezeigt werden, welche jedoch bei

---

<sup>9</sup> Abkürzung des englischen Begriffes *formula unit*, d. h. Formeleinheit.

Potentialen unterhalb von 3 V gegen Li/Li<sup>+</sup> abläuft [226, 326]. Aufgrund der verschiedenen Vanadium-Oxidationszustände und unterschiedlicher Kristallgitterplätze für die Li<sup>+</sup>-Aufnahme ist der Speicherprozess schwieriger aufzuklären als in den vorherigen Systemen [80, 210]. In diesem Zusammenhang wird im Rahmen dieser Arbeit die Li<sup>+</sup>-Ein- und -Auslagerung in Ammoniumtrivanadat NH<sub>4</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> mit vergleichbarer monokliner Kristallstruktur [122] näher untersucht.

### 1.3.3 Anodenmaterialien

#### Interkalation

**Graphit**, das für seine schichtartige Kristallstruktur mit hexagonaler Raumgruppe  $P6_3/mmc$  bekannt ist [291], stellt den wichtigsten Vertreter der Interkalationsmaterialien auf Anodenseite dar. Es wurde 1983 als Lithium-interkalationsfähiges Material identifiziert und kann bis zur Stöchiometrie von LiC<sub>6</sub> mit einer theoretischen Kapazität von 372 mA h g<sup>-1</sup> lithiiert werden [25, 351]. Der Interkalationsprozess erfolgt schrittweise in sog. *Stages*, deren Nummerierung ausdrückt, wie groß die Anzahl an C<sub>6</sub>-Schichten ist, die zwei Zwischenschichtebenen mit interkaliertem Lithium voneinander trennt. Dies führt zu einem stufenartigen Potentialverlauf bei galvanostatischer Lithiierung, die bei Potentialen unterhalb von 0,25 V gegen Li/Li<sup>+</sup> abläuft [331]. Auch die Deinterkalation, die in einer Lithium-Ionen-Batterie dem Entladeprozess entspricht, ist in diesem Potentialbereich möglich [160]. Die Lithiumdiffusivität in Graphit ist stark anisotrop, d. h. der Diffusionskoeffizient parallel zu den Zwischenschichtebenen ( $\sim 10^{-7}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) liegt mehrere Größenordnungen über demjenigen senkrecht dazu ( $\sim 10^{-11}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) [221]. Die Diffusion senkrecht zu den Zwischenschichtebenen kann in der Regel nur durch Defekte wie Korngrenzen stattfinden, was zu strukturellen Schäden an Graphitelektroden während der elektrochemischen Zyklierung führt und deren Hochstromfähigkeit einschränkt [148, 221]. Die notwendige Ladungskompensation aufgrund der Interkalation von Li<sup>+</sup>-Ionen erfolgt nicht durch eine typische Redoxreaktion (Gl. 1.7), sondern durch Aufnahme von zusätzlichen Elektronen in der delokalisierten Elektronenstruktur der C<sub>6</sub>-Schichten [141].

Ein bedeutender elektrochemischer Prozess im Zusammenhang mit Graphit und anderen Anodenmaterialien ist die Bildung der *Solid Electrolyte Interphase* (SEI), die hauptsächlich während der ersten Lithiierung stattfindet. Die SEI entsteht aufgrund der reduktiven Zersetzung der Elektrolytlösung, üblicherweise unterhalb von 0,8 V gegen Li/Li<sup>+</sup>, zu Lithiumverbindungen auf der Oberfläche der Anode [297]. Ihre Zusammensetzung hängt vom Elektrolytssystem sowie dem Anodenmaterial ab und enthält z. B. (CH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>Li)<sub>2</sub> und LiF in EC-basierten LiPF<sub>6</sub>-Elektrolyten [14]. Die SEI ist eine passivierende Schicht, die nach ihrer Bildung sowohl die weitere Elektrolytzersetzung als auch die Ab- bzw. Auflösung von Graphitschichten in diesem verhindert [24]. Zusätzlich wird die Li<sup>+</sup>-De-/Interkalation aufgrund einer guten ionischen Leitfähigkeit der SEI nicht behindert [373], sodass in Summe

ein stabiles Zyklieverhalten erreicht wird. Demnach ist die SEI-Bildung ein positiver Effekt, der trotz des resultierenden irreversiblen Kapazitätsverlustes im ersten Zyklus zum erfolgreichen Konzept der Lithium-Ionen-Batterie mit Graphit als Anodenmaterial beiträgt.

Neben Graphit kommen im Prinzip auch alle anderen Kohlenstoffmodifikationen als Anodenmaterialien in Lithium-Ionen-Batterien in Betracht [138]. Da viele Modifikationen graphitische Schichten, wenn auch ohne kristalline Fernordnung, enthalten, ist die Lithiumspeicherung häufig durch Interkalation bestimmt. Zusätzliche Speicherprozesse sind die  $\text{Li}^+$ -Bindung und -Adsorption auf der Oberfläche unterschiedlicher Kohlenstoffstrukturen [66, 138]. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit eines kapazitiven, also nicht-faradayschen, elektrochemischen Speichersystems, was in sog. Superkondensatoren genutzt wird [259].

Eine Kohlenstoffmodifikation, die für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Kompositmaterialien verwendet wurde, sind CNTs. Dabei handelt es sich um zylinderförmig aufgerollte Graphenschichten, die einzeln (SWCNT<sup>10</sup>) [126] und in konzentrischer Stapelung mehrerer (MWCNT<sup>11</sup>) [125] in den 1990er Jahren entdeckt wurden. CNTs eignen sich aufgrund ihrer großen mechanischen Stabilität [241], einer je nach Chiralität guten elektrischen Leitfähigkeit [81] und dem Hohlraum im Inneren hervorragend als Grundlage für nanoskalige Kompositmaterialien [45, 177]. Außerdem weisen sie selbst eine gute Lithiumspeicherfähigkeit auf [151], die bei MWCNTs aufgrund der Schichtstruktur analog zum Interkalationsprozess von Graphit zu verstehen ist [92, 191].

Alternative Interkalationsmaterialien für die Anodenseite finden sich in Systemen, die auf der Aktivität des Redoxpaares  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$  beruhen, wie z. B. Titandioxid  $\text{TiO}_2$  und Lithiumtitanat  $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3})\text{O}_4$ . Beide Materialien zeigen geringere Energiedichten als Graphit mit Potentialen oberhalb von 1,5 V gegen  $\text{Li}/\text{Li}^+$  sowie theoretischen Kapazitäten von  $336 \text{ mA h g}^{-1}$  ( $\text{TiO}_2$ ) und  $292 \text{ mA h g}^{-1}$  ( $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3})\text{O}_4$ ), basierend auf der Interkalation von jeweils 1  $\text{Li}^+$  /f.u. [206, 208]. Die höheren Potentiale sind insofern vorteilhaft, als dass sich an der Anode keine SEI bilden muss und kein Lithium abscheiden kann. Beide Materialien zeigen zudem eine gute Hochstromfähigkeit, was im Fall von Lithiumtitanat unter anderem auf außergewöhnliche strukturelle Stabilität zurückzuführen ist und zum kommerziellen Einsatz führt [9].

### Konversion

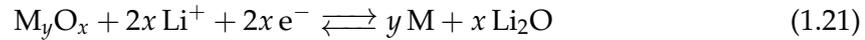
Die Nutzung von 3d-Übergangsmetalloxiden als Konversionsmaterialien wurde um die Jahrtausendwende in der Arbeitsgruppe von J.-M. Tarascon eingeführt [228]. Der Lithi-

---

<sup>10</sup> Abkürzung des englischen Begriffes *single-walled carbon nanotube*.

<sup>11</sup> Abkürzung des englischen Begriffes *multi-walled carbon nanotube*.

umspeichermechanismus beruht auf der vollständigen Reduktion der Übergangsmetallionen zu deren metallischer Form unter Bildung von Lithiumoxid  $\text{Li}_2\text{O}$  und zurück nach folgender Reaktionsgleichung [230]:



Dies führt bei der Stöchiometrie MO ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ) zu theoretischen Kapazitäten von  $659 - 784 \text{ mA h g}^{-1}$ , also rund der doppelten von Graphit. Eine interkalationsfähige Kristallstruktur spielt dabei keine Rolle, da die Ausgangsverbindung vollständig zu nanoskaligen Metallpartikeln, eingebettet in einer  $\text{Li}_2\text{O}$ -Matrix, zersetzt wird [109, 228]. Damit ist meistens eine Amorphisierung des Aktivmaterials während der ersten Lithiierung verbunden [229]. Die Reversibilität der Konversionsreaktion wird erst durch die Reaktivität der reduzierten nanoskaligen Metallpartikel ermöglicht [230]. Allerdings können die signifikanten strukturellen Änderungen die Zyklenstabilität durch die Formierung isolierter, elektrochemisch inaktiver Bereiche einschränken. Hierfür ist neben der Separation von metallischen bzw. metalloxidischen Partikeln und  $\text{Li}_2\text{O}$  die mechanische Beanspruchung durch Volumenänderungen während der De-/Lithiierung der entscheidende Effekt [39, 90] (vgl. Tab. 1.1). Eine weitere Einschränkung ist die Kinetik von Konversionsreaktionen, erkennbar an großen Reaktionsüberspannungen, die zu einer großen Potentialdifferenz zwischen Reduktion und Oxidation führen [35, 110].

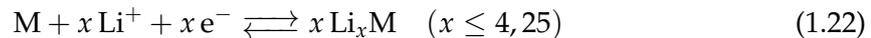
Der Lösungsansatz für die beschriebenen Problematiken ist die Nanoskalierung von Konversionsmaterialien im Verbund mit leitfähigen Kohlenstoffmodifikationen. Die Nanoskalierung bringt mehrere potentielle Vorteile mit sich [10]: Erstens verringern kürzere Ladungsträgertransportwege den Einfluss von kinetischen Limitierungen, im Fall der Diffusion nach Gleichung 1.15 sogar überproportional ( $\tau \propto \ell^2$ ). Zweitens führt ein größeres Oberflächen/Volumen-Verhältnis zu einer höheren elektrochemischen (Re-)Aktivität, unter anderem durch eine größere Kontaktfläche zum Elektrolyten. Drittens ist die mechanische Beanspruchung aufgrund kleinerer absoluten Volumenänderungen während der De-/Lithiierung geringer.

Die wichtigste Anforderung an geeignete Kohlenstoffverbundmaterialien ist die Aufrechterhaltung eines leitfähigen Netzwerks für alle Bestandteile des Elektrodenkomposits während der elektrochemischen Zyklierung.

### Legierungen

Das Anodenmaterial mit der nach Lithium höchsten gravimetrischen Energiedichte ( $Q_{\text{th}} = 3579 \text{ mA h g}^{-1}$ ) durch Bildung der Legierung  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  [205] findet sich mit Silizium im Periodensystem direkt unter Kohlenstoff. Auch die schwereren Elemente der vierten Hauptgruppe Germanium, Zinn und Blei eignen sich durch Legierungsbildung zur Lithi-

umspeicherung nach folgendem Reaktionsschema [204, 219]:



Die lithiumreichsten Legierungen wurden zu  $\text{Li}_{17}\text{M}_4$  identifiziert [104, 368], wobei in den  $\text{Li}_x\text{M}_y$ -Phasendiagrammen jeweils mehrere stabile kristalline Phasen auch in Abhängigkeit der Temperatur auftreten [242, 243, 352]. Demzufolge ist die elektrochemische De-/Lithiierung durch ein schrittweises Zwei-Phasen-Verhalten gekennzeichnet, welches ab bestimmten Lithiierungsgraden jedoch in ein homogenes Legierungsverhalten übergehen kann [60, 61, 67].

Der große Vorteil von Legierungsmaterialien in Form der möglichen Speicherung von  $\sim 4 \text{Li}^+/\text{f.u.}$  bringt sehr große Volumenänderungen während der elektrochemischen Zyklierung mit sich [22]. Beispielsweise beträgt das molare Volumen der lithiumreichsten Zinn-Legierung  $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4 = \text{Li}_{4,25}\text{Sn}$  das 3,5-fache von elementarem Zinn, wie es in Tabelle 1.1 im Vergleich mit Manganoxid-Konversionsmaterialien aufgelistet ist. Die Volumenänderungen können auf verschiedene Arten die Zyklenstabilität beeinträchtigen [204]: Einerseits können einzelne Partikel durch die mechanische Beanspruchung brechen und das Material somit zunehmend pulverisieren [312]. Andererseits können sich ganze Partikel vom Elektrodennetzwerk ablösen. Zusätzlich kann die Ausbildung einer stabilen SEI behindert werden. Bei Legierungsmaterialien spielt der Ausgleich der negativen Effekte durch die Volumenänderungen eine größere Rolle als bei Konversionsmaterialien, da die elektrische Leitfähigkeit der genannten Elemente durch deren (halb-)metallischen Charakter ausreichend ist. Wiederum sind Nanoskalierung und/oder der Verbund in Kohlenstoff-Kompositen eine geeignete Lösungsstrategie, was z. B. in Silizium-basierten Anodenmaterialien bereits zum kommerziellen Einsatz geführt hat [5].

Verbindung	Mol. Volumen ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ )	Mol. Volumen lithiiert ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ )	Volumenänderung (%)
Sn	16,3	57,4 ( $\text{Li}_{4,25}\text{Sn}$ [104])	252
$\text{Li}_2\text{O}$	14,9	-	-
Mn	7,4	-	-
MnO	13,2	22,3	69
$\text{MnO}_2$	17,3	37,1	115
$\text{Mn}_3\text{O}_4$	47,1	81,6	73

**Tabelle 1.1:** Volumenausdehnung des legierungsbildenden Elements Zinn und verschiedener Manganoxid-Konversionsmaterialien, veranschaulicht durch die Gegenüberstellung der molaren Volumina der Ausgangsverbindungen und der Lithiierungsprodukte, im Fall der Manganoxide nach Gleichung 1.21. Molare Volumina basierend auf Bulk-Werten aus [127].

### **Alternative Konzepte**

Zum Abschluss dieser Einführung in das Forschungsgebiet der Lithium-Ionen-Batterien sei kurz auf alternative Batteriekonzepte verwiesen, die zum Teil auf der Lithium-Ionen-Technologie aufbauen oder zumindest von deren technologischen Fortschritten, wie der Nanoskalierung von Elektrodenmaterialien, profitieren können. Ersteres ist für den Austausch des  $\text{Li}^+$ -Ions durch andere Ionen der Fall: Während die Natrium-Ionen-Batterie aufgrund beispielsweise besserer Rohstoffverfügbarkeit untersucht wird [260], versprechen Magnesium [12], Calcium [231] und Aluminium [133] durch mehrwertige Ionen höhere Energiedichten.

Konzepte, die die hohe Energiedichte des Redoxpaares  $\text{Li}/\text{Li}^+$  nutzbar machen wollen, sind die Lithium-Schwefel- [190] und die Lithium-Luft-Batterie [100].



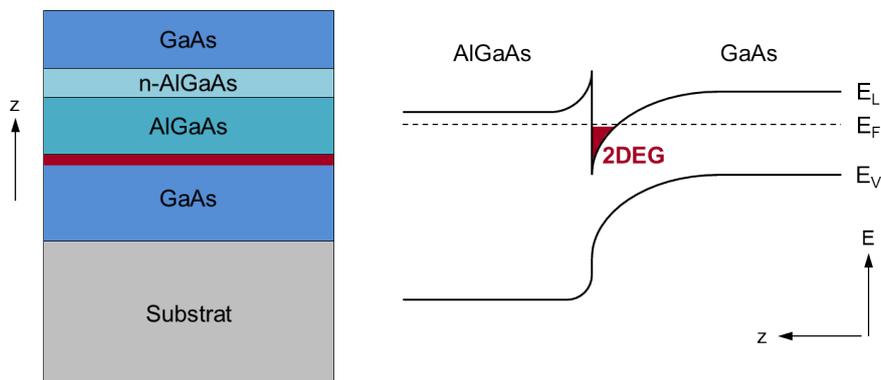
## 1.4 Mikro-Hall-Magnetometer

Nachfolgend wird der Aufbau eines Mikro-Hall-Magnetometers basierend auf einem kommerziellen Hall-Sensor der Firma Attocube mit einer sensitiven Fläche von  $400 \times 400 \text{ nm}^2$  beschrieben. Dieser Sensor wird normalerweise in magnetischen Rasterhallsondenmikroskopen verbaut und soll im Rahmen dieser Arbeit dazu verwendet werden, die magnetischen Eigenschaften von nanoskaligen Einzelpartikeln, wie gefüllten Kohlenstoffnanoröhren, zu untersuchen. Zunächst werden die theoretischen Grundlagen (Kap. 1.4.1) sowie die experimentelle Umsetzung (Kap. 1.4.2) beschrieben und anschließend Testmessungen mit dem Hall-Sensor vorgestellt (Kap. 1.4.3).

### 1.4.1 Theoretische Grundlagen

Der eingesetzte Hall-Sensor basiert auf einer geschichteten GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Halbleiter-Heterostruktur, mit der ein zweidimensionales Elektronengas (2DEG) mit hoher Ladungsträgermobilität realisiert werden kann [267]. Das Schema einer solchen mittels Molekularstrahlepitaxie hergestellten Heterostruktur und der zugehörigen vereinfachten Bandstruktur ist in Abbildung 1.3 dargestellt, wobei die Fertigungsdetails des Attocube-Wafers nicht bekannt sind.

Die unterschiedlichen Fermi-Niveaus des n-dotierten  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  und des GaAs führen dazu, dass Donatorelektronen in das GaAs wandern. In Verbindung mit den ionisierten Donatoratomen kommt es zu einer Bandverbiegung, sodass ein dreiecksförmiger Potentialtopf entsteht. Darin liegen diskrete Energieniveaus in z-Richtung vor, wodurch ein 2DEG in der  $xy$ -Ebene realisiert ist. Die undotierte  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Bufferschicht sorgt für eine zusätzliche räumliche Trennung des 2DEG von den ionisierten Donatoratomen, um die Streuung daran zu minimieren [78].



**Abbildung 1.3:** Schema einer GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Heterostruktur, die mit Molekularstrahlepitaxie in den dargestellten Schichten hergestellt wird, was zur Ausbildung eines 2DEG, wie im Bandstrukturmodell rechts veranschaulicht, führt. Nach [69].

Das Messprinzip des Hall-Sensors beruht auf der Messung der durch das magnetische Streufeld der Probe hervorgerufenen Hall-Spannung  $U_H$ . Der klassische Hall-Effekt wurde bereits 1879 beobachtet [113] und lässt sich im Drude-Modell folgendermaßen ausdrücken: Fließt ein Strom  $j_x$  in  $x$ -Richtung durch eine Probe, die einem homogenen Magnetfeld  $B_z$  in  $z$ -Richtung ausgesetzt ist, bildet sich durch die Lorentz-Kraft auf die Ladungsträger senkrecht zu beiden in  $y$ -Richtung ein elektrisches Feld  $E_y$  aus. Im zweidimensionalen Fall ohne Stromfluss und ohne elektrisches Feld in  $z$ -Richtung, wie bei einem 2DEG möglich, ergeben sich folgende Beziehungen [69, 123]:

$$E_y = -\rho_{xy}j_x = -\frac{B_z}{ne}j_x = R_H j_x B_z \quad (1.23)$$

$$\text{mit } R_H = -\frac{1}{ne} \quad (1.24)$$

mit spezifischem Hall-Widerstand  $\rho_{xy}$ , der Ladungsträgerdichte  $n$ , der Elementarladung  $e$  und der Hall-Konstante  $R_H$ .

Die experimentell zugängliche Hall-Spannung  $U_H$  ist folglich:

$$U_H = R_H I B_z \quad (1.25)$$

Die indirekte Proportionalität von  $U_H$  zu  $n$  bedeutet, dass für eine hohe Magnetfeldsensitivität eine geringe Ladungsträgerdichte förderlich ist. Gleichzeitig sollte die Leitfähigkeit nicht zu klein ausfallen, um Beeinträchtigungen durch die Joulesche Abwärme von einer möglichst hohen Stromstärke  $I$  zu vermeiden. Beides zusammen kann in GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As-Heterostrukturen durch einstellbare Ladungsträgerdichte  $n$  und hohe Ladungsträgermobilität  $\mu$  im 2DEG erreicht werden [165].

Die bisherigen Betrachtungen berücksichtigten nicht, dass Größe, Form und Position der jeweiligen Probe normalerweise zu einem inhomogenen magnetischen Streufeld im 2DEG des Hall-Sensors führen. Die daraus folgenden Abweichungen vom linearen Zusammenhang in Gleichung 1.25 werden zusätzlich durch die Geometrie des Hall-Sensors und das Transportregime der Ladungsträger im 2DEG beeinflusst. Mittels Modellrechnungen konnte gezeigt werden, dass im ballistischen Regime, d. h. die mittlere freie Weglänge ist deutlich größer als die Abmessungen des Sensors, eines exakt rechteckigen Hall-Kreuzes, die Hall-Spannung linear von der im Kreuzungsbereich gemittelten  $z$ -Komponente eines nicht zu großen magnetischen Streufeldes abhängt [164, 220]:

$$U_H = \alpha R_H I \langle B_z \rangle \quad (1.26)$$

mit einem Korrekturfaktor  $\alpha$  für Abweichungen vom klassischen Hall-Effekt, auch im quasi-ballistischen Regime [47]. Weitere Untersuchungen zum diffusiven Transportregime zeigen, dass darin auch das Streufeld in den Zuleitungen des Kreuzungsbereichs zur Hall-

Spannung beiträgt [23, 59, 124, 176].

Aus Gleichung 1.26 leitet sich ab, dass für die Untersuchung von nanoskaligen Proben die Abmessungen des Hall-Sensors ebenfalls im sub- $\mu\text{m}$ -Bereich liegen sollten, da die magnetische Flussdichte, z. B. eines Dipols, proportional zu  $r^{-3}$  abfällt.

Abschließend muss darauf hingewiesen werden, dass die eingeführte klassische Betrachtung bei großen Magnetfeldern ( $B\mu \gg 1$ ) nicht mehr gültig ist [69]. Dabei kommt es zum einen zu Shubnikov-de-Haas-Oszillationen [248], dem Verschwinden des Längswiderstands  $\rho_{xx}$  bei jeweils voll besetzten Landau-Niveaus. Zum anderen steigt der Hall-Widerstand  $\rho_{xy}$  nicht mehr linear mit dem Magnetfeld, sondern nimmt plateauartig konstante  $p^{-1}$ -fache Werte von  $h/e^2$  an, der sog. Quanten-Hall-Effekt [145, 146]. Die Shubnikov-de-Haas-Oszillationen können genutzt werden, um über folgende Beziehung die Ladungsträgerdichte eines 2DEG zu bestimmen [69]:

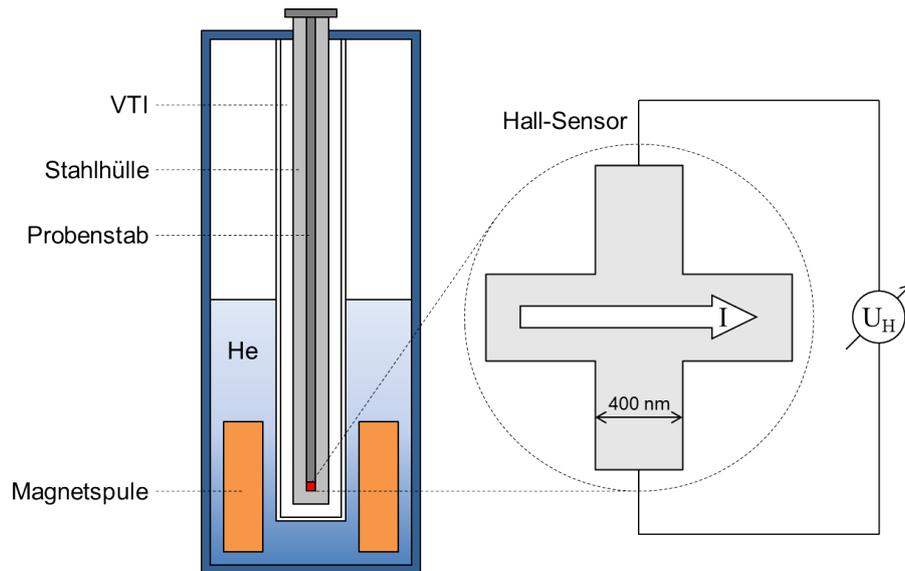
$$n = \frac{2e}{h} \frac{1}{B_i^{-1} - B_{i+1}^{-1}} \quad (1.27)$$

mit den magnetischen Flussdichten  $B_i, B_{i+1}$  benachbarter Minima des Längswiderstandes  $\rho_{xx}(B_i), \rho_{xx}(B_{i+1})$ .

### 1.4.2 Experimenteller Aufbau

Die Versuche mit dem Hall-Sensor wurden in einem  $^4\text{He}$ -Kryostatensystem der Firma Oxford Instruments durchgeführt. Dies enthält eine im Reservoir von flüssigem Helium gekühlte supraleitende Magnetspule, die, über die Stromquelle des Typs IPS 120-10 gesteuert, im normalen Betrieb bei 4,2 K vertikale Magnetfelder bis zu 15 T erzeugen kann. Der Probenstab befindet sich in einer vakuumdichten Stahl-/Kupferrohrhülle, die in einen vom He-Reservoir abgetrennten sog. *Variable Temperature Inset* (VTI) eingelassen wird, in dem die Temperatur mittels He-Gasfluss im Bereich von 1,5 – 300 K reguliert werden kann. Hierzu wird flüssiges He durch ein beheizbares Nadelventil aus dem Reservoir verdampft und auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Die Temperatur-Steuerungseinheit des Typs ITC 5035 übernimmt die notwendigen Einstellungen automatisiert. Eine am VTI angeschlossene Drehschieberpumpe gewährleistet einen homogenen Gasfluss und die Möglichkeit, Temperaturen unterhalb der 4,2 K von flüssigem He einstellen zu können.

Der Hall-Sensor ist auf einer Kupferplattform am Ende des Probenstabes angebracht, wobei dessen 2DEG-Ebene parallel und senkrecht zum externen Magnetfeld ausgerichtet werden kann. Die Temperatur der Kupferplattform, die im thermischen Gleichgewicht derjenigen des Hall-Sensors entspricht, wird mit einem *Cernox* Dünnschicht-Widerstandsthermometer (Typ CX-1050-SD-HT) der Firma Lake Shore gemessen. Der temperaturabhängige Widerstand dieses Thermometers wird mit einer Vierletermessung ausgelesen und



**Abbildung 1.4:** Schematischer Aufbau des He-Kryostatensystems von Oxford Instruments mit eingebautem Hall-Sensor der Firma Attocube, der kreuzförmig mit Abmessungen von  $400 \times 400 \text{ nm}^2$  strukturiert ist. Die Hall-Spannung  $U_H$  ist proportional zur angelegten Stromstärke  $I$  und der magnetischen Flussdichte, die das quadratische Zentrum des Kreuzes senkrecht durchdringt.

anhand einer Kalibrierungstabelle in der Temperatur-Steuerungseinheit der Firma Lake Shore (Typ 340) in die zugehörige Temperatur umgerechnet. Diese übernimmt auch die Kontrolle eines optionalen Gegenheizelements.

Der Messstrom im Hall-Sensor wird über einen  $1 \text{ k}\Omega$  Vorwiderstand außerhalb des Kryostaten mit einem Knick Präzisions-Stromgeber (Typ J40) angelegt, dessen relative Genauigkeit mit  $\pm 0,5\%$  angegeben ist. Die Hall-Spannung  $U_H$  wird mit Hilfe eines Multimeters der Firma Keithley (Typ 2000) gemessen. Die Kontrolle der VTI- bzw. Sensor-Temperatur und des externen Magnetfeldes sowie die Auslese von  $U_H$  in Abhängigkeit dieser Parameter wird durch ein *LabVIEW* [84] Programm am Computer gesteuert.

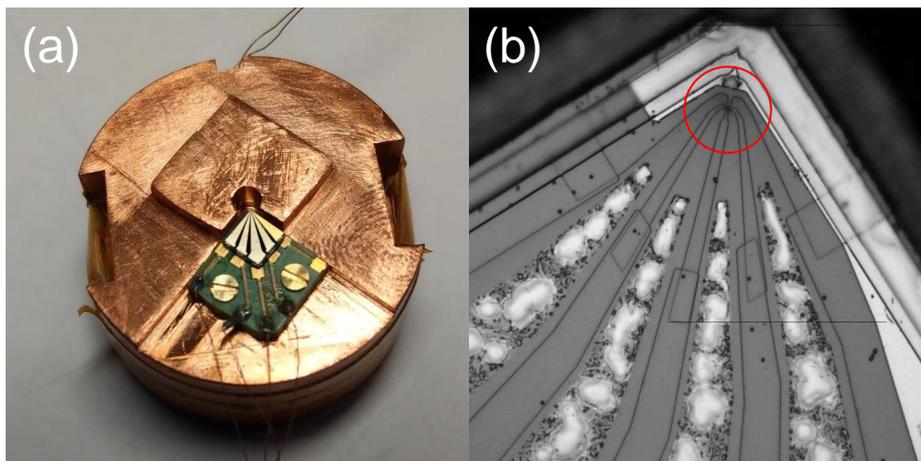
In Abbildung 1.5 sind vergrößerte Aufnahmen des Hall-Sensors zu sehen. Der Hall-Sensor ist auf eine PCB-Leiterplatte geklebt, wobei der elektrische Kontakt mittels Aluminiumdrahtbonds hergestellt wird. Zuleitungsdrähte sind auf dafür vorgesehene Pads der Leiterplatte gelötet.

Die typischen Arbeitsschritte zur Vorbereitung einer Messung laufen folgendermaßen ab:

- Montieren des Hall-Sensors auf der Kupferplattform und Verbinden mit Verkabelung des Probenstabes.
- Messen des Widerstandes des Hall-Sensors an allen Kontakten, der inklusive Zuleitungen bei  $\sim 20 \text{ k}\Omega$  erwartet wird.

- Einbau des Probenstabes in die Stahlrohrhülle mit anschließender Evakuierung dieser mit einer Drehschieberpumpe; nach zwei Spülvorgängen mit He-Gas aus dem Kryostaten Einstellung eines He-Austauschgas-Druckes von 150 mbar in der Stahlrohrhülle.
- Einbau der Stahlrohrhülle inklusive Probenstab in den Kryostaten mit anschließender Abkühlung auf  $\lesssim 10$  K.
- Messen des Widerstandes des Hall-Sensors an allen Kontakten, der inklusive Zuleitungen bei  $< 10$  k $\Omega$  erwartet wird.
- Belichtung des Hall-Sensors mit einer am Probenstab angebrachten IR-LED für 30 s zur Population des 2DEG mit Ladungsträgern.
- Messen des Widerstandes des Hall-Sensors an allen Kontakten, der inklusive Zuleitungen nun bei  $\lesssim 3$  k $\Omega$  erwartet wird.
- Thermalisierung für min. 0,5 h bei der gewünschten Temperatur von meistens 4 K.

Der am Hall-Sensor angelegte Strom betrug 1 – 50  $\mu$ A, entsprechend der Empfehlung vom Hersteller für ein optimales Signal/Rausch-Verhältnis. Die Überprüfung des tatsächlichen Stromflusses zeigte keine Abhängigkeit vom externen Magnetfeld. Eine Messung lief üblicherweise so ab, dass das externe Magnetfeld mit einer konstanten Rate im Bereich von 0,01 – 1,0 T  $\text{min}^{-1}$  bei konstanter Temperatur abgetastet und dabei die Hall-Spannung gemessen wurde. Die typische Hall-Konstante wird vom Hersteller mit 1,5 k $\Omega$  T $^{-1}$  bei 4 K angegeben.



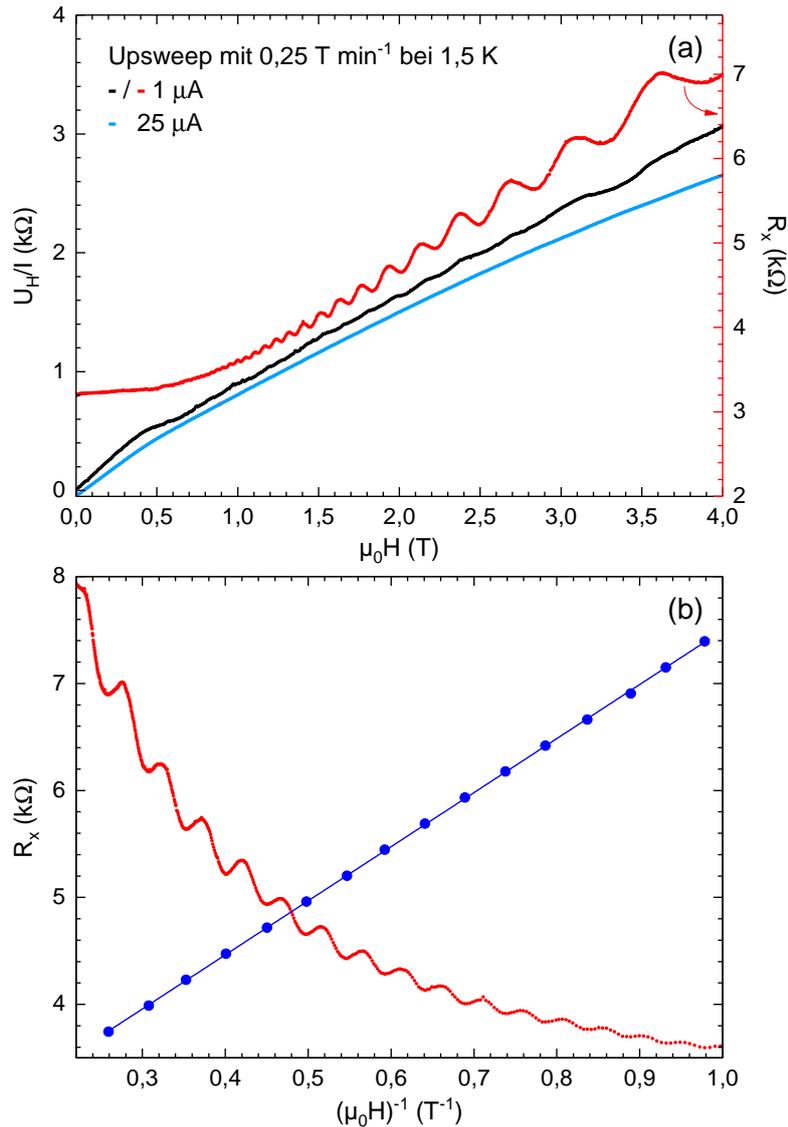
**Abbildung 1.5:** Aufnahmen des Hall-Sensors: (a) auf der Kupferplattform ( $\varnothing = 25$  mm) zur horizontalen Ausrichtung, d. h. senkrecht zum externen Magnetfeld; (b) unter einem Lichtmikroskop mit 50-facher Vergrößerung, wobei sich die kreuzförmig strukturierte sensitive Fläche in einer Ecke des Wafers befindet (rot eingekreist).

### 1.4.3 Testmessungen

Der Hall-Sensor wurde in paralleler sowie senkrechter Ausrichtung des 2DEG zum externen Magnetfeld grundlegend charakterisiert und sowohl mit einer ferromagnetischen makroskopischen ( $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ ) als auch mikroskopischen ( $\text{Co}_2\text{FeGa@CNT}$ ) Probe getestet.

Die senkrechte Ausrichtung der 2DEG-Ebene zum externen Magnetfeld wird mit einer horizontalen Halterung für den Hall-Sensor bewerkstelligt. Die in dieser Konfiguration durchgeführten Testmessungen verdeutlichen den Einfluss der in Abschnitt 1.4.1 beschriebenen Quanteneffekte. In Abbildung 1.6 a) sind exemplarisch die normierte Hall-Spannung  $U_H/I$  und der über den ganzen Aufbau gemessene Längswiderstand  $R_x$  in Abhängigkeit des externen Magnetfeldes bei der geringstmöglichen VTI-Temperatur von 1,5 K und dem kleinstmöglichen Strom von 1  $\mu\text{A}$  aufgetragen. Der Längswiderstand zeigt ab ca. 1 T deutliche Oszillationen, deren Periode mit zunehmendem Magnetfeld wächst. Die Oszillationen sind von einer stetigen Zunahme des Längswiderstands überlagert, welche auf die Magnetfeldabhängigkeit der Kontakt- und Zuleitungswiderstände zurückzuführen ist. Eine Vierleitermessung, bei der diese Beiträge keine Rolle spielen würden, ist aufgrund des kreuzförmigen Designs des Hall-Sensors mit lediglich vier Anschlüssen nicht möglich. Um zu überprüfen, ob es sich bei den beobachteten Oszillationen um Shubnikov-de-Haas-Oszillationen handelt, wurde der Längswiderstand gegen das reziproke Magnetfeld in Abbildung 1.6 b) aufgetragen. In dieser Darstellung ist die Periode der Oszillationen konstant, d. h. die Widerstandsminima sind äquidistant. Dies entspricht der Erwartung für Shubnikov-de-Haas-Oszillationen [69], womit deren Auftreten bestätigt wird. Zur weiteren Analyse wurden die Minima fortlaufend ganzzahlig nummeriert und diese gegen die Magnetfeldpositionen in Abbildung 1.6 b) mit aufgetragen. Dabei zeigt sich der erwartete lineare Zusammenhang, dessen durch einen Fit angepasste Steigung nach Gleichung 1.27 eine Ladungsträgerdichte von  $n = 1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  ergibt.

In Abbildung 1.6 a) zeigt die bei  $I = 1 \mu\text{A}$  gemessene Hall-Spannung  $U_H$  bis ca. 0,3 T einen linearen Anstieg, der um 0,5 T zunächst deutlich abflacht und im weiteren, ansteigenden Verlauf immer ausgeprägtere abflachende Bereiche aufweist. Deren Positionen korrelieren mit den Minima der Shubnikov-de-Haas-Oszillationen und entsprechen somit dem Verhalten, welches für die Widerstandsplateaus des Quanten-Hall-Effekts erwartet wird. Die Ausprägung der abgeflachten Bereiche im  $U_H$ -Verlauf nimmt mit steigender Stromstärke ab, was an den bei 25  $\mu\text{A}$  aufgenommenen Daten zu erkennen ist. Dennoch ist der Zusammenhang zwischen Hall-Spannung und Magnetfeld oberhalb von ca. 0,4 T nicht linear, was weiterhin auf den Einfluss der Quanteneffekte zurückzuführen ist. Bei höheren Temperaturen nimmt dieser ab und die Linearität der  $U_H$ -Abhängigkeit vom Magnetfeld zu, siehe Abbildung A.1.

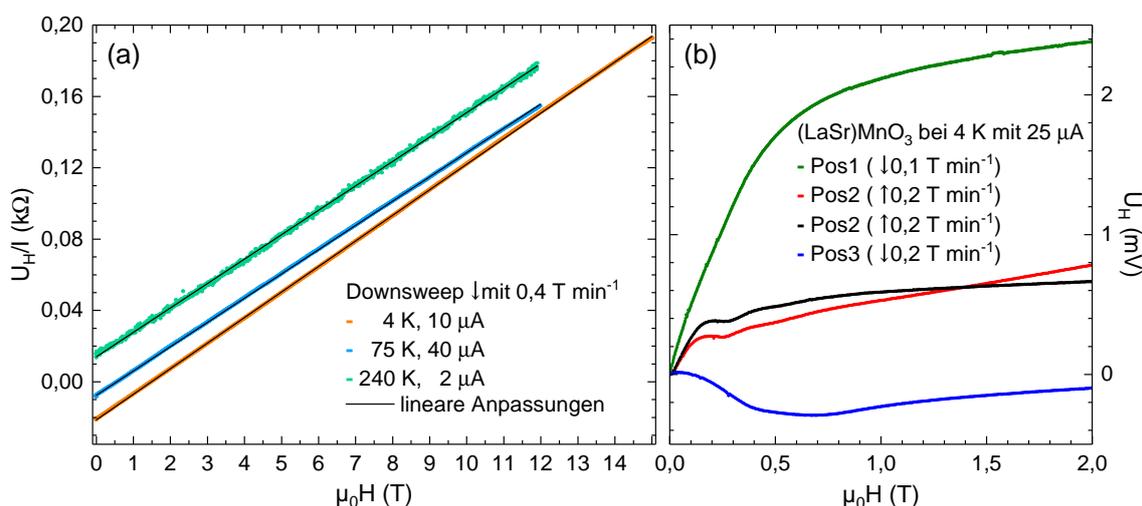


**Abbildung 1.6:** In horizontaler Ausrichtung des Hall-Sensors: (a) Längswiderstand des Aufbaus  $R_x$ , für den die rechte Ordinate gilt, sowie Hall-Spannung  $U_H$ , auf die angelegte Stromstärke  $I$  normiert, in Abhängigkeit des externen Magnetfeldes. (b)  $R_x$  sowie die Nummerierung der Widerstandsminima in Abhängigkeit des reziproken Magnetfeldes.

Zusammenfassend konnten durch die Testmessungen mit horizontaler Anordnung des Hall-Sensors charakteristische Eigenschaften eines 2DEG nachgewiesen werden. Die damit verbundenen Quanteneffekte führen dazu, dass der Hall-Sensor bei tiefen Temperaturen nur bis zu einer maximalen Flussdichte von ca.  $0,4 \text{ T}$  senkrecht zur 2DEG-Ebene mit linearer Abhängigkeit der Hall-Spannung davon eingesetzt werden kann. Die Hall-Konstante beträgt in der gezeigten Messung bei  $1,5 \text{ K}$  (Abb. 1.6 a))  $1,2 \text{ k}\Omega \text{ T}^{-1}$ .

Die zweite Reihe an Testmessungen beschäftigt sich mit dem Hintergrundsignal des Hall-Sensors bei paralleler Anordnung zum externen Magnetfeld, welches durch einen endli-

chen Winkel zwischen 2DEG-Ebene und Magnetfeld verursacht wird. In Abbildung 1.7 a) sind exemplarisch  $U_H$ -Verläufe in Abhängigkeit des externen Magnetfeldes bei verschiedenen Temperaturen von 4, 75 und 240 K mit zugehörigen Stromstärken von 10, 40 bzw. 2  $\mu\text{A}$  dargestellt. Die gezeigten Daten wurden aufgenommen ohne die Positionierung des Hall-Sensors zu verändern, d. h. der Aufbau wurde nicht aus dem Kryostaten entnommen. Alle Verläufe zeigen einen linearen Zusammenhang zwischen Hall-Spannung und Magnetfeld über den gesamten untersuchten Bereich bis 12 bzw. 15 T. Die Messung bei 4 K zeigt im Vergleich mit denjenigen bei 75 und 240 K eine größere Steigung, was nach Gleichung 1.24 mit einer geringeren Ladungsträgerdichte zusammenhängt. Diese kann mit einer längeren Zeitspanne zwischen IR-Belichtung und Messung erklärt werden. Während der Upsweep der Messungen bei 75 und 240 K im Anschluss an die IR-Belichtung startete, wurden bei 4 K zunächst andere Messungen durchgeführt. Eine Abhängigkeit des Hall-Koeffizienten vom Zeitpunkt der IR-Belichtung wurde generell beobachtet und kann bei lang andauernden Messungen Einfluss auf die Linearität der Hall-Spannungsverläufe haben. Die unterschiedlichen Ordinatenabschnitte können durch Thermo- oder Kontaktspannungen verursacht werden, haben jedoch keine Auswirkung, da sie durch die Addition einer Konstanten zu  $U_H$  leicht korrigierbar sind. Mit steigender Temperatur nimmt das thermische Spannungsrauschen zu, was insbesondere an den bei 240 K aufgenommenen Daten zu erkennen ist. Der Vergleich der in dieser Messreihe beobachteten „effektiven“ Hall-Koeffizienten mit demjenigen bei senkrechter Ausrichtung zum Magnetfeld ergibt einen Winkel von  $0,5 - 1,0^\circ$  zwischen 2DEG-Ebene und externem Magnetfeld. Weitere Messreihen zeigten noch kleinere Abweichungen, wobei die lineare Steigung des Hintergrundsignals extrem sensitiv vom jeweiligen Winkel abhängt ( $\propto \sin \angle$ ).



**Abbildung 1.7:** In vertikaler Ausrichtung des Hall-Sensors: Hall-Spannung  $U_H$ , auf die angelegte Stromstärke  $I$  normiert, in Abhängigkeit des externen Magnetfeldes in (a) ohne Probe bei verschiedenen Temperaturen und in (b) mit  $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ -Probe in verschiedenen Positionierungen bei 4 K.

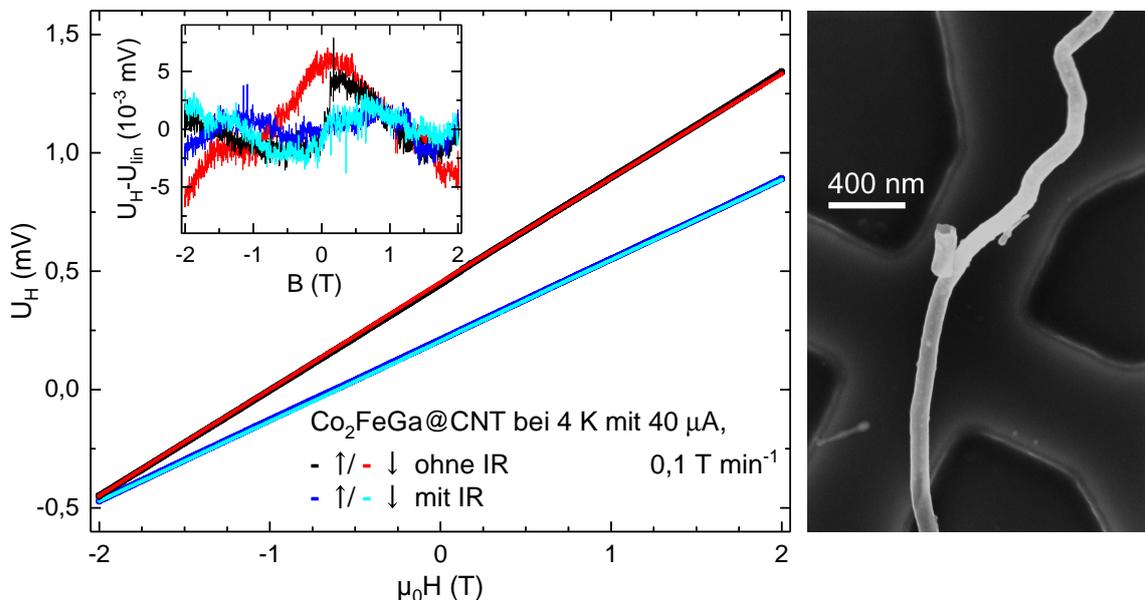
Im Anschluss an die Charakterisierung des Hall-Sensors selbst wurden Messungen mit einer makroskopischen  $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ -Probe, die die Form einer halben Zylinderscheibe mit Radius und Höhe von  $\sim 2$  mm besitzt, durchgeführt. Dieses Material weist bei 4 K ferromagnetische Eigenschaften auf [7, 144] mit einer Sättigungsmagnetisierung von ca.  $4 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  [96] und sollte demnach ein Signal erzeugen ( $\propto 10^{19} \mu_{\text{B}}$ ), das sich deutlich vom Hintergrund abhebt. Die Probe wurde auf derselben Kupferplattform wie der Hall-Sensor mit GE-Lack festgeklebt, welche so angefertigt ist, dass ein Teil der Probe ca. 0,5 mm über dem Hall-Kreuz schwebt, um dieses nicht zu beschädigen. Insgesamt wurden vier Messreihen mit drei unterschiedlichen Positionierungen der Probe durchgeführt, wobei in der letzten Messreihe versucht wurde, die zweite Positionierung zu replizieren.

In Abbildung 1.7b) sind exemplarisch Resultate aller Positionierungen bei 4 K dargestellt, die jeweils um die gemessene Hall-Spannung  $U_H$  bei 0 T auf den Nullpunkt korrigiert wurden. Alle  $U_H$ -Verläufe zeigen oberhalb von unterschiedlichen Magnetfeldern lineares Verhalten, welches auf das Hintergrundsignal des Hall-Sensors zurückzuführen ist. Die zugehörigen Steigungen unterscheiden sich deutlich, da geringfügige Veränderungen im Winkel zwischen 2DEG-Ebene und externem Magnetfeld bei verschiedenen Messreihen nicht vermeidbar sind. Bei Magnetfeldern bis mindestens 0,5 T ergeben sich für alle Positionierungen Hall-Signale, die sich signifikant vom Hintergrund abheben, allerdings im Quervergleich völlig unterschiedlich sind. Dies liegt an unterschiedlicher Größe und Orientierung der messbaren Streufeldkomponente der Probe, hervorgerufen durch die verschiedenen Positionierungen relativ zum Hall-Sensor und zum externen Magnetfeld. Dies wird durch die Wiederholung der zweiten Positionierung in einer separaten Messreihe bestätigt, die einen sehr ähnlichen  $U_H$ -Verlauf wie in der ersten ergibt. Folglich sind zur Interpretation von Messdaten makroskopischer Proben Streufeldsimulationen notwendig.

In der finalen Messreihe wurde untersucht, ob das magnetische Streufeld von  $\text{Co}_2\text{FeGa}$ -Nanopartikeln, die in einer mehrwandigen CNT vorliegen, ausreicht, um vom verwendeten Hall-Sensor detektiert zu werden. Die Synthese und die magnetischen Eigenschaften der Heusler-Legierung  $\text{Co}_2\text{FeGa}$  in CNTs sind in [97] beschrieben. Die Ablage einer einzelnen mit  $\text{Co}_2\text{FeGa}$ -Nanopartikeln gefüllten CNT wurde mit Hilfe eines Mikromanipulators im REM von Malte Bartenwerfer am Department für Informatik der Universität Oldenburg durchgeführt. Bei vorherigen Ablageversuchen am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung (Dresden) ging der erste, ausführlich charakterisierte Hall-Sensor zu Bruch, weshalb die folgende Messreihe mit einem zweiten, baugleichen durchgeführt wurde. Dieser zeigte sowohl in senkrechter als auch paralleler Ausrichtung zum externen Magnetfeld die gleichen Eigenschaften wie der erste. Der Hall-Koeffizient wurde durch eine Testmessung in senkrechter Ausrichtung bei 4 K zu  $1,5 \text{ k}\Omega \text{ T}^{-1}$  bestimmt.

Abbildung 1.8 zeigt neben einer REM-Aufnahme der abgelegten CNT mit Hall-Kreuz im Hintergrund auch damit aufgenommene Messdaten bei 4 K. Es wurden jeweils ununter-

brochene Up- bzw. Downsweeps mit  $0,1 \text{ T min}^{-1}$  von  $-2$  bis  $2 \text{ T}$  bei  $I = 40 \mu\text{A}$  sowohl vor als auch nach einer IR-Belichtung durchgeführt. Die Hall-Spannung zeigt in allen Fällen eine lineare Magnetfeldabhängigkeit ohne Hystereseeffekte zwischen Up- und Downsweeps. Die größere Steigung der Messungen vor der IR-Belichtung, d. h. letztmalig am Tag zuvor, ist durch eine geringere Ladungsträgerdichte zu erklären. Die Abweichungen der Messpunkte von jeweils angepassten Geraden ist im Inset von Abbildung 1.8 aufgetragen. Insgesamt sind geringe Abweichungen im Promillebereich zu erkennen, die keine Rückschlüsse auf die magnetischen Eigenschaften der Probe zulassen. Der Upsweep der Messung vor der IR-Belichtung zeigt zwar eine stufenartige Abweichung um  $0,1 \text{ T}$ , wie man es beim Schaltfeld von Eindomänenpartikeln erwarten würde, vergleichbare Merkmale sind bei allen weiteren Messungen aber nicht zu erkennen. Deshalb ist von einem Messartefakt, wie es beim verwendeten Aufbau manchmal auftrat, auszugehen. Die Messungen vor der IR-Belichtung zeigen etwas größere Abweichungen vom linearen Verhalten, was die IR-Belichtung trotz geringerer Magnetfeldsensitivität rechtfertigt.



**Abbildung 1.8:** In vertikaler Ausrichtung des Hall-Sensors mit  $\text{Co}_2\text{FeGa@CNT}$ -Probe, siehe REM-Aufnahme rechts: Hall-Spannung  $U_H$ , auf die angelegte Stromstärke  $I$  normiert, in Abhängigkeit des externen Magnetfeldes vor und nach IR-Belichtung. Inset: Differenz der gemessenen Hall-Spannungen  $U_H$  und jeweils daran angepassten Geraden  $U_{\text{lin}}$ .

#### 1.4.4 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurde die Charakterisierung eines Hall-Sensor der Firma Attocube mit einer sensitiven Fläche von  $400 \times 400 \text{ nm}^2$  beschrieben. Bei senkrechter Ausrichtung dessen 2DEG-Ebene zum externen Magnetfeld wurden bei tiefen Temperaturen Shubnikov-

de-Haas-Oszillationen und Anzeichen für den Quanten-Hall-Effekt beobachtet. Erstere wurden genutzt, um die Ladungsträgerdichte im 2DEG auf  $n = 1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  zu bestimmen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Ladungsträgerdichte vom Zeitpunkt der letztmaligen IR-Belichtung abhängt, die vom Hersteller zur Bevölkering des 2DEG mit Ladungsträgern angeraten ist. Die Ladungsträgermobilität konnte nicht bestimmt werden, da hierfür der Längswiderstand des 2DEG mit einer Vierleitermessung untersucht werden müsste, was das kreuzförmige Design des Hall-Sensors mit lediglich vier Anschlüssen nicht zulässt. Der Quanten-Hall-Effekt zeigt sich durch abgeflachte Bereiche im magnetfeldabhängigen Verlauf der Hall-Spannung  $U_H$ , die der Erwartung von ausgedehnten Plateaus nicht entsprechen. Dieses „Ausschmieren“ nimmt mit steigender Temperatur und Stromstärke ausgehend von 1,5 K und 1  $\mu\text{A}$  zu und wird deshalb als Folge der endlichen Temperatur ausgelegt. In diesem Zusammenhang führt ein höherer Stromfluss zu größerer Joulescher Abwärme, die die 2DEG-Temperatur beeinflussen kann. Im Allgemeinen sind der Hall-Sensor und der Aufbau nicht auf den Nachweis der Quanteneffekte ausgelegt [73, 74], deren Beobachtung bestätigt jedoch die für die Funktionalität notwendige Ausbildung eines 2DEG.

Die in senkrechter Ausrichtung bestimmten Hall-Koeffizienten liegen in Übereinstimmung mit den Hersteller-Angaben über  $1 \text{ k}\Omega \text{ T}^{-1}$ , wobei die Funktion als linearer Hall-Sensor bis zu einer zum 2DEG senkrechten maximalen Magnetfeldkomponente von ca. 0,4 T gegeben ist. Ein Vergleich des linearen Hall-Spannungsanstiegs bei paralleler Ausrichtung zum externen Magnetfeld liefert abweichende Winkel von maximal  $1^\circ$ , was im Rahmen des verwendeten Aufbaus sehr zufriedenstellend ist.

Testmessungen mit einer makroskopischen ferromagnetischen  $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ -Probe zeigen, wie sehr die messbare Streufeldkomponente von der Probenpositionierung relativ zum 2DEG und zum externen Magnetfeld abhängt, sodass keine direkten Rückschlüsse auf die Magnetisierung der Probe gezogen werden können.

Das Ziel, den Hall-Sensor für die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von  $\text{Co}_2\text{FeGa}$ -Nanopartikeln in einer einzelnen CNT, insbesondere des Schaltfeldes der ferromagnetischen Eindomänenpartikel, einzusetzen, konnte nicht erreicht werden. Nimmt man für einen der  $\text{Co}_2\text{FeGa}$ -Nanopartikel einen Durchmesser von 30 nm an (vgl. Abb. 1.8), ergibt sich mit der Sättigungsmagnetisierung von  $4,5 \mu_{\text{B}} / \text{f.u.}$  [97] ein maximales Moment von  $3 \cdot 10^5 \mu_{\text{B}}$ . Dies erfordert eine Sensitivität, die mit den hochauflösendsten Ergebnissen veröffentlichter Untersuchungen vergleichbar ist. Beispielsweise untersuchten Li *et al.* [165] einen einzelnen Fe-Nanopartikel auf einem  $600 \times 600 \text{ nm}^2$  Hall-Kreuz mit einer Sensitivität von  $\sim 10^5 \mu_{\text{B}}$ . Diese konnte vom getesteten Hall-Sensor im zur Verfügung stehenden Aufbau nicht erreicht werden. Der hauptsächliche Unterschied der sensitiveren Hall-Sensoren in der Literatur ist ein gradiometrisches Konzept. Dies bedeutet, dass mindestens zwei Hall-Kreuze auf dem 2DEG strukturiert sind, sodass das Hintergrundsignal

eines leeren von demjenigen mit der Probe abgezogen werden kann. Außerdem wurde der Fe-Nanopartikel in [165] direkt auf dem Hall-Kreuz hergestellt, was den Abstand zum 2DEG minimiert. Dies ist auch in einer aktuellen Untersuchung eines Co-Nanopartikels ( $\sim 10^7 \mu_B$ ) der Fall [227]. Beide Untersuchungen berichten von Hall-Koeffizienten von mindestens  $2,5 \text{ k}\Omega \text{ T}^{-1}$ .

Der Vergleich mit Untersuchungen an einer Fe-gefüllten CNT unter der Leitung von Rüdiger Klingeler am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung (Dresden) zeigt [172, 173], dass dessen Streufeld von 1 mT mit dem Hall-Sensor von Attocube im verwendeten Aufbau gut detektierbar wäre. Dies entspräche einem Signal von 0,06 mV bei  $R_H = 1,5 \text{ k}\Omega \text{ T}^{-1}$  und  $I = 40 \mu\text{A}$ , also dem Zehnfachen der in Abbildung 1.8 beobachteten Nicht-Linearitäten. Spannungsrauschen, welches hierbei kein limitierender Faktor war, könnte durch den Einsatz einer Wechselstromquelle in Verbindung mit einem Lock-in-Verstärker zur Messung der Hall-Spannung minimiert werden.

Abschließend kann festgehalten werden, dass der Aufbau eines Mikro-Hall-Magnetometers im Rahmen der Möglichkeiten des eingesetzten Hall-Sensors erfolgreich umgesetzt wurde. Dieses eignet sich zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von mit ferromagnetischen Verbindungen gefüllten CNTs mit hohem Füllgrad, wofür im Fall von  $\text{Co}_2\text{FeGa@CNT}$  eine Optimierung des Füllprozesses notwendig ist.

## 2 Kompositmaterialien mit Kohlenstoffnanoröhren

### 2.1 Manganoxidisch gefüllte CNT

Die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse zu Manganoxid-gefüllten Kohlenstoffnanoröhren ( $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{CNT}$ ) sind zum Großteil in [215] veröffentlicht. Die Synthese und physikalische Charakterisierung dieses Kompositmaterials wurde am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung (Dresden) unter der Leitung von Silke Hampel durchgeführt. Die elektrochemischen Untersuchungen sowie Magnetisierungsmessungen an zyklisiertem Material wurden unter Anleitung des Autors von Philip Schneider [245] und Elisa Thauer [283] vollzogen.

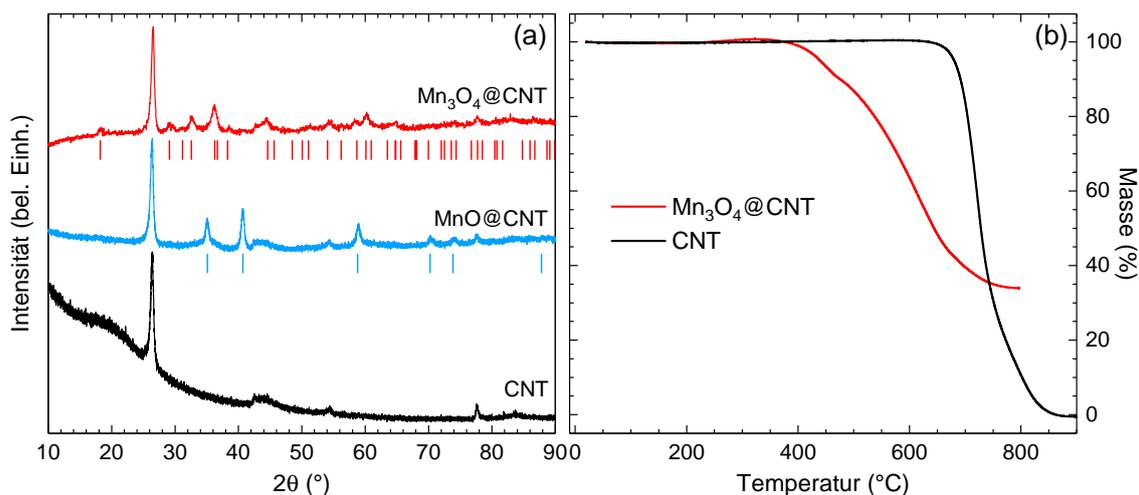
Manganoxide eignen sich als Konversionsmaterialien für die Anode in Lithium-Ionen-Batterien. Im Vergleich zu anderen Übergangsmetalloxiden, die als Konversionsmaterialien eingesetzt werden können, zeichnen sich Manganoxide durch potentiell höhere Energiedichten aufgrund niedriger Redoxpotentiale gegen  $\text{Li}/\text{Li}^+$  und höherer Wertigkeit der Übergangsmetallionen, wie z. B. in  $\text{Mn(IV)O}_2$ , aus. Außerdem sind sie preiswert und umweltverträglich [77]. Ein im Mineral Hausmannit natürlich vorkommendes Manganoxid ist  $\text{Mn(II,III)}_3\text{O}_4$ , das unter Annahme einer Einlagerung von  $8\text{Li}^+/\text{f.u.}$  eine theoretische Kapazität von  $937\text{ mA h g}^{-1}$  aufweist. Bei der Verwendung als Elektrodenmaterial treten ähnliche Nachteile wie bei anderen Konversionsmaterialien auf (vgl. Kap. 1.3.3), so z. B. eine Volumenzunahme von 73% bei vollständiger Lithiierung (s. Tab. 1.1). Um deren Auswirkungen auf die elektrochemischen Eigenschaften, insbesondere die Zyklenstabilität, aufzufangen, wurde  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  im  $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{CNT}$ -Komposit im Inneren von mehrwandigen CNTs eingebettet. Die im Folgenden beschriebenen und in [215] veröffentlichten Untersuchungen sind die ersten zu einem Manganoxid-in-CNT-Kompositmaterial. Auch zu anderen oxidischen Konversionsmaterialien ist nur eine weitere elektrochemische Untersuchung an gefüllten CNTs bekannt ( $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CNT}$  [346]).

#### 2.1.1 Physikalische Charakterisierung

Die Synthese des  $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{CNT}$ -Kompositmaterials beruht auf einem lösungsbasierten Füllprozess [97] von kommerziell erhältlichen mehrwandigen CNTs der Firma Pyrograf Products (Typ PR-24-XT-HHT). Die CNTs werden zunächst in einer einmolaren wässrigen Lösung von  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  dispergiert und anschließend unter Formiergasfluss ( $\text{Ar}/\text{H}_2$ )

bei 500 °C für 4 h reduziert. Damit werden MnO-gefüllte CNTs (MnO@CNT) hergestellt, die abschließend unter Argonfluss bei 350 °C für 6 h zu Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CNT getempert werden.

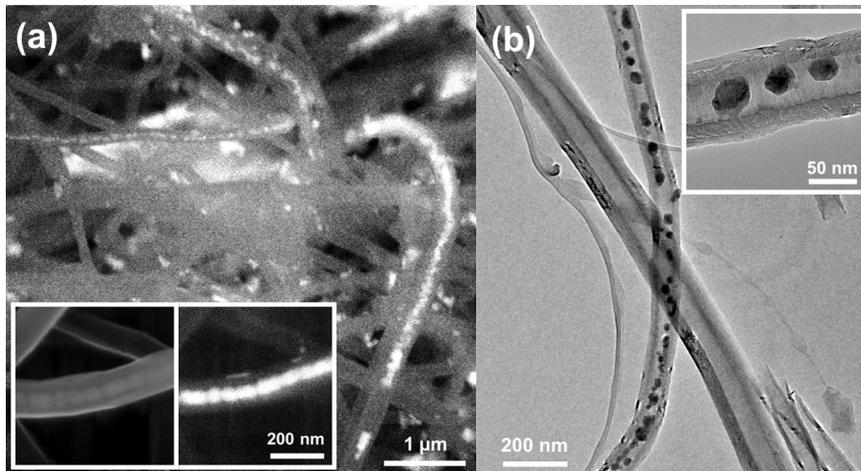
Die Pulverdiffraktogramme der ungefüllten CNTs und der beiden Komposite MnO@CNT und Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CNT sind in Abbildung 2.1 a) aufgetragen. Sie zeigen für beide Kompositmaterialien neben den Bragg-Peaks, die im Beugungsmuster der CNTs auftreten, ausschließlich Reflexe, die Referenzpositionen von MnO (ICSD #162039 [292], Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$ ) bzw. Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ICSD #68174 [132], Raumgruppe  $I4_1/amd$ ) zugeordnet werden können. Dies bestätigt die erfolgreiche Synthese eines Verbundmaterials aus phasenreinem Manganoxid und CNTs, wobei das ursprünglich synthetisierte MnO vollständig in Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> umgewandelt werden kann. Die Bragg-Reflexe beider Manganoxid-Phasen weisen eine merkliche Verbreiterung auf, was auf Nanoskalierung der synthetisierten Kristallite hindeutet. Eine Abschätzung der Kristallitgrößen anhand der Scherrer-Gleichung (Gl. 1.2) unter Vernachlässigung sonstiger Beiträge zur XRD-Peakverbreiterung ergibt 10(3) nm (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: Peaks bei 29,3° und 32,7°) bzw. 15(3) nm (MnO: Peaks bei 35,1° und 40,7°).



**Abbildung 2.1:** (a) Röntgendiffraktogramme von ungefüllten CNTs sowie der beiden Kompositmaterialien MnO@CNT und Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CNT; zum Vergleich Referenz-Bragg-Positionen für MnO aus ICSD #162039 [292] und für Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> aus ICSD #68174 [132]. (b) TGA-Messungen an ungefüllten CNTs und Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CNT in synthetischer Luft. Beide angepasst aus [215].

Die genaue Morphologie und Verteilung der Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Partikel in Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CNT ist anhand von REM- und TEM- Aufnahmen in Abbildung 2.2 zu erkennen. Die REM-Übersichtsaufnahme in Abbildung 2.2 a) zeigt, dass ein Großteil der Partikel innerhalb der CNTs gewachsen ist, einige aber auch außerhalb vorliegen. Die Partikel in den CNTs weisen größtenteils eine rundliche Form auf und sind kettenartig aufgereiht. Der durchschnittliche Durchmesser von jeweils 30 Partikeln, anhand von TEM-Aufnahmen bestimmt, be-

trägt 15(7) nm und verändert sich beim Vergleich zwischen  $\text{MnO@CNT}$  und  $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{@CNT}$  nicht. Die Nanopartikel zeigen also eine breite Größenverteilung in den Kompositen, deren Mittelwert deutlich kleiner als der limitierende innere Durchmesser der CNTs von 35 nm ist.



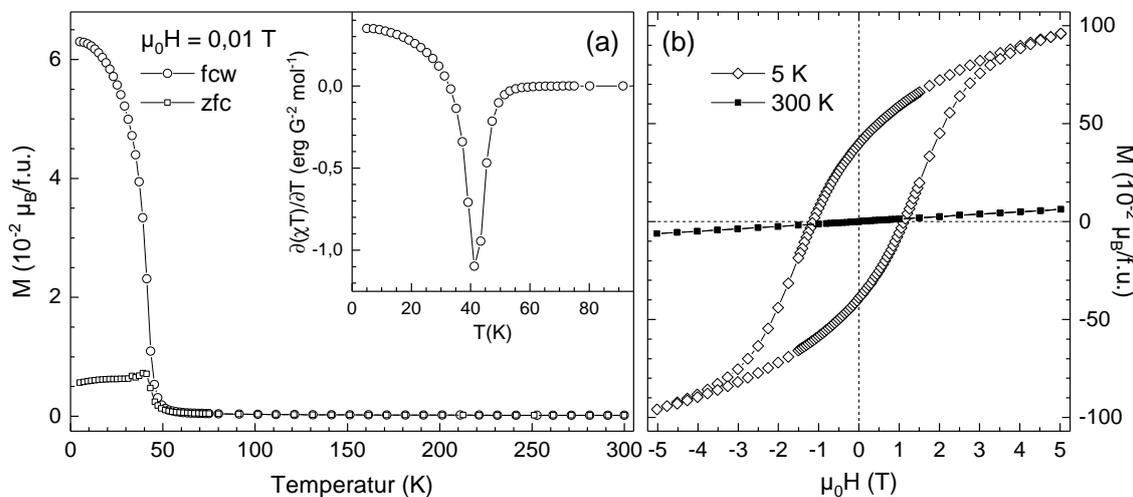
**Abbildung 2.2:** (a) REM-Aufnahmen von  $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{@CNT}$  mit Rückstreu- bzw. Sekundärelektronen-Detektor im Inset links unten. (b) TEM-Aufnahmen von einzelner mit  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  gefüllten CNT. Beide angepasst aus [215].

Der Massenanteil an  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Nanopartikeln im  $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{@CNT}$ -Kompositmaterial wurde mit Hilfe von TGA-Messungen in synthetischer Luft zu 29,5(10) wt% bestimmt, die exemplarisch in Abbildung 2.1 b) dargestellt sind. Während die ungefüllten CNTs ab ca. 650 °C vollständig verbrennen, bleibt im Fall von  $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{@CNT}$ , dessen Zersetzung bei ca. 375 °C einsetzt, ein Rückstand zurück. Von diesem kann unter der Annahme einer vollständigen Oxidation zu  $\text{MnO}_2$  auf den  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Massenanteil von 29,5(10) wt% geschlossen werden. Im Verlauf der TGA-Kurve von  $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{@CNT}$  ist außerdem eine leichte Massenzunahme vor Beginn der deutlichen Abnahme zu beobachten. Die Zunahme kann der Oxidation von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Partikeln außerhalb der CNTs zugeschrieben werden, die nicht durch Kohlenstoffmäntel geschützt sind und deswegen bei geringeren Temperaturen als diejenigen im Inneren oxidieren [112]. Aus dem Maximum des Anstiegs lässt sich eine Obergrenze von 5 wt% an  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  außerhalb der CNTs abschätzen. Die Oxidation der CNTs beginnt in  $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{@CNT}$  bei niedrigeren Temperaturen als im ungefüllten Zustand, da zum einen der Füllprozess Defekte an den Oberflächen der CNTs hervorrufen kann und zum anderen die Reaktivität der  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Partikel mit Sauerstoff die Zersetzung beschleunigt. Zusammenfassend zeigt die Charakterisierung mittels XRD, REM/TEM und TGA, dass ein Verbundmaterial basierend auf mehrwandigen CNTs mit kristallinen  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Nanopartikeln, die sich überwiegend im Inneren der CNTs befinden, hergestellt werden konnte.

Magnetisierungsmessungen sind bei den synthetisierten Kompositmaterialien eine aussagekräftige Charakterisierungsmethode, weil sich die magnetischen Eigenschaften von

MnO und Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> grundlegend unterscheiden. Während MnO bei einer Temperatur von ca. 120 K einen Übergang in eine antiferromagnetisch geordnete Phase zeigt [179, 294], ordnet Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ferrimagnetisch<sup>1</sup> bei ca. 40 K [38, 79, 250]. Die Ergebnisse von temperatur- ( $T = 5 - 300$  K) und feldabhängigen ( $\mu_0 H = 0 - 5$  T) Magnetisierungsmessungen an Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CNT sind in Abbildung 2.3 a) bzw. b) dargestellt. Die in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragenen Daten, aufgenommen bei  $\mu_0 H = 0,01$  T sowohl mit (fc) als auch ohne Feld (zfc) abgekühlt, zeigen mit abnehmender Temperatur zunächst einen flach ansteigenden Magnetisierungsverlauf, der ab ca. 60 K zunehmend steiler wird und in einem stufenartigen Verlauf bei 41 K mündet. Die Ableitung  $\partial(\chi T)/\partial T$  der statischen magnetischen Suszeptibilität der fc-Daten, dargestellt im Inset von Abbildung 2.3 a), folgt einem  $\lambda$ -artigen Peak mit Minimum bei  $T_C = 41(2)$  K, was auf einen Phasenübergang zweiter Ordnung hindeutet.

Das Auftreten einer deutlichen Hysterese in den Magnetisierungsdaten bei 5 K in Abbildung 2.3 b) mit einer Remanenz von  $M_R = 0,39(3) \mu_B/f.u.$  und einer Koerzitivität von  $H_{K0} = 11,3(5)$  kOe spricht für eine ferrimagnetische Ordnung unterhalb der Phasenübergangstemperatur  $T_C$ . Die Magnetisierung bei 300 K folgt hingegen einem linearen Verlauf in Abhängigkeit des externen Magnetfeldes ohne Hysterese. Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Nanopartikel zeigen im Allgemeinen stark synthese- und größenabhängige magnetische Eigenschaften [38, 250]. Deshalb sind keine quantitativen Analysen anhand eines Literaturvergleichs,



**Abbildung 2.3:** (a) Magnetisierung von Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CNT in Abhängigkeit der Temperatur, aufgenommen bei  $\mu_0 H = 0,01$  T; Inset: Ableitung des Produkts aus molarer statischer Suszeptibilität  $\chi = M/H$  und der Temperatur  $T$ . (b) Magnetisierung von Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CNT in Abhängigkeit des externen Magnetfeldes, aufgenommen bei  $T = 5$  K bzw.  $T = 300$  K. Beide angepasst aus [215].

<sup>1</sup> Ferrimagnetische Ordnung beruht analog zu antiferromagnetischer (vgl. Kap. 1.1.2) auf der antiparallelen Ausrichtung benachbarter magnetischer Momente, die sich allerdings in ihrem Betrag unterscheiden.

wie die Bestimmung des  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Massenanteils in  $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{@CNT}$  über die Sättigungsmagnetisierung, möglich. Die Parameter  $M_R$  und  $H_{K_0}$  der ferrimagnetisch geordneten Phase stimmen mit denjenigen aus [38] überein. Außerdem bestätigt die Abwesenheit von Anomalien um 120 K, welche die für MnO charakteristische antiferromagnetische Ordnung andeuten könnten, die vollständige Umwandlung von MnO in  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  während der Synthese von  $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{@CNT}$ .

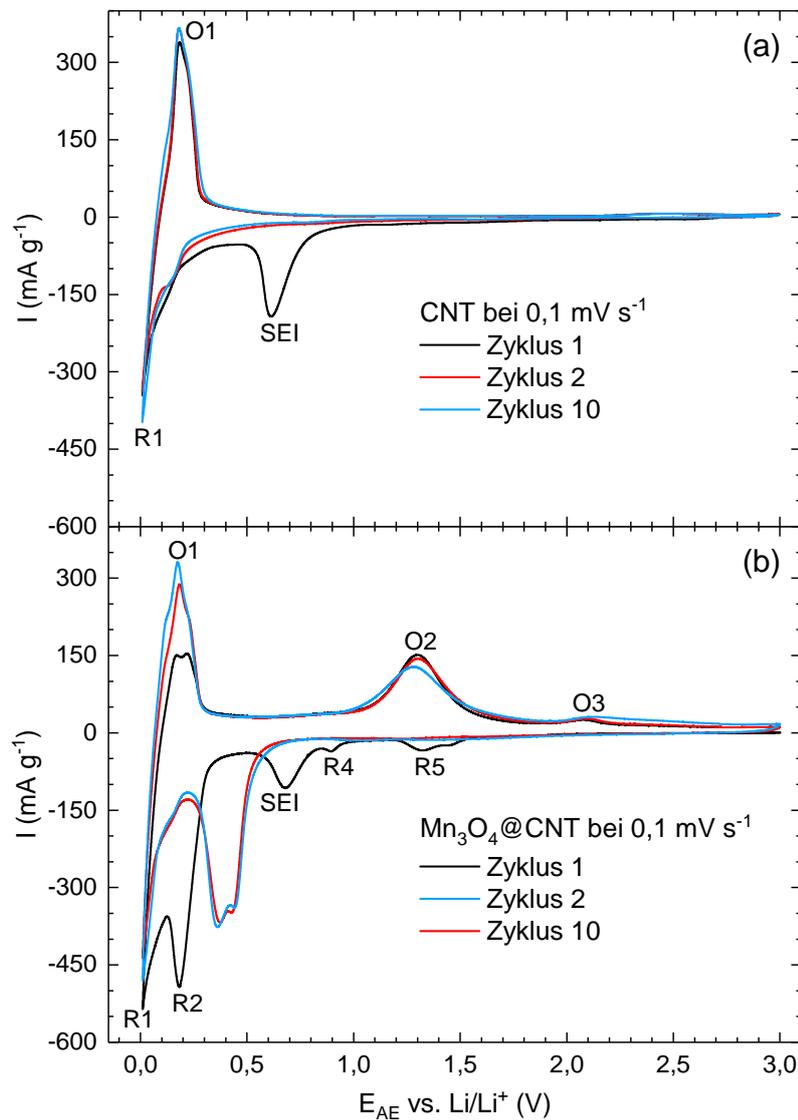
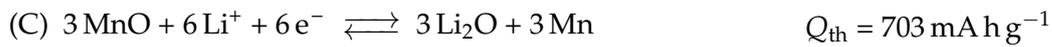
### 2.1.2 Elektrochemische Untersuchungen an $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{@CNT}$

Die elektrochemischen Eigenschaften des Komposits  $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{@CNT}$  wurden mittels zyklischer Voltammetrie und galvanostatischer Zyklisierung im Potentialbereich von 0,01 – 3,0 V gegen  $\text{Li}/\text{Li}^+$  untersucht. Dabei wurden Vergleichsmessungen an den ungefüllten CNTs durchgeführt, die als Ausgangsmaterial für den Füllprozess dienten, um die Vorteile des Kompositmaterials aufzeigen zu können. Beiden Materialien musste bei der Elektrodenpräparation im Rührverfahren (vgl. Kap. 1.2.3) kein Leitruß zugesetzt werden, um mechanisch und elektrochemisch stabile Elektroden zu erhalten [245]. Das Massenverhältnis von Aktivmaterial zu PVDF-Binder betrug 86:14. Magnetisierungsmessungen und TEM-Aufnahmen an zuvor zyklisierten Proben erweitern die elektrochemische Charakterisierung. In Abbildung 2.4 a) sind CVs der ungefüllten CNTs und in (b) von  $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{@CNT}$  bei einer Scanrate von  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$  dargestellt. Im ersten Zyklus, der mit einer negativen, d. h. reduktiven, Spannungsrampe beginnt, werden bei  $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{@CNT}$  fünf Reduktions- (R1-R5) und drei Oxidationspeaks (O1-O3) beobachtet. Das Redoxpeakpaar R1/O1 und der irreversible Reduktionspeak SEI sind ebenso im CV der ungefüllten CNTs sichtbar und werden deren Eigenschaften folgendermaßen zugeordnet: Die Bildung der SEI an der Oberfläche der CNTs wird durch die irreversible Reduktion bei 0,7 V angezeigt [92, 255]. Das ausgeprägte Redoxpaar R1/O1 bei 0,1 V signalisiert die Interkalation bzw. Deinterkalation von  $\text{Li}^+$ -Ionen zwischen den graphitischen Schichten der mehrwandigen CNTs [56, 338]. In diesem Zusammenhang weisen die Schulter von R1 bei 0,15 V (v. a. Abb. 2.4 a)) und die Aufspaltung von O1 (v. a. Abb. 2.4 b)) auf das *Staging*-Phänomen hin, das auch für Graphit-Elektroden berichtet wird [331] (vgl. Kap. 1.3.3). Unterschiede in den CVs von CNTs und  $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{@CNT}$  bezüglich der Redoxmerkmale der CNTs, wie die stärkere Zunahme der Peakstromstärke von O1 im Zyklusverlauf bei  $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{@CNT}$  (Abb. 2.4 b)), sind durch den Einfluss des Füllprozesses erklärbar.

Alle weiteren redoxaktiven Merkmale im CV von  $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{@CNT}$  (R2, R4, R5, O2, O3) können mit dem elektrochemischen De-/Lithierungsmechanismus von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  erklärt werden. Dieser wurde in der Literatur anhand von *ex situ* XRD [86, 379] und *in situ* XRD bzw. XAS<sup>2</sup> [183] bereits detailliert untersucht.

<sup>2</sup> Abkürzung des englischen Begriffes *X-ray absorption spectroscopy*, d. h. Röntgenabsorptionsspektroskopie.

Folgende Reaktionsschritte, die teilweise miteinander überlappen [183], sind zu berücksichtigen:



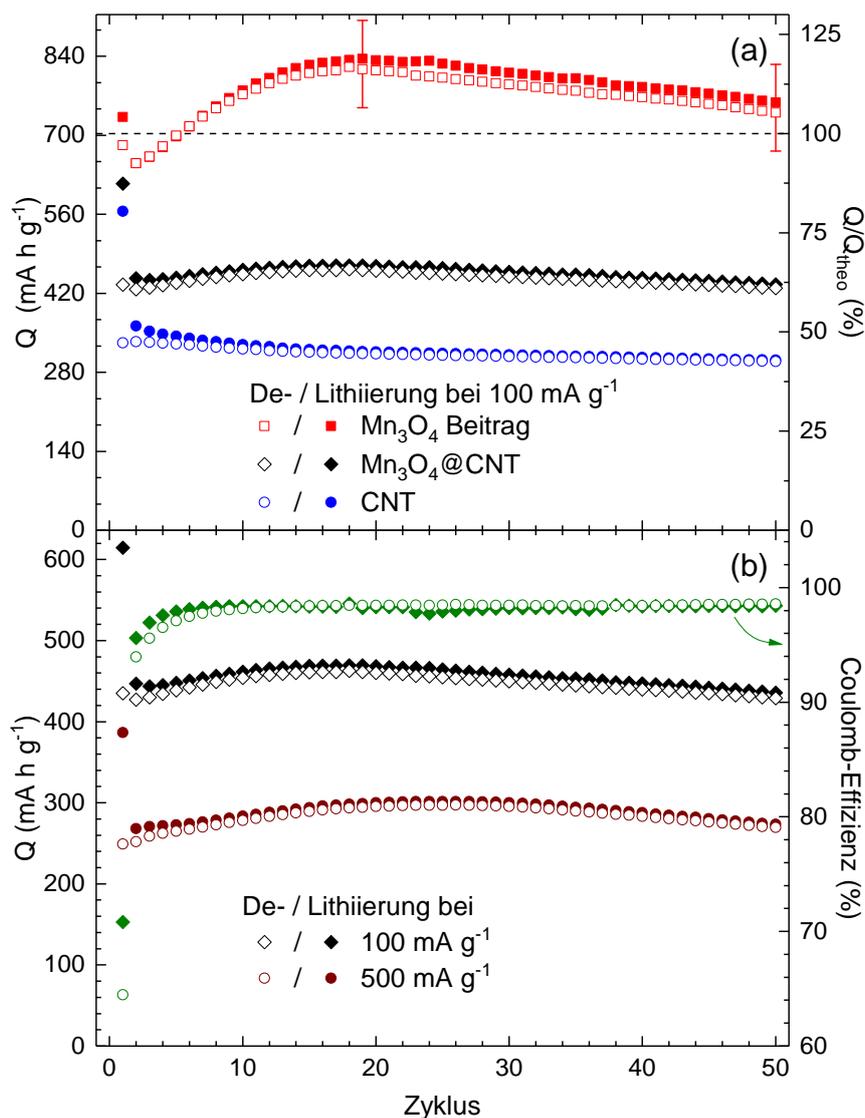
**Abbildung 2.4:** Zyklovoltammogramme von in (a) ungefüllten CNTs und in (b)  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ @CNT bei einer Scanrate von  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ . In Bezug zum Text sind Reduktionspeaks mit „Ri“ und Oxidationspeaks mit „Oi“ sowie die reduktive „SEI“-Bildung gekennzeichnet. Beide angepasst aus [215].

Die Interkalation von  $\text{Li}^+$ -Ionen in  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (A) zeigt sich im ersten Halbzyklus in Reduktionspeak R5 bei 1,3 V. Die angrenzende Schulter bei 1,45 V ist möglicherweise auf die Reduktion kleiner Mengen amorpher Manganoxide mit einem höheren Oxidationszustand als  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , wie z. B.  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  [95], zurückzuführen [183]. Im weiteren Verlauf ist Peak R4 bei 0,9 V mit der Reduktion (B) von  $\text{LiMn}_3\text{O}_4$  zu  $\text{MnO}$  verknüpft und Peak R2 bei 0,2 V entspricht der Konversion (C) von  $\text{MnO}$  zu elementarem  $\text{Mn}$  und  $\text{Li}_2\text{O}$ . Die Konversionsreaktion (C) wird als einzige der aufgeführten Reaktionen als vollständig reversibel berichtet [86]. Der zugehörige Oxidationspeak O2, bei dem  $\text{Mn}$  zu  $\text{MnO}$  oxidiert wird, tritt im CV von  $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{CNT}$  bei 1,3 V auf. Ein zusätzlicher Oxidationspeak O3 bei 2,1 V könnte die partielle Rückreaktion zu  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  anzeigen [142, 162]. Im zweiten Zyklus sind die Reduktionspeaks R5 und R4 kaum noch vorhanden und R2 spaltet sich in einen Doppelpeak auf, der zu höheren Potentialen um ca. 0,4 V verschoben ist. Die Veränderungen bei R2 können auf die strukturellen Änderungen während der Konversionsreaktion (C) zurückgeführt werden, bei der sich unter Ausdehnung  $\text{Mn}$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  bilden, die keine kristalline Fernordnung mehr aufweisen [183, 271, 380]. Im zweiten oxidativen Halbzyklus verändern sich O2 und O3 kaum und auch im weiteren Verlauf bis Zyklus zehn sind die beobachtbaren elektrochemischen Prozesse im CV (Abb. 2.4 b)) reversibel, was für eine gute Zyklenstabilität von  $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{CNT}$  spricht.

Das Kompositmaterial  $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{CNT}$  wurde des Weiteren mit galvanostatischen Lade- und Entladetests (GCPLs) bei einer spezifischen Stromstärke von  $100 \text{ mA g}^{-1}$  untersucht. Dabei entspricht der Ladeprozess einer Lithiierung, d. h. der Reduktion des Aktivmaterials, während bei der Entladung dieses entsprechend delithiiert wird. Die erreichten spezifischen Kapazitäten von  $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{CNT}$  und der ungefüllten CNTs sind in Abbildung 2.5 a) für die ersten 50 Zyklen dargestellt. Beide Materialien weisen im ersten Ladezyklus einen großen irreversiblen Beitrag aufgrund der SEI-Bildung auf, erkennbar an den großen Differenzen zwischen anfänglichen Lade- und Entladekapazitäten von  $614/435 \text{ mA h g}^{-1}$  für  $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{CNT}$  bzw.  $566/332 \text{ mA h g}^{-1}$  für die CNTs. Die ungefüllten CNTs erreichen eine maximale Entladekapazität von  $334 \text{ mA h g}^{-1}$  im zweiten Zyklus, die bis zum 50. Zyklus langsam auf  $299 \text{ mA h g}^{-1}$ , d. h. 90% davon, abnimmt. Das  $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{CNT}$ -Komposit zeigt anfänglich steigende Kapazitäten mit einem Entlademaximum von  $463 \text{ mA h g}^{-1}$  im 18. Zyklus, von dem 93%, d. h.  $429 \text{ mA h g}^{-1}$ , in Zyklus 50 erhalten bleiben. Folglich führt die Füllung mit  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Nanopartikeln zu mehr als 40% größeren spezifischen Kapazitäten bei vergleichbarer Zyklenstabilität mit ungefüllten CNTs. Der anfängliche Kapazitätsanstieg von  $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{CNT}$  könnte auf die zunächst schlechte Kontaktierung der  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel, die außerhalb der CNTs vorliegen, zurückzuführen sein und wurde auch in anderen Untersuchungen an  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{CNT}$ -Kompositmaterialien gefunden [184, 318].

Um den Beitrag von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (29,5 wt% in  $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{CNT}$ ) an den spezifischen Kapazitäten von  $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{CNT}$  zu beurteilen, wurden die experimentell bestimmten Kapazitäten der ungefüllten CNTs von den Kompositkapazitäten nach Gleichung 1.20 normiert ab-

gezogen. Die so ermittelten spezifischen Kapazitäten des  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Anteils sind in Abbildung 2.5 a) mit aufgetragen. Der Kapazitätsverlust im ersten Zyklus resultiert aus der Irreversibilität der Lithierungsschritte (A) und (B) (vgl. R4/R5 in Abb. 2.4 b)). Die beigetragene Lade-/Entladekapazität von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ist mit  $829/820 \text{ mA h g}^{-1}$  im 18. Zyklus am größten, wovon im 50. Zyklus noch 90% erreicht werden. Erstaunlicherweise wird die theoretische Erwartung, basierend auf Konversionsreaktion (C), deutlich überschritten,

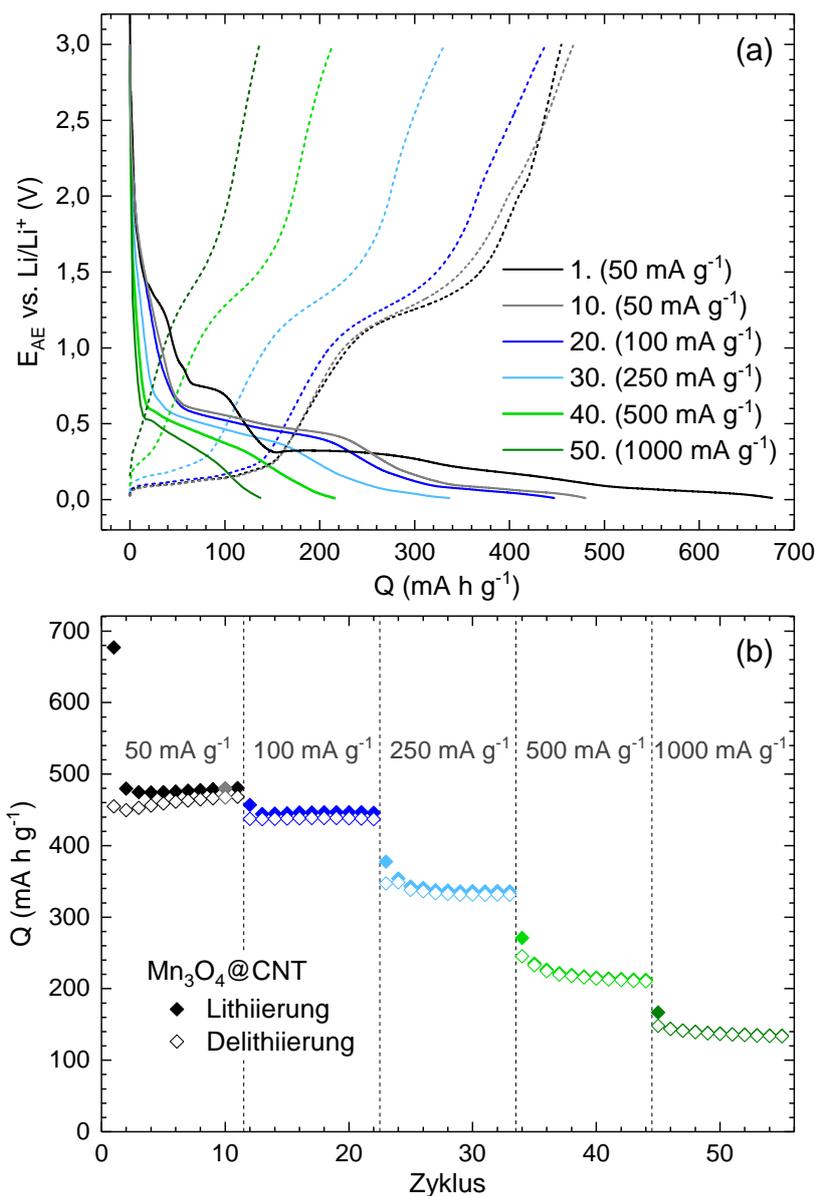


**Abbildung 2.5:** Spezifische Kapazitäten im Zyklusverlauf: (a) Ungefüllte CNTs (Kreise),  $\text{Mn}_3\text{O}_4@CNT$  (Rauten) und die spezifischen Beiträge von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  in  $\text{Mn}_3\text{O}_4@CNT$  (Quadrate) bei GCPLs mit  $100 \text{ mA g}^{-1}$ ; die Beiträge wurden auf Grundlage eines  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Massenanteils von 29,5 wt% nach Gleichung 1.20 bestimmt; die gestrichelte Linie kennzeichnet die theoretische Kapazität der Konversionsreaktion (C). (b)  $\text{Mn}_3\text{O}_4@CNT$  bei GCPLs mit  $100/500 \text{ mA g}^{-1}$  (Rauten/Kreise); für die zugehörigen Coulomb-Effizienzen (grün) gilt die rechte Ordinate. Beide angepasst aus [215].

was mit dem Beitrag der Oxidation O3 (s. Abb. 2.4 b)), die mit der Rückreaktion zu  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  verknüpft wurde [17, 162], und eventuell damit verbundener Reduktionsprozesse erklärt werden könnte. Eine quantitative Analyse dieses Beitrags und damit der Reversibilität der Schritte (A) und (B) ist aufgrund der experimentellen Unsicherheit von  $\pm 8\%$ , die auf den Fehlern des  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Massenanteils und der Elektrodenmasse gründet, nicht sinnvoll. Dennoch lässt sich aus den erreichten spezifischen Kapazitäten schließen, dass alle  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel in  $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{CNT}$ , insbesondere auch diejenigen innerhalb der CNTs, an der Konversion zu elementarem Mn beteiligt sind und über 50 Zyklen vollständig reversibel zwischen Mn und MnO zyklert werden kann. Weitere GCPLs bei  $100 \text{ mA g}^{-1}$  zeigen, dass die Abnahme der Kapazitäten für über 100 Zyklen mit  $0,3\%$  pro Zyklus gleichbleibend gering bleibt.

Die gute Zyklenstabilität bestätigt sich auch bei Erhöhung der Zyklierrate auf  $500 \text{ mA g}^{-1}$ , was in Abbildung 2.5 b) zu sehen ist, in der die Coulomb-Effizienzen von beiden GCPLs mit aufgetragen sind. Diese liegen bei beiden Messungen ab dem achten Zyklus bei  $98\% - 99\%$ . Die erreichten spezifischen Kapazitäten sind bei der GCPL mit  $500 \text{ mA g}^{-1}$  um ca.  $35\%$  geringer als diejenigen bei  $100 \text{ mA g}^{-1}$ , wobei die maximale Entladekapazität bei  $500 \text{ mA g}^{-1}$  mit  $297 \text{ mA h g}^{-1}$  im 25. Zyklus erreicht wird.

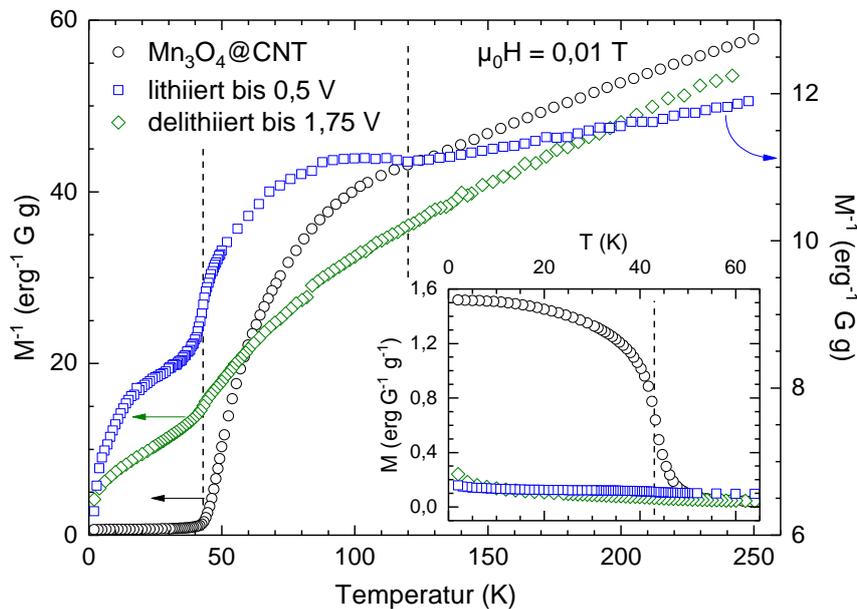
Die Ergebnisse eines weiteren Lade-/Entladetests bei verschiedenen Stromstärken von  $50 - 1000 \text{ mA g}^{-1}$  sind in Abbildung 2.6 zu sehen. In den Potentialverläufen (Abb. 2.6 a)) entsprechen mit zunehmender Kapazität abfallende Verläufe einer Lithiierung und steigende einer Delithiierung. Aus diesen Daten können anhand der plateauartigen Bereiche die elektrochemischen Prozesse voneinander getrennt und Unterschiede zwischen den verschiedenen Zyklierraten ausgemacht werden. Im ersten Lithiierungs-Halbzyklus sind alle im CV beobachteten Reduktionen R1-R5 (s. Abb. 2.4 b)) auch im gezeigten Potentialverlauf zu erkennen. Die Redoxpaare R1/O1 und R2/O2 sind anhand von Plateaus um  $0,1/0,1 \text{ V}$  bzw.  $0,5/1,3 \text{ V}$  bei der Lithiierung/Delithiierung, auch in den Folgezyklen, besonders deutlich identifizierbar. Die Erhöhung des Ent-/Ladestroms von  $50 \text{ mA g}^{-1}$  auf  $100$  bzw.  $250 \text{ mA g}^{-1}$  verändert die grundlegenden Potentialverläufe nicht, wohingegen die Ausprägung der Plateaus und somit die erreichten spezifischen Kapazitäten geringer ausfallen. Bei  $500$  und  $1000 \text{ mA g}^{-1}$  hingegen verschwinden die Plateaus, die die  $\text{Li}^+$ -De-/Interkalation (O1/R1) in den CNTs anzeigen, was vermutlich auf Überspannungen durch den Zellaufbau zurückgeführt werden kann. Flache Verläufe bei  $0,4/1,4 \text{ V}$  bei der Lithiierung/Delithiierung weisen weiterhin auf das reversible Ablaufen der Konversionsreaktion (C) hin. Höhere Ent-/Ladeströme führen erwartungsgemäß zu einem Abfall der spezifischen Kapazitäten, wobei maximale Entladekapazitäten von  $468, 439, 349, 249$  und  $148 \text{ mA h g}^{-1}$  bei  $50, 100, 250, 500$  bzw.  $1000 \text{ mA g}^{-1}$  erzielt werden. Im Vergleich zur GCPL bei konstant  $500 \text{ mA g}^{-1}$  (s. Abb. 2.5 b)) fallen die spezifischen Kapazitäten geringer aus, was vermutlich an stärkeren Überladungseffekten bei der anfänglichen Zyklierung mit  $50 \text{ mA g}^{-1}$  liegt.



**Abbildung 2.6:** GCPL-Daten von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ @CNT bei verschiedenen Zyklerraten von  $50 - 1000 \text{ mA g}^{-1}$ : (a) Potentialverläufe im jeweils gekennzeichneten Lithierungs- (durchgezogene Linien) und Delithierungszyklus (gestrichelte Linien). (b) Spezifische Kapazitäten im Zyklusverlauf. Beide angepasst aus [215].

Magnetisierungsmessungen an zwei galvanostatisch zyklerten  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ @CNT-Proben dienen der Bestätigung der ablaufenden elektrochemischen Prozesse (B) und (C). Die entsprechenden GCPLs wurden bei  $5 \text{ mA g}^{-1}$  bis  $0,5 \text{ V}$  ( $163 \text{ mA h g}^{-1}$ ) im ersten Lithierungs- bzw.  $1,75 \text{ V}$  ( $361 \text{ mA h g}^{-1}$ ) im zweiten Delithierungszyklus durchgeführt und die Arbeitselektroden wie in Abschnitt 1.2.3 beschreiben extrahiert. Die Daten der zugehörigen Magnetisierungsmessungen im Temperaturbereich von  $2 - 250 \text{ K}$  bei  $\mu_0 H = 0,01 \text{ T}$  (fc) sind in Abbildung 2.7 aufbereitet. Bei der Darstellung ist darauf zu achten, dass für die aufgetra-

gene inverse Magnetisierung  $M^{-1}$  unterschiedliche Skalierungen für die verschiedenen Proben gewählt wurden. Die unzyklierte Probe zeigt in diesem Fall bei  $T_C = 43(1)$  K den anhand von Abbildung 2.3 diskutierten Übergang in eine ferrimagnetisch geordnete Phase. Die zugehörige Stufe im Magnetisierungsverlauf ist bei der lithiierten Probe nur in sehr geringem Maße zu beobachten, woraus geschlossen werden kann, dass bei diesem Lithiierungsgrad maximal 1% des ursprünglich in  $Mn_3O_4@CNT$  enthaltenen  $Mn_3O_4$  noch verbleibt. Dies entspricht der Erwartung, da bei einem Potential von 0,5 V im ersten Halbzyklus die Reduktionen R3-R5 (s. Abb. 2.4b) und somit die Reaktionsschritte (A) und (B) bereits stattgefunden haben, d. h. die Konversion zu MnO abgeschlossen sein sollte. Im Verlauf der inversen Magnetisierung dieser lithiierten Probe ist eine schwach ausgeprägte Anomalie bei 120 K zu erkennen, die auf den für MnO charakteristischen Übergang in eine antiferromagnetische Phase hinweist. Die Magnetisierung der zusätzlich delithiierten Probe zeigt eine noch geringer ausgeprägte Signatur bei der ferrimagnetischen Ordnungstemperatur  $T_C$  und keine Anzeichen für einen Übergang bei 120 K. Bei diesem Delithiierungsgrad wird allerdings MnO im Aktivmaterial erwartet, da die Oxidation O2 der reversiblen Konversionsreaktion (C) durchlaufen wurde. Die Abwesenheit eines Anzeichens für den Übergang zur charakteristischen antiferromagnetischen Ordnung ist dadurch zu

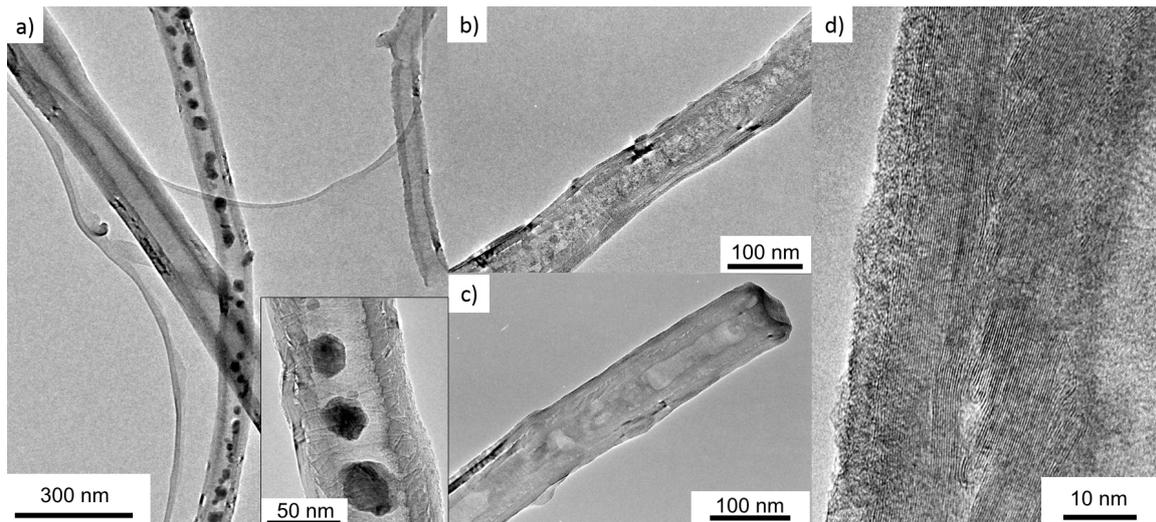


**Abbildung 2.7:** Inverse Magnetisierung in Abhängigkeit der Temperatur von unzykliertem  $Mn_3O_4@CNT$  sowie einer galvanostatisch mit  $5 \text{ mA g}^{-1}$  bis 0,5 V lithiierten und einer vollständig lithiierten und anschließend bis 1,75 V delithiierten Proben, aufgenommen bei  $\mu_0 H = 0,1 \text{ T}$ . Für die unzyklierte und die delithiierte Probe gilt die linke Ordinate, für die lithiierte Probe die rechte; gestrichelte Linien kennzeichnen die Ordnungstemperaturen von ferrimagnetischem  $Mn_3O_4$  ( $T = 43 \text{ K}$ ) und antiferromagnetischem  $MnO$  ( $T = 120 \text{ K}$ ). Inset: Magnetisierung aller Proben bei gleicher Skalierung. Angepasst aus [215].

erklären, dass das MnO bedingt durch die strukturellen Veränderungen während des Konversionsprozesses (C) in amorpher Form vorliegt [183]. Somit kann keine langreichweitige magnetische Ordnung mehr auftreten. Dahingegen liegt nach den Lithierungsprozessen (A) und (B) im ersten Halbzyklus noch kristalline Fernordnung vor, was durch die Beobachtung der für die antiferromagnetische Ordnung charakteristischen Anomalie deutlich wird.

TEM-Aufnahmen in Abbildung 2.8 von zwei  $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{CNT}$ -Proben, die galvanostatisch mit  $100 \text{ mA g}^{-1}$  zyklisiert und nach der 14. Lithierung bzw. 13. Delithierung extrahiert wurden, zeigen die morphologischen Auswirkungen der De-/Lithierungsprozesse auf die beiden Komponenten des  $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{CNT}$ -Verbundmaterials. Im Vergleich zu den unzyklisierten  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Nanopartikeln, die voneinander unterscheidbar in den CNTs aufgereiht sind (s. Abb. 2.8 a)), sind sowohl in der zuletzt lithiierten (b) als auch zuletzt delithiierten (c) Probe CNTs zu finden, bei denen sich die Füllung über einen weiten Bereich ausdehnt. Außerdem hebt sich das zyklisierte Füllmaterial im Kontrast des TEM deutlich weniger als die ursprünglichen  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel vom Kohlenstoffmantel ab, was auf eine geringere Dichte hindeutet. Diese Beobachtung ist konsistent mit der Annahme einer signifikanten Volumenausdehnung während der Lithierung, die beim untersuchten  $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{CNT}$  zur Agglomeration der Nanopartikel innerhalb der CNTs führt. Zwischen der zuletzt lithiierten und zuletzt delithiierten Probe gibt es keine offensichtlichen Unterschiede, was insofern mit dem bekannten Reaktionsmechanismus übereinstimmt, als dass die ursprüngliche kristalline  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Phase nicht zurück gebildet wird [183]. Die Abwesenheit von Unterschieden zwischen delithiierten und lithiierten Probe nach 13 bzw. 14 Zyklen lässt außerdem vermuten, dass die signifikante Veränderung von einzelnen  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Nanopartikeln im Ausgangsmaterial  $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{CNT}$  zu ausgedehnt gefüllten Bereichen in den zyklisierten Proben bereits durch die Volumenausdehnung während der ersten Lithierung stattfindet.

In Abbildung 2.8 d) ist eine hochauflösende TEM-Aufnahme eines CNT der zuletzt delithiierten  $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{CNT}$ -Probe zu sehen. Diese zeigt im Bereich der CNT-Wand eine geschichtete atomare Struktur, welche charakteristisch für die graphitisch angeordneten Lagen einer mehrwandigen CNT ist. Daraus lässt sich schließen, dass die elektrochemische Zyklisierung, insbesondere die Volumenänderungen des Füllmaterials, keine negativen Auswirkungen auf die Struktur der CNTs hat. Weiterhin wird an der Oberfläche eine ungeordnete Schicht von ca. 5 nm Dicke beobachtet, die sich der SEI zuordnen lässt. Zusammenfassend bestätigen die TEM-Untersuchungen, dass die CNTs eine stabile Ummantelung für die Manganoxid-Nanopartikel bereitstellen, die von den Volumenänderungen der Konversionsprozesse unbeeinflusst bleibt und so beständig ein leitfähiges Netzwerk zum Ladungstransport bereitstellen kann. Die Einbettung der Nanopartikel in die CNTs verhindert, dass diese durch strukturelle Schäden den Kontakt zu diesem Netzwerk verlieren, woraus die beschriebene gute Zyklenstabilität resultiert.



**Abbildung 2.8:** TEM-Aufnahmen von in (a) unzykliertem  $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{CNT}$  sowie mit  $100 \text{ mA g}^{-1}$  galvanostatisch zyklisierten Proben, die in (b) nach dem 14. Lithierungszyklus bzw. in (c) nach dem 13. Delithierungszyklus extrahiert wurden. (d) HRTEM-Aufnahme derselben Probe wie in (c). Aus [215].

### 2.1.3 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurde das Kompositmaterial  $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{CNT}$  untersucht, das die erfolgreiche Füllung von mehrwandigen CNTs mit  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Nanopartikeln aufzeigt. Der  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Massenanteil von 29,5 wt% kann in  $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{CNT}$  über mindestens 50 Zyklen vollständig zur reversiblen Konversionsreaktion (C) von  $\text{MnO}$  zu  $\text{Mn}$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  genutzt werden. Die physikalischen Charakterisierungsmethoden XRD, TGA, REM/TEM und Magnetisierungsmessungen bestätigen, dass phasenreine kristalline  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel mit einer Größe von ungefähr 15 nm größtenteils im Inneren der CNTs synthetisiert wurden. Die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen, CVs und GCPLs im Potentialbereich von 0,01 – 3,0 V gegen  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , können mit Hilfe der entsprechenden Ergebnisse von den ungefüllten CNTs, ergänzenden Untersuchungen an zyklisierten Proben sowie im Vergleich mit der Literatur zu  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Anodenmaterialien im Detail verstanden werden. Während der ersten Lithierung wird  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  in  $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{CNT}$  über  $\text{MnO}$  komplett zu metallischem  $\text{Mn}$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  reduziert (vgl. R4/R2 in Abb. 2.4 b)). Die anschließende Delithierung und Folgezyklen zeigen durch das Redoxpaar O2/R2 im CV (Abb. 2.4 b)) sowie gleichbleibenden bzw. leicht zunehmenden spezifischen Kapazitäten während der GCPLs (Abb. 2.5) eine stabile reversible Konversionsreaktion nach Reaktionsgleichung (C) an. Die spezifischen Beiträge von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  an den Kompositkapazitäten übersteigen mit einem Entlademaximum von  $820 \text{ mA h g}^{-1}$  bei  $100 \text{ mA g}^{-1}$  die theoretische Erwartung der Konversionsreaktion (C) von  $703 \text{ mA h g}^{-1}$ . Dies deutet auf einen reversiblen Beitrag durch die Rückbildung von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  hin, was durch das Auftreten des zusätzlichen Oxidationspeaks O3 im

CV (Abb. 2.4 b)) unterstützt wird. Ein entsprechendes oxidatives Merkmal ist nur in wenigen anderen Untersuchungen zu  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -basierten Elektrodenmaterialien, z. B. in [17, 95, 162, 187], zu finden. Als Ursache kommt eine verbesserte Reaktionskinetik im Verbund mit dem leitfähigen CNT-Netzwerk in Frage, welche die Rückreaktion zu  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  zumindest teilweise ermöglicht.

Das  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ @CNT-Kompositmaterial zeigt eine gute, jedoch nicht optimale, Zyklenstabilität mit konstanten Kapazitätsverlusten von 0,3% pro Zyklus bei  $100 \text{ mA g}^{-1}$  nach dem Entlademaximum von  $463 \text{ mA h g}^{-1}$  im 18. Zyklus. Dies lässt sich auf hauptsächlich zwei Ursachen zurückführen: zum einen liegen die Kapazitätsverluste der CNTs selbst bei über 0,2% pro Zyklus, zum anderen können die  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel, die außerhalb der CNTs vorliegen, die Zyklenstabilität beeinflussen, indem sie sich durch die mechanische Beanspruchung aufgrund von Volumenänderungen während der elektrochemischen Zyklisierung von den CNTs ablösen. Außerdem könnten Partikel auf der Oberfläche der CNTs durch Hemmung der  $\text{Li}^+$ -Aufnahme und -Abgabe deren Lithiumspeicherfähigkeit grundsätzlich beeinträchtigen.

Deutliche Kapazitätsverluste bei Erhöhung der Ent-/Ladestromstärke von  $100 \text{ mA g}^{-1}$  auf bis zu  $1000 \text{ mA g}^{-1}$  mit einer resultierenden Entladekapazität von  $148 \text{ mA h g}^{-1}$  können kinetischen Hemmungen von Konversionsreaktionen im Allgemeinen zugeschrieben werden [35]. Dies ist auch an einer großen Potentialdifferenz von 0,9 V des Redoxpaares  $\text{R}_2/\text{O}_2$  im CV (Abb. 2.4 b)), verursacht durch Reaktionsüberspannungen, zu erkennen.

In der Literatur finden sich einige Untersuchungen zu  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ - bzw.  $\text{MnO}$ -CNT-Verbundmaterialien [6, 184, 273, 318, 340, 343], die das Potential von CNTs als Kohlenstoffmodifikation in Elektrodenkompositen belegen. Allerdings ist die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Untersuchung die erste, in der die Manganoxid-Nanopartikel im Inneren der CNTs vorliegen. Ein Vorteil dieses Kompositmaterials ist es, dass bei der Elektrodenpräparation kein Leitruß zugesetzt werden muss [245], was die Energiedichte der Elektrode im Gesamten erhöht. Davon abgesehen zeigen zwei Untersuchungen mit  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Nanopartikeln auf der Oberfläche von CNTs mit einem  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Massenanteil von 42 bzw. 47 wt% spezifische Kapazitäten von ca.  $600 \text{ mA h g}^{-1}$  nach 35 Zyklen [318] und ca.  $700 \text{ mA h g}^{-1}$  nach 40 Zyklen [184] bei jeweils  $100 \text{ mA g}^{-1}$ . Die höheren Kapazitäten im Vergleich zum hier untersuchten  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ @CNT sind nur teilweise durch die größeren  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Massenanteile bedingt. Luo *et al.* [184] geben für ihre Kompositmaterialien durch  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  beigetragene Kapazitäten von bis zu  $1600 \text{ mA h g}^{-1}$  an, was nur durch zusätzliche elektrolytgebundene Lithiumspeichermechanismen erklärt werden kann, wie sie auch in den zuerst als Konversionsmaterial untersuchten Cobaltoxiden beobachtet werden [70, 155]. Dies ist beim hier untersuchten  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ @CNT aufgrund der Kohlenstoffummantelung nicht der Fall, was sich positiv auf die Langzeitstabilität der Elektrode auswirken sollte.

Insgesamt ist der vorgestellte Ansatz, Nanopartikel von Konversionsmaterialien in das Innere von CNTs einzubringen, sehr vielversprechend. Für das  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ @CNT-Kompositmaterial konnte gezeigt werden, dass die zugrunde liegende Konversionsreaktion (C) über mehr als 50 Zyklen vollständig reversibel umgesetzt werden kann und das CNT-Netzwerk davon keinen Schaden nimmt. Durch Steigerung des  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Massenanteils bzw. der Verwendung von anderen Übergangsmetalloxiden könnten in gefüllten CNT-Kompositmaterialien sehr hohe und stabile Gesamtkapazitäten erreicht werden.



## 2.2 CNT-Komposite mit Eisenoxid und Cobaltferrit

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zu Untersuchungen an Kompositmaterialien auf Grundlage von CNTs und Eisenoxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CNT}$ ) bzw. Cobaltferrit ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CNT}$ ) vorgestellt. Die zugehörigen elektrochemischen Charakterisierungsmessungen wurden von Florian Wilhelmi [329] und Lucas Möller [193] unter Anleitung des Autors durchgeführt. Bei beiden Oxiden handelt es sich um Konversionsmaterialien, die während der ersten Lithiierung in die metallischen Bestandteile Fe bzw. Co sowie  $\text{Li}_2\text{O}$  umgewandelt werden. Im Verbund mit den CNTs sollen die mit der Konversionsreaktion verbundenen negativen Effekte durch ein mechanisch stabiles und leitfähiges Netzwerk abgefangen werden (vgl. Kap. 1.3.3).

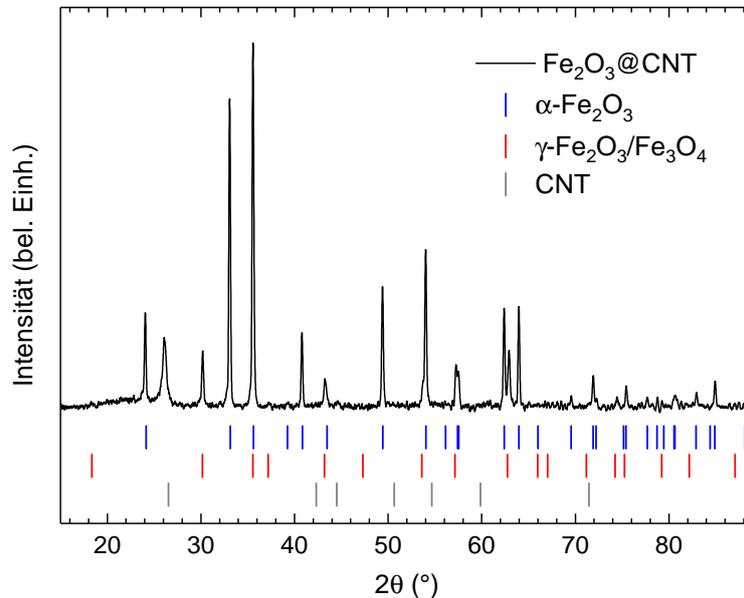
### 2.2.1 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CNT}$

Eisenoxide sind vielversprechende Materialien für elektrochemische Energiespeichersysteme, weil ihre Rohstoffe häufig vorkommen, preiswert und nicht umweltschädlich sind. Das Eisenoxid  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist in den vier unterschiedlichen strukturellen Modifikationen  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\epsilon$  bekannt [240], wovon Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) und Maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) natürlich vorkommen. Insbesondere  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ist wie andere oxidische Konversionsmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien ein viel beachtetes Forschungsthema [153, 228, 236]. Die Nachteile der Konversionsreaktion werden im Verbund mit Kohlenstoffmodifikationen ausgeglichen, um die hohe theoretische Kapazität von  $1007 \text{ mA h g}^{-1}$  bei Speicherung von  $6 \text{ Li}^+$  /f.u. vollständig reversibel nutzen zu können [57, 319, 346].

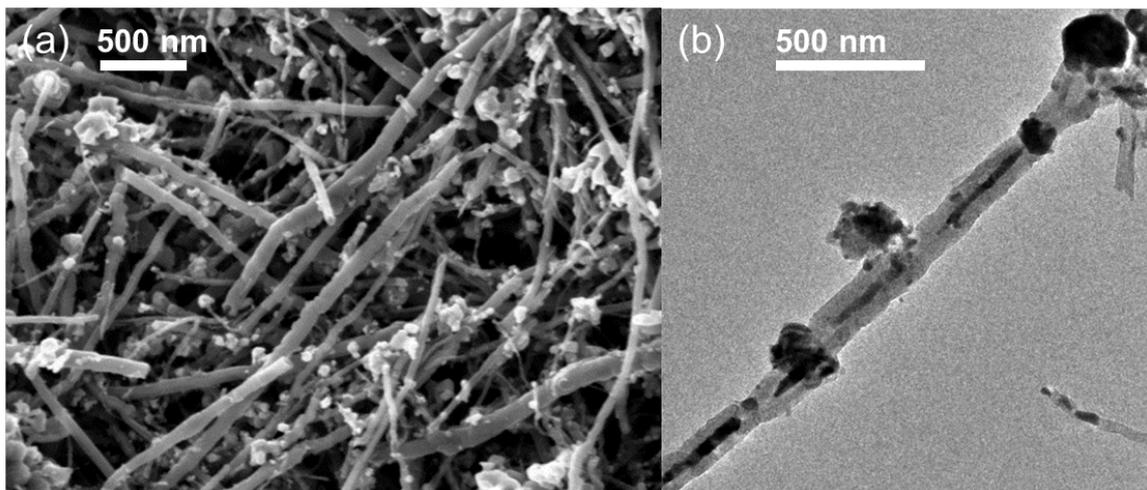
#### Physikalische Charakterisierung

Das untersuchte  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CNT}$ -Kompositmaterial wurde am Indian Institute of Science Education and Research Pune in der Arbeitsgruppe von Ashna Bajpai hergestellt und anhand von XRD und REM/TEM charakterisiert. Das Diffraktogramm von  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CNT}$  ist im Vergleich mit Referenz-Bragg-Positionen von  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [105],  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [223],  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [32] und Graphit [291] in Abbildung 2.9 dargestellt. Es sind hauptsächlich Bragg-Reflexe zu erkennen, die der  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Phase mit trigonaler Raumgruppe  $R\bar{3}c$  zugeordnet werden können. Allerdings zeigen vor allem die beiden zusätzlichen Reflexe bei  $30^\circ$  und  $63^\circ$  das Auftreten einer weiteren kristallinen Phase an. Aufgrund der fast identischen Referenzpositionen kann dabei nicht zwischen den beiden kubischen Strukturen  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mit Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$  unterschieden werden. Das Verhältnis der Peakintensitäten von  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  zu  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  deutet darauf hin, dass mehr als die Hälfte des vorhandenen Eisenoxidanteils als  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  vorliegt. Der Bragg-Reflex bei  $26^\circ$  im Diffraktogramm von  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CNT}$  wird Graphit zugeordnet, ist aber im Vergleich zur entsprechenden (002)-Referenzposition zu einem niedrigeren Beugungswinkel verschoben, was

auf größere Zwischenschichtabstände der graphitischen Schichten der CNTs hinweist. Zusammengefasst handelt es sich bei  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CNT}$  um ein Komposit aus CNTs und den verschiedenen kristallinen Eisenoxiden  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sowie  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  und/oder  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Eine Peakverbreiterung der den Eisenoxiden zugeordneten Reflexe, die auf nanoskalige Partikel hindeuten würde, wird nicht festgestellt.



**Abbildung 2.9:** Röntgendiffraktogramm von  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CNT}$ , wobei die experimentellen Daten [18] aufgrund einer Nullpunktverschiebung um  $0,15^\circ$  korrigiert sind. Zum Vergleich Referenz-Bragg-Positionen für Graphit aus ICSD #76767 [291], für  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  aus ICSD #184766 [105], für  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  aus ICSD #247034 [223] und für  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  aus ICSD #162349 [32].

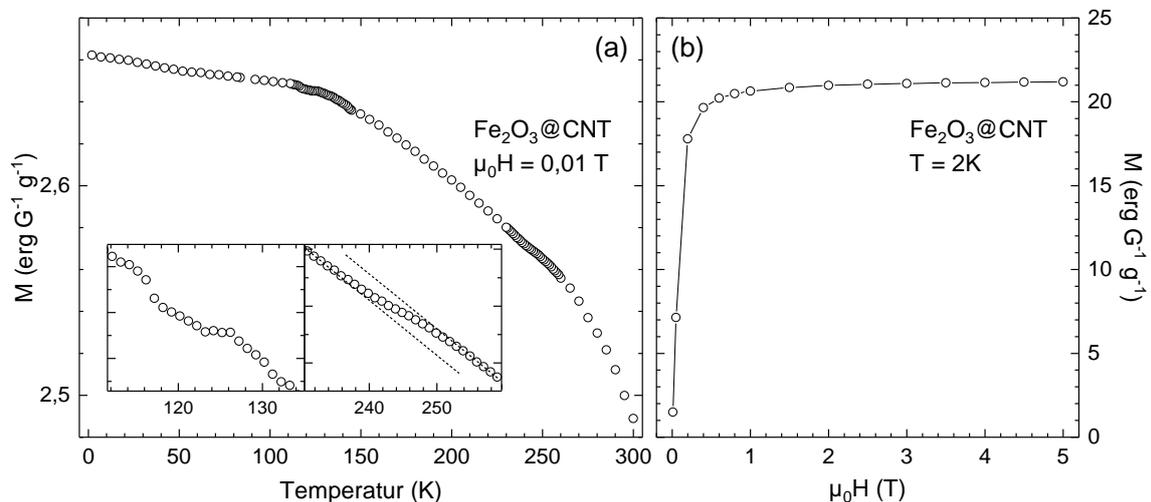


**Abbildung 2.10:** (a) REM- und (b) TEM-Aufnahme [18] von  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CNT}$ .

Die REM- (a) und TEM-Aufnahmen (b) in Abbildung 2.10 zeigen, dass im  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@CNT}$ -Komposit gefüllte CNTs vorliegen, allerdings auch viele Nanopartikel außerhalb der CNTs auftreten. Dieser Eindruck wird durch die rot-braune Farbe des Pulvermaterials, die charakteristisch für Hämatit ist, bekräftigt.

Das  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@CNT}$ -Komposit wurde anhand von Magnetisierungsmessungen untersucht, um mehr über die Zusammensetzung des Materials herauszufinden. Alle drei Eisenoxide  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  weisen magnetische Ordnungsphänomene auf, deren Übergang ins paramagnetische Regime erst bei Temperaturen oberhalb von 800 K stattfindet [278]. Weiterhin ist für  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  der sog. Morin-Übergang bei  $T_M = 260$  K charakteristisch, bei dem die antiferromagnetisch geordneten  $\text{Fe}^{3+}$ -Spins leicht gegeneinander verkippen, was in einem kleinen ferrimagnetischen Moment oberhalb der Morin-Übergangstemperatur  $T_M$  resultiert [196, 247, 257]. Der sog. Verwey-Übergang tritt in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bei Temperaturen um 125 K auf, wobei eine stufenartige Anomalie in der Magnetisierung beobachtet wird, die mit einer sprunghaftigen Zunahme des elektrischen Widerstands zu tieferen Temperaturen verknüpft ist [299, 300, 305].

Die Ergebnisse von temperatur- ( $T = 5 - 300$  K) und feldabhängigen ( $\mu_0 H = 0 - 5$  T) Magnetisierungsmessungen an  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@CNT}$  sind in Abbildung 2.11 dargestellt. Die in einem externen Feld von  $H = 100$  Oe während des Abkühlens aufgenommenen Daten in Abbildung 2.11 a) zeigen einen kontinuierlichen Anstieg der Magnetisierung zu tieferen Temperaturen. Dabei treten zwei Anomalien um 245 K und 125 K auf, die in den Insets von Abbildung 2.11 a) vergrößert sichtbar sind, und dem Morin- bzw. dem Verwey-Übergang zu-



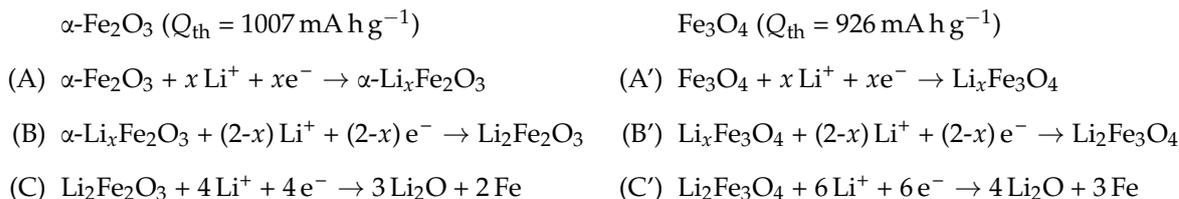
**Abbildung 2.11:** (a) Magnetisierung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@CNT}$  in Abhängigkeit der Temperatur, aufgenommen bei  $\mu_0 H = 0,01$  T; Inset: vergrößerte Darstellung der Anomalien um 125 und 245 K, wobei die gestrichelten Linien der optischen Führung dienen. (b) Magnetisierung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@CNT}$  in Abhängigkeit des externen Magnetfeldes, aufgenommen bei  $T = 2$  K.

geordnet werden können. Die beobachtete Abweichung der Morin-Temperatur vom Bulkwert ( $T_M = 260$  K) ist für  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Materialien ein bekanntes Partikelgrößen-abhängiges Phänomen [2, 382]. Anhand der in der Literatur berichteten Größenabhängigkeit der Morin-Temperatur kann die Größenordnung der  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@CNT auf 100 nm abgeschätzt werden. Die Magnetisierung in Abhängigkeit des externen Magnetfeldes bei 2 K in Abbildung 2.11 b) zeigt ab 1 T sättigendes Verhalten mit einer Sättigungsmagnetisierung von  $M_S = 21,0(3)$  erg G<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>. Der Betrag der Sättigungsmagnetisierung wird zur Abschätzung des gemeinsamen Massenanteils von  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> wiederum im Literaturvergleich verwendet. Die Magnetisierung des antiferromagnetisch geordneten  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist dabei mit unter 1 erg G<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> vernachlässigbar klein [28]. Für sowohl  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- [195] als auch Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Nanopartikel [348] werden Sättigungsmagnetisierungen von ca. 70 erg G<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> bei Temperaturen  $\leq 10$  K angegeben, woraus sich ein gemeinsamer Massenanteil von 30(8) wt% ergibt. Die Fehlerbehaftung resultiert aus der Berücksichtigung unterschiedlicher Literaturangaben inklusive abweichender Partikelgrößen bis hin zum Bulk.

### Elektrochemische Untersuchungen

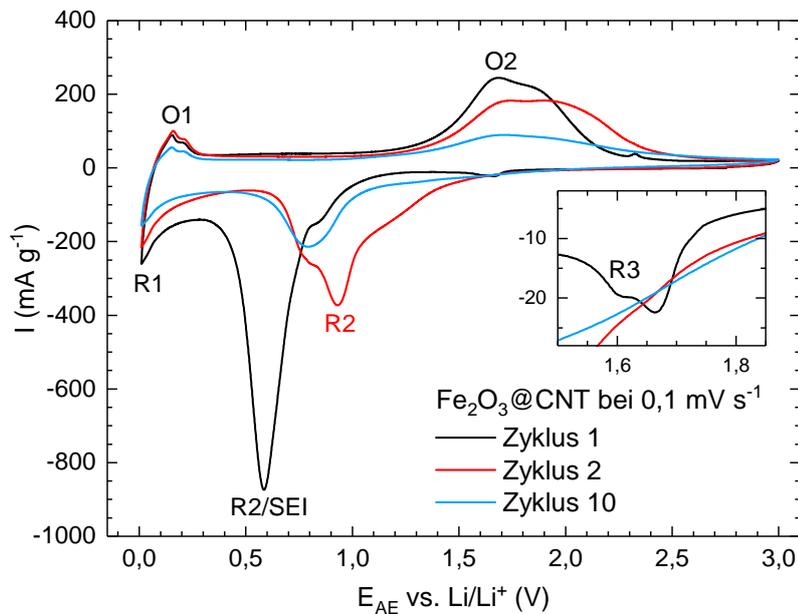
Die elektrochemische Charakterisierung von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@CNT wurde mittels zyklischer Voltammetrie und galvanostatischer Zyklisierung im Spannungsbereich zwischen 0,01 – 3,0 V durchgeführt. Die Elektroden wurden nach dem Rührverfahren (vgl. Kap. 1.2.3) im Massenverhältnis 9:1 mit PVDF-Binder präpariert. In diesem Fall liegen keine Vergleichsmessungen an den bei der Synthese verwendeten ungefüllten CNTs vor. Es werden jedoch ähnliche elektrochemische Eigenschaften wie diejenigen der für Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CNT verwendeten CNTs von Pyrograf Products (Typ PR-24-XT-HHT) erwartet (vgl. Kap. 2.1.2; Abb. 2.4, 2.5).

Das CV, beginnend bei einer Klemmspannung von 2,75 V mit einem reduktiven Scan mit 0,1 mV s<sup>-1</sup>, in Abbildung 2.12 zeigt in allen Zyklen jeweils zwei reduktiv und oxidativ aktive Bereiche R1, R2 sowie O1 und O2. Davon kann den CNTs das Redoxpaar R1/O1 um 0,1 V, welches die Interkalation bzw. Deinterkalation von Li<sup>+</sup>-Ionen anzeigt, und ein Beitrag zum stark ausgeprägten Reduktionspeak R2/SEI bei 0,6 V durch die irreversible Bildung der SEI im ersten Zyklus zugeordnet werden (vgl. Kap. 2.1.2; Abb. 2.4 a)). Alle weiteren Redoxmerkmale können mit dem De-/Lithierungsmechanismus der Eisenoxide, insbesondere  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nach folgenden Lithierungsschritten erklärt werden:



Die bei der Lithiierung von  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  stattfindenden Prozesse wurden von Larcher *et al.* [153, 154] mittels XRD, Röntgenabsorptions- und Mößbauer-Spektroskopie aufgeklärt. Dabei können in Nanopartikel bis zu  $1 \text{ Li}^+/\text{f.u.}$  interkaliert werden (A), bevor über die Zwischenphase  $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit kubischer Struktur (B) die Konversion zu metallischem Fe und  $\text{Li}_2\text{O}$  abläuft (C). Die Rückreaktion wird als nur teilweise reversibel berichtet, wobei neben FeO [194] auch  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [54, 115] gebildet werden kann.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  unterliegt nach anfänglicher Interkalation (A') ebenfalls einer Phasenumwandlung von der Spinell- zur Halit-Struktur  $\text{Li}_2\text{Fe}_3\text{O}_4$  (B') und wird anschließend zu metallischem Fe sowie  $\text{Li}_2\text{O}$  reduziert (C') [279, 281]. Da  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  während der ersten Lithiierung analog ein mehrstufiges Potentialprofil zeigt, sind die verschiedenen Eisenoxidphasen elektrochemisch kaum zu unterscheiden [341, 358].

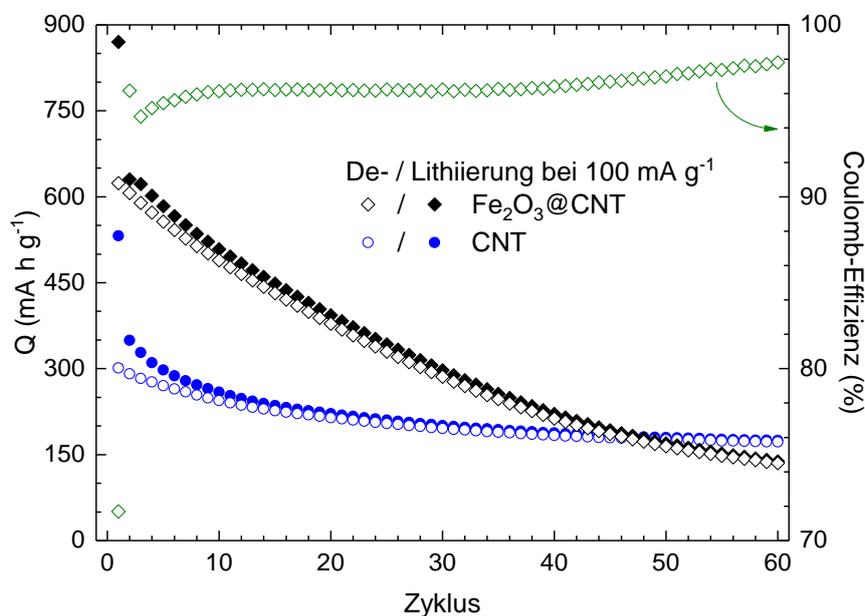
Im CV von  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CNT}$  (Abb. 2.12) ist die Interkalation von  $\text{Li}^+$ -Ionen in die ursprünglichen Eisenoxidphasen (A, A') vermutlich anhand des schwach ausgeprägten Reduktionspeaks R3 bei 1,6 V im ersten Zyklus, der im Inset von Abbildung 2.12 sichtbar ist, identifizierbar. Dieser überschneidet sich teilweise mit einem Reduktionsmerkmal des Zellaufbaus (vgl. Kap. 1.2.4), weshalb ein Doppelpick zu beobachten ist. Die Konversionsreaktionen (B, B') und (C, C') finden bei R2 bei einem Potential von etwa 0,6 V statt, wobei die Schulter um 0,8 V den schrittweisen Ablauf der beiden Prozesse andeutet. Im zweiten Zyklus verschiebt sich R2 zu 0,9 V und weist sowohl eine ausgedehnte Flanke bei höheren Potentialen um 1,2 V als auch eine deutlich ausgeprägte Schulter bei 0,8 V auf. Diese Schulter entwickelt sich im weiteren Verlauf bis Zyklus zehn zum einzig verbleibenden



**Abbildung 2.12:** Zyklovoltammogramm von  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CNT}$  bei einer Scanrate von  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ . Messergebnisse aus [329].

Reduktionspeak neben R1. Die Verschiebung von R2 zu höherem Potential stimmt mit der Erwartung signifikanter struktureller Veränderungen durch die Konversion im ersten Zyklus überein. Die zugehörige Oxidation O2 tritt in einem ausgedehnten Potentialbereich um 1,8 V auf, was auf mehrere Oxidationsschritte schließen lässt. Dies stimmt mit der Erwartung einer Rückreaktion zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  über die Oxidationsstufen  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  überein, was durch die Beobachtung zwei separater Maxima bei 1,7 und 1,9 V im zweiten Zyklus unterstützt wird. Der oxidativ aktive Bereich O2 weitet sich ab dem zweiten Zyklus zu höheren Potentialen aus, ohne dabei seine Position signifikant zu verändern, was dafür spricht, dass in allen Zyklen ähnliche Oxidationsprozesse, wenn auch mit abnehmender Intensität, ablaufen. Alle Redoxpeaks verlieren im Zyklenverlauf deutlich an Intensität, was auf eine geringe Zyklenstabilität des Komposits  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CNT}$  schließen lässt.

Die erzielten spezifischen Kapazitäten von  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CNT}$  und ungefüllter Pyrograf CNTs bei galvanostatischer Zyklisierung mit  $100 \text{ mA g}^{-1}$  sind in Abbildung 2.13 dargestellt. Das Kompositmaterial  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CNT}$  startet mit einer Lade-/Entladekapazität von  $870 / 624 \text{ mA h g}^{-1}$ , was einer Coulomb-Effizienz von 72% entspricht. Der große irreversible Beitrag ist unter anderem durch die SEI-Bildung bedingt. Im Zyklenverlauf nehmen die Kapazitäten zügig ab, sodass im 10. bzw. 50. Zyklus nur noch 78% ( $489 \text{ mA h g}^{-1}$ ) und 26% ( $165 \text{ mA h g}^{-1}$ ) der anfänglichen Entladekapazität vorhanden sind. Die geringe Zyklenstabilität führt dazu, dass die spezifischen Kapazitäten ab dem 48. Zyklus unter diejenigen der Pyrograf CNTs sinken.



**Abbildung 2.13:** Spezifische Kapazitäten im Zyklenverlauf von ungefüllten CNTs (Kreise) und  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CNT}$  (Rauten) bei GCPLs mit  $100 \text{ mA g}^{-1}$ . Für die zugehörigen Coulomb-Effizienzen von  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CNT}$  (grüne Rauten) gilt die rechte Ordinate. Messergebnisse aus [329].

Eine quantitative Bestimmung des Beitrags der Eisenoxid-Nanopartikel zu den spezifischen Kapazitäten von  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CNT}$  ist nicht möglich. Zum einen wurde aufgrund der schlechten Zyklenstabilität auf eine Bestimmung des genauen Massenanteils an Eisenoxid mittels TGA verzichtet. Zum anderen sind die spezifischen Kapazitäten der zur Synthese verwendeten CNTs nicht bekannt. Diese liegen unterhalb denjenigen der Pyrograf CNTs, wie aus dem Vergleich der Intensitäten der zugehörigen Redoxpeaks R1/O1 in den CVs (Abb. 2.12, 2.4 a)) ersichtlich wird. Um einen ungefähren Vergleich zwischen theoretisch möglicher und tatsächlich erreichter Kapazität vornehmen zu können, wird angenommen, dass die CNTs eine spezifische Kapazität von  $250 \text{ mA h g}^{-1}$  beitragen und 60(10) wt% des  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CNT}$ -Materials Eisenoxid sind, also das Doppelte des anhand der Magnetisierungsmessungen (Abb. 2.11) abgeschätzten  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Anteils. Daraus leitet sich mit der theoretischen Kapazität der Eisenoxide von  $\sim 1000 \text{ mA h g}^{-1}$  eine Erwartung von  $700(100) \text{ mA h g}^{-1}$  für  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CNT}$  ab. Die Entladekapazität bei der ersten Delithierung von  $624 \text{ mA h g}^{-1}$  stimmt damit im unteren Toleranzbereich überein, was darauf hindeutet, dass zumindest einmal die vollständige Konversion zu metallischem Fe und anschließend zurück zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  elektrochemisch umgesetzt werden könnte. Allerdings muss festgehalten werden, dass die gewünschte Verbesserung der Zyklenstabilität im Verbund mit den CNTs ausbleibt. Die wahrscheinlichste Ursache dafür ist, dass ein zu großer Anteil der Eisenoxid-Partikel außerhalb der CNTs vorliegt. Durch die mechanische Beanspruchung aufgrund der Volumenänderungen können sich diese während der elektrochemischen Zyklierung von den CNTs ablösen, wodurch die Aufrechterhaltung eines elektrochemisch aktiven Netzwerks nicht gewährleistet ist. In diesem Zusammenhang zeigen die Ergebnisse einer früheren Arbeit ebenso, dass ein Komposit aus CNTs und mesoporösem  $\text{Co}_3\text{O}_4$  außerhalb dieser keine verbesserte Zyklenstabilität aufweist [244, 322].

Untersuchungen in der Literatur zeigen, dass Eisenoxid-basierte Kompositmaterialien nicht auf die schlechte Zyklenstabilität des vorliegend untersuchten  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CNT}$  beschränkt sind. In [346] ist die elektrochemische Charakterisierung von  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -gefüllten mehrwandigen CNTs veröffentlicht. Mit einem  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Anteil von 30 wt% wird dabei eine erste spezifische Entladekapazität von  $573 \text{ mA h g}^{-1}$  bei  $100 \text{ mA g}^{-1}$  erreicht, von der 90% im 50. Zyklus erhalten bleiben. Dies übertrifft die theoretische Erwartung hinsichtlich des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Beitrags nach (A–C). Weiterentwickelte Eisenoxid-Kohlenstoff-Kompositmaterialien mit größerem Eisenoxid-Anteil zeigen außergewöhnlich gute elektrochemische Eigenschaften, wie z. B. über 300 Zyklen stabile Kapazitäten von über  $800 \text{ mA h g}^{-1}$  bei  $1000 \text{ mA g}^{-1}$  [57].

### 2.2.2 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@CNT

Nanopartikel der Ferrite MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (z. B. M = Fe, Mn, Co, Ni) mit kubischer Spinell-Struktur sind aufgrund ihrer magnetischen Eigenschaften, wie z. B. hoher Koerzivität, und des damit verbundenen Anwendungspotentials in Medizin und Spintronik bekannt [76, 272]. Im Hinblick auf Lithium-Ionen-Batterien ist die mögliche Konversionsreaktion zu den metallischen Bestandteilen und Li<sub>2</sub>O interessant. Damit können bis zu 8Li<sup>+</sup>/f.u. elektrochemisch eingelagert werden, was beispielsweise für CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> einer theoretischen Kapazität von 914 mA h g<sup>-1</sup> entspricht.

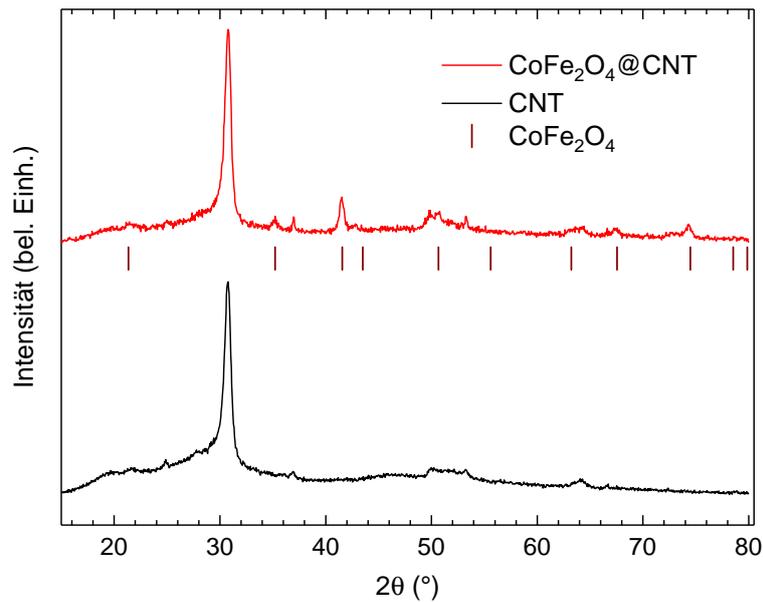
#### Physikalische Charakterisierung

Das vorliegend untersuchte Kompositmaterial CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@CNT aus CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Nanopartikeln und mehrwandigen CNTs (Pyrograf Products, Typ PR-24-XT-HHT) wurde am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung (Dresden) von Rasha Ghunaim hergestellt. Für elektrochemische Vergleichsmessungen wurden CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Nanopartikel von Ahmed Elgendy von der Virginia Commonwealth University (USA) bereitgestellt. Das Komposit CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@CNT wurde anhand von XRD, TGA, REM und Magnetisierungsmessungen physikalisch charakterisiert.

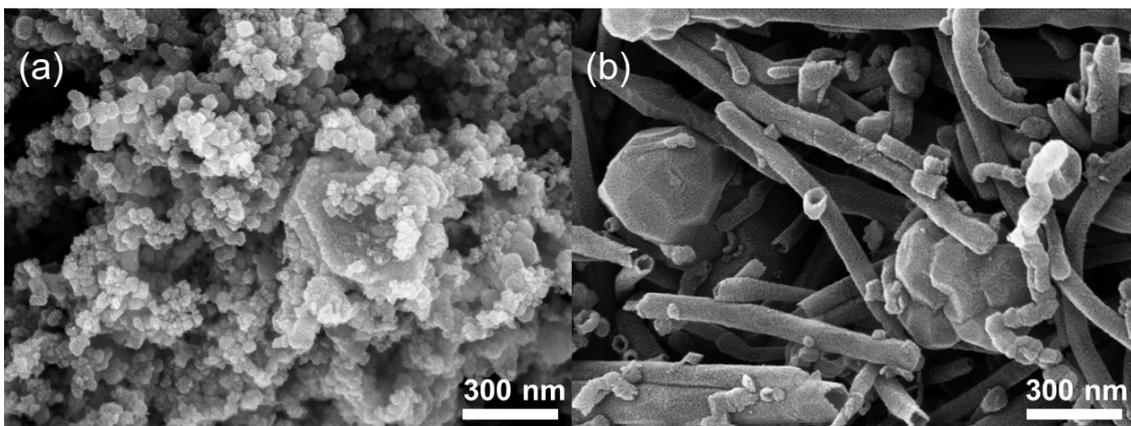
In Abbildung 2.14 ist das Röntgendiffraktogramm von CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@CNT im Vergleich zu demjenigen von ungefüllten CNTs und den Referenz-Bragg-Positionen von CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [89] aufgetragen. Neben den Bragg-Peaks, die auch im Diffraktogramm der ungefüllten CNTs auftreten, können alle weiteren Reflexe der CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Phase mit kubischer Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$  zugeordnet werden. Die auftretende Peakverbreiterung wird anhand des CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Reflexes bei 41,5° genutzt, um mit Hilfe der Scherrer-Gleichung (Gl. 1.2) die Kristallitgröße auf 20(5) nm abzuschätzen. Die Ergebnisse der XRD-Untersuchungen zeigen, dass ein Verbundmaterial aus kristallinen CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Nanopartikeln und CNTs hergestellt wurde.

Der Massenanteil von CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@CNT wurde mittels TGA (s. Abb. A.2) zu 10,6(10) wt% bestimmt. Es ist darauf hinzuweisen, dass dabei nicht zwischen CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und möglichen metalloxidischen Verunreinigungen, die ebenfalls einen Rückstand hinterlassen würden, unterschieden werden kann.

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 2.15 zeigen sowohl das CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@CNT-Komposit in (b) als auch die vergleichend untersuchten CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Nanopartikel in (a), die als Elektrodengemisch mit 10 wt% Leitruß vorliegen. Die CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Nanopartikel zeigen ebenso wie die davon nicht unterscheidbaren Leitrußpartikel größtenteils Abmessungen um 50 nm, aber auch größere Partikel bis zu einer Länge von 500 nm. In der Aufnahme des Kompositmaterials CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@CNT sind neben CNTs unregelmäßig geformte Partikel zu sehen, wobei die aufgespaltete Au-Beschichtung einen Kontrast von CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Partikeln, die im Inneren der CNTs vorliegen, verhindert.



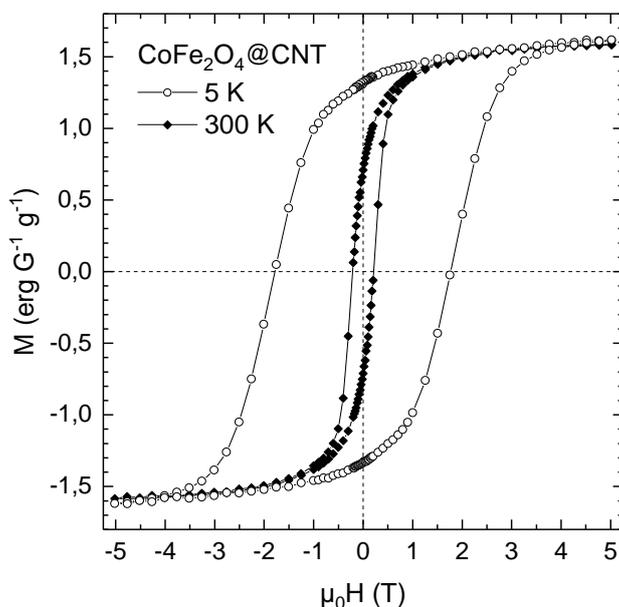
**Abbildung 2.14:** Röntgendiffraktogramme von ungefüllten CNTs und  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CNT}$  [98]. Zum Vergleich Referenz-Bragg-Positionen für  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  aus COD #1533163 [89].



**Abbildung 2.15:** REM-Aufnahmen von in (a)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Nanopartikeln im Elektrodengemisch mit 10 wt% Leitruß und in (b)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CNT}$ .

Die Ergebnisse von feldabhängigen Magnetisierungsmessungen ( $\mu_0 H = 0 - 5 \text{ T}$ ) am Kompositmaterial  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CNT}$ , aufgenommen bei 5 und 300 K, sind in Abbildung 2.16 dargestellt. Es zeigen sich Hystereseschleifen mit innerhalb der Fehlertoleranz übereinstimmenden Sättigungsmagnetisierungen von  $M_S = 1,62(2) \text{ erg G}^{-1} \text{ g}^{-1}$  bei 5 K bzw. bei 300 K  $M_S = 1,58(2) \text{ erg G}^{-1} \text{ g}^{-1}$ . Diese sind mit der für  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  charakteristischen ferromagnetischen Ordnung kompatibel [272]. Die zugehörige Koerzivitäten betragen bei 5 K  $H_{K_0} = 17,8(8) \text{ kOe}$  bzw.  $H_{K_0} = 2,1(3) \text{ kOe}$  bei 300 K. Für  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Nanopartikel ist eine Abnahme der Sättigungsmagnetisierung mit der Partikelgröße bekannt [16], wobei der Absolutwert durch Inhomogenitäten, z. B. in der Oberflächenschicht, beeinflusst wird [276].

In diesem Zusammenhang werden für Nanopartikel häufig Sättigungsmagnetisierungen von über  $60 \text{ erg G}^{-1} \text{ g}^{-1}$  berichtet [76, 263], aber auch deutlich niedrigere Werte, wie z. B.  $13 \text{ erg G}^{-1} \text{ g}^{-1}$  [108], sind zu finden. Berücksichtigt man den mittels TGA bestimmten  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Massenanteil von 10,6 wt%, ist die in Abbildung 2.16 beobachtete Sättigungsmagnetisierung von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CNT}$  mit letzteren Literaturergebnissen vergleichbar.



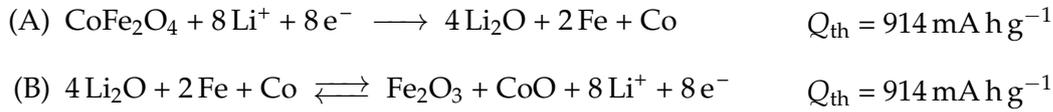
**Abbildung 2.16:** Magnetisierung von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CNT}$  in Abhängigkeit des externen Magnetfeldes, aufgenommen bei  $T = 5 \text{ K}$  (Kreise) bzw.  $T = 300 \text{ K}$  (Rauten) [98].

### Elektrochemische Untersuchungen

Das Komposit  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CNT}$  wurde mittels zyklischer Voltammetrie und galvanostatischer Zyklisierung im Potentialbereich von 0,01 – 3,0 V elektrochemisch charakterisiert. Die Elektroden wurden nach dem Rührverfahren (vgl. Kap 1.2.3) im Massenverhältnis 9:1 mit PVDF-Binder präpariert. Für die Vergleichsmessungen an den  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Nanopartikeln wurde dem Aktivmaterial im Mischverfahren (vgl. Kap.1.2.3) Leitruß zugesetzt, sodass das Massenverhältnis zwischen  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , Leitruß und Binder 90:10:5 betrug.

Die CVs der beiden Aktivmaterialien  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CNT}$  und  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  bei einer Scanrate von  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$  sind in Abbildung 2.17 dargestellt. Für  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  werden in Abbildung 2.17 a) im ersten reduktiven Halbzyklus, beginnend bei einer Klemmspannung von 2,77 V, ein dominierender Reduktionspeak R2 bei 0,5 V mit ausgeprägten Schultern um 0,65 und 0,85 V sowie im Anschluss ein aktiver Bereich bis 0,01 V beobachtet. Im darauffolgenden oxidativen Halbzyklus ist ein ausgedehnter aktiver Potentialbereich O2 mit zwei Maxima bei 1,6 und 1,9 V sichtbar. Die reduktive Aktivität bei niedrigen Potentialen um 0,01 V zeigt unter anderem die Einlagerung von  $\text{Li}^+$ -Ionen im zugesetzten Leitruß an [101, 286].

Der Leitruß trägt auch zur SEI-Bildung bei, die bei R2 abläuft. Die weiteren beobachteten Redoxmerkmale im CV der  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Nanopartikel (Abb. 2.17 a)) lassen sich auf den De-/Lithiierungsmechanismus von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  zurückführen, der sich folgendermaßen zusammenfassen lässt:

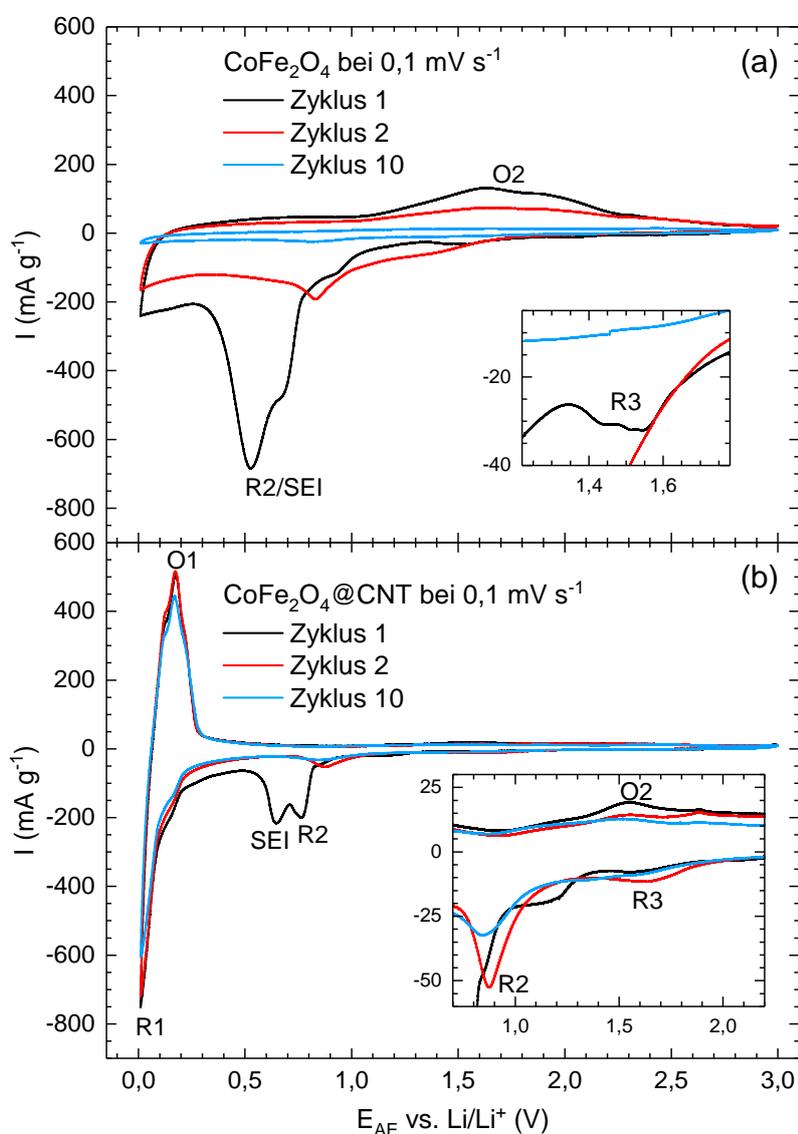


Die elektrochemische Lithiierung von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  führt im ersten Zyklus zur Konversion zu metallischem Fe und Co sowie  $\text{Li}_2\text{O}$  (A) [58, 156]. Außerdem wurden in [156] vor Einsetzen der Konversionsreaktion Anzeichen für  $\text{Li}^+$ -Interkalation in die Spinell-Struktur und anschließende Bildung einer CoO-Zwischenphase anhand von XRD- und IR-Spektroskopie-Untersuchungen gefunden. Im Anschluss an die erste Lithiierung reagieren die beiden Metalle Fe und Co getrennt in bekannten reversiblen Konversionsprozessen (B) [70, 115, 153, 156, 229].

Im CV der  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Nanopartikel ist der schwach ausgeprägte Reduktionspeak R3 bei 1,5 V zu beobachten, sichtbar im Inset von Abbildung 2.17 a), der möglicherweise die  $\text{Li}^+$ -Interkalation in die ursprüngliche  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Spinell-Struktur anzeigt. Der Reduktionspeak R2 bei 0,5 V ist durch die SEI-Bildung und die Konversion (A) erklärbar, wobei die Schulter um 0,85 V auf die Bildung einer Zwischenphase, wie möglicherweise CoO, hindeutet. Die SEI-Bildung kann in diesem CV nicht von den Konversionsprozessen unterschieden werden, da neben einem Beitrag des Leitrußes bei 0,7 V [283] zusätzliche Effekte auf der Oberfläche der Nanopartikel eine Rolle spielen, insbesondere wenn diese CoO enthalten [70, 155]. Der ausgedehnte Potentialbereich der Oxidation O2 deutet auf mehrere Oxidationsschritte bzw. verschiedene Oxidationsprodukte, wie CoO, FeO oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , hin. Im zweiten Zyklus nimmt die Intensität aller Redoxmerkmale deutlich ab und R2 verschiebt sich zu 0,8 V, was durch strukturelle Veränderungen während des irreversiblen Konversionsprozesses (A) im ersten Zyklus zu erklären ist. Bereits im zehnten Zyklus sind fast keine redoxaktiven Bereiche mehr zu beobachten, was die schlechte Zyklenstabilität von unmodifiziertem  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  verdeutlicht.

Das CV des Komposits  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CNT}$ , beginnend bei einer Klemmspannung von 2,70 V, in Abbildung 2.17 b) lässt sich anhand der CVs von ungefüllten CNTs (Abb. 2.4 a)) und der  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Nanopartikel (Abb. 2.17 a)) verstehen. Das reversible Redoxpaar R1/O1 bei 0,1 V, das die Interkalation/Deinterkalation von  $\text{Li}^+$ -Ionen anzeigt, sowie der irreversible Reduktionspeak aufgrund der SEI-Bildung im ersten Zyklus sind auf die CNTs zurückzuführen. Das Redoxpaar R2/O2 ist wiederum den Konversionsreaktionen ausgehend von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  zuzuordnen, wobei der geringe  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Anteil von 10,6 wt% dazu führt, dass die zugehörigen Redoxpeakintensitäten im Komposit nur schwach ausgeprägt sind, sie-

he Inset von Abbildung 2.17 b). Im ersten Zyklus tritt R2 bei 0,75 V mit einer Schulter bei 1,1 V auf und ein zusätzliches reduktives Merkmal ist bei 1,55 V zu beobachten. Im Vergleich zu den entsprechenden reduktiven Merkmalen im CV von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sind diejenigen bei  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CNT}$  zu höheren Potentialen verschoben. Dies zeigt eine geringere Reaktionsüberspannung durch die verbesserte leitfähige Anbindung im CNT-Netzwerk an. Die maximale Intensität des oxidativ aktiven Bereichs O2 ist entsprechend bei einem leicht niedrigeren Potential von 1,55 V zu finden. Der schwach ausgeprägte Oxidationspeak bei 1,9 V ist auf den Zellaufbau zurückzuführen (vgl. Z3 in Abb. 1.2). Im zweiten Zyklus tritt der Reduktionspeak R2 im Vergleich zum ersten Zyklus bei einem höheren Potential von 0,9 V auf, was durch strukturelle Veränderungen während der irreversiblen Konversion

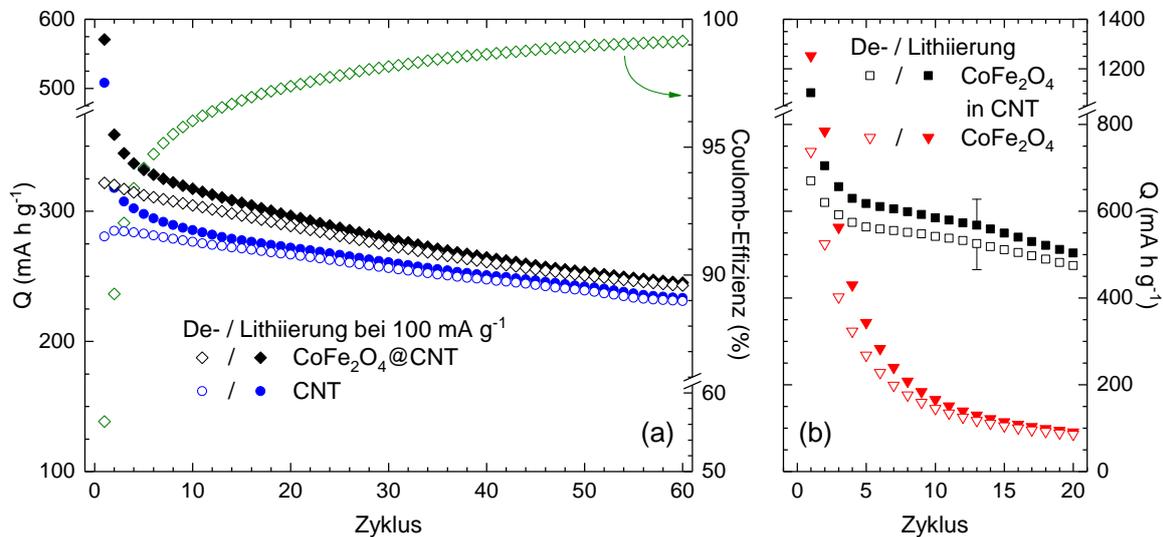


**Abbildung 2.17:** Zyklovoltammogramme von in (a)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Nanopartikeln und in (b)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CNT}$  bei einer Scanrate von  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ . Messergebnisse aus [193].

(A) bedingt ist. Im Zyklusverlauf nimmt die Intensität des Redoxpaares R2/O2 insgesamt langsamer als bei  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ab, was auf eine verbesserte Zyklusstabilität im Komposit  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CNT}$  schließen lässt.

Die spezifischen Kapazitäten des Kompositmaterials  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CNT}$  und die zugehörigen Coulomb-Effizienzen sind in Abbildung 2.18 im Vergleich zu den Kapazitäten ungefüllter CNTs bei galvanostatischer Zyklisierung mit  $100 \text{ mA g}^{-1}$  aufgetragen. Die Daten zeigen, dass  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CNT}$  während der 60 Zyklen durchgehend höhere spezifische Kapazitäten erreicht. Im ersten Zyklus erreicht das  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CNT}$ -Material eine Lade-/Entladekapazität von  $571/322 \text{ mA h g}^{-1}$ . Deren große Diskrepanz wird unter anderem von der SEI-Bildung verursacht. In den Folgezyklen sind weiterhin große Kapazitätsverluste zwischen Lithiierung und Delithiierung zu beobachten, was mit Coulomb-Effizienzen von unter 97% bis zum 16. Zyklus einhergeht. Diese irreversiblen Verluste bewirken eine mäßige Zyklusstabilität von 76% im Vergleich der Entladekapazitäten von Zyklus 1 und 60 ( $243 \text{ mA h g}^{-1}$ ).

Die Beiträge der  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Nanopartikel an den spezifischen Kapazitäten des Kompositmaterials  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CNT}$  wurden nach Gleichung 1.20 ermittelt, indem die experimentell bestimmten Kapazitäten der CNTs auf den Massenanteil normiert abgezogen wurden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.18 b) im Vergleich mit den spezifischen Kapazitäten der unmodifizierten  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Nanopartikel bei einer Zyklerrate von  $100 \text{ mA g}^{-1}$  darge-



**Abbildung 2.18:** Spezifische Kapazitäten im Zyklusverlauf bei GCPLs mit  $100 \text{ mA g}^{-1}$ : (a) Ungefüllte CNTs (Kreise) und  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CNT}$  (Rauten); für die zugehörigen Coulomb-Effizienzen von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CNT}$  (grüne Rauten) gilt die rechte Ordinate. (b)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Nanopartikel (Dreiecke) und die spezifischen Beiträge von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CNT}$ ; die Beiträge wurden auf Grundlage eines  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Massenanteils von 10,6 wt% nach Gleichung 1.20 bestimmt. Messergebnisse aus [193].

stellt. Grundsätzlich ist zu erkennen, dass im Verbund mit den CNTs die Zyklenstabilität deutlich verbessert wird. Im ersten Zyklus zeigen beide Materialien mit  $1252 \text{ mA h g}^{-1}$  ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) und  $1103 \text{ mA h g}^{-1}$  ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CNT}$ ) Ladekapazitäten, die über der theoretischen Erwartung von  $914 \text{ mA h g}^{-1}$  liegen. Dies kann mit einem zusätzlichen Beitrag der SEI-Bildung erklärt werden und weist darauf hin, dass beide Materialien bei der ersten Lithiierung nach Konversionsreaktion (A) vermutlich vollständig zu metallischem Fe und Co sowie  $\text{Li}_2\text{O}$  reduziert werden. Im Komposit  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CNT}$  können spezifische Entladekapazitäten von  $542 \text{ mA h g}^{-1}$  im 10. sowie  $472 \text{ mA h g}^{-1}$  im 20. Zyklus beibehalten werden, in dem die  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Nanopartikel nur noch  $86 \text{ mA h g}^{-1}$  erreichen. Somit kann eine Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften, insbesondere der Zyklenstabilität, von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  im Verbund mit CNTs festgestellt werden. Der dennoch deutliche Kapazitätsverlust im Zyklenverlauf des  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Beitrags ist wahrscheinlich auf die in den REM-Aufnahmen (Abb. 2.15 b)) beobachteten größeren Partikel außerhalb der CNTs zurückzuführen. Diese können sich während der elektrochemischen Zyklierung vom leitfähigen CNT-Netzwerk ablösen. Zusätzlich limitiert der geringe  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Anteil (10,6 wt%) die erreichbaren spezifischen Kapazitäten und verhindert, dass das untersuchte  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CNT}$ -Komposit mit optimierten Materialien in der Literatur konkurrieren kann. Es werden beispielsweise mit einem Massenanteil von 62 wt% an  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Nanopartikeln bestückte poröse CNTs beschrieben, die nach 100 Zyklen bei  $100 \text{ mA g}^{-1}$  noch eine Ladekapazität von  $1077 \text{ mA h g}^{-1}$  zeigen [315]. Die Füllung von CNTs mit  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  wird ebenfalls berichtet, allerdings ohne elektrochemische Untersuchungen am resultierenden Material [251].

### 2.2.3 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurden die beiden Komposite  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CNT}$  und  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CNT}$ , basierend auf mehrwandigen CNTs und oxidischen Konversionsmaterialien, auf ihre Eignung als Anodenmaterialien in Lithium-Ionen-Batterien untersucht.

Die physikalische Charakterisierung zeigt im Fall von  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CNT}$ , dass größtenteils nicht-nanoskalige Eisenoxid-Partikel in Form von mindestens zwei kristallinen Phasen, nämlich  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sowie  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  und/oder  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , vorliegen. Die Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen an  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CNT}$  bestätigen das Vorhandensein von  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , da sowohl der Morin- als auch der Verwey-Übergang in den Daten sichtbar sind. Anhand der Sättigungsmagnetisierung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CNT}$  kann der Massenanteil von  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  zu 30(8) wt% abgeschätzt werden. Im Fall von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CNT}$  handelt es sich um ein Komposit aus CNTs und phasenreinen  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Nanopartikeln mit einem mittels TGA bestimmten Massenanteil von 10,6(10) wt%. Bei beiden Kompositmaterialien sind in REM-Aufnahmen mikroskalige Partikel außerhalb der CNTs sichtbar, die wahrscheinlich die Hauptursache für die anhaltenden irreversiblen Effekte während der elektrochemischen Zyklierung darstellen.

Sowohl  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CNT}$  als auch  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CNT}$  zeigen elektrochemische Aktivität in den CVs, die mit Hilfe der bekannten De-/Lithiierungsmechanismen von CNTs sowie Eisenoxiden bzw.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  erklärt werden kann. In den oxidischen Verbindungen treten Konversionsreaktionen zu den metallischen Bestandteilen Fe bzw. Co sowie  $\text{Li}_2\text{O}$  auf. Neben den zugehörigen Reduktionspeaks R2 werden in den ersten Zyklen der CVs (Abb. 2.12, 2.17b)) zusätzliche Reduktionsmerkmale in Form von Schultern bei höheren Potentialen als R2 sowie der Peak R3 beobachtet. Diese deuten auf zusätzliche Lithiierungsprozesse wie eine anfängliche Interkalation und die Bildung von Zwischenphasen hin. Die Rückreaktionen sind durch die oxidativ aktiven Bereiche O2 gekennzeichnet, die bei beiden Kompositmaterialien zwei Maxima aufweisen und im gleichen Potentialbereich auftreten. Dadurch werden ähnliche mehrstufige Delithiierungsprozesse angezeigt, die vermutlich in der Bildung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  resultieren [54, 115, 156]. Im Vergleich der CVs von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CNT}$  (Abb. 2.17b)) mit unmodifizierten  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Nanopartikeln (Abb. 2.17a)) wird deutlich, dass das leitfähige CNT-Netzwerk in den Kompositmaterialien zu einer verbesserten Kinetik der Konversionsprozesse in Form von geringeren Reaktionsüberspannungen beiträgt.

Die spezifischen Kapazitäten beider Komposite liegen für mindestens 45 Zyklen über denjenigen von ungefüllten CNTs. Im Vergleich zeigt  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CNT}$  aufgrund eines größeren oxidischen Massenanteils deutlich höhere Entladekapazitäten zu Beginn, wie z. B.  $624 \text{ mA h g}^{-1}$  gegenüber  $322 \text{ mA h g}^{-1}$  von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CNT}$  im ersten Zyklus. Diese nehmen jedoch deutlich schneller ab und liegen ab dem 47. Zyklus unterhalb der Kapazitäten der ungefüllten CNTs. Dahingegen zeigt das  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CNT}$ -Komposit zwischen Zyklus 2 und 60 mit 76% Kapazitätserhalt eine vergleichbare Zyklusstabilität wie die ungefüllten CNTs mit 81%. Die Auswertung des Beitrags von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  zu den spezifischen Kapazitäten in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CNT}$  ergibt zwar eine deutliche Verbesserung der Zyklusstabilität im Vergleich zu den unmodifizierten  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Nanopartikeln, ist aber mit einer Abnahme der Entladekapazitäten von  $670 \text{ mA h g}^{-1}$  im ersten auf  $475 \text{ mA h g}^{-1}$  (71%) im 20. Zyklus nicht optimal. Dies kann wie die geringe Zyklusstabilität bei  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CNT}$  auf oxidische Partikel außerhalb der CNTs zurückgeführt werden, welche zudem nicht nanoskalig sind. Dadurch unterliegen sie den negativen Auswirkungen der Konversionsprozesse wie Pulverisierung und/oder Ablösung vom leitfähigen CNT-Netzwerk durch Volumenänderungen während der elektrochemischen Zyklierung. Durch eine Optimierung der Füllprozesse, insbesondere einem höheren Füllgrad in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CNT}$ , könnte ein größeres Anwendungspotential als Elektrodenmaterial erreicht werden.



## 2.3 Metallisch gefüllte CNT

Neben Übergangsmetalloxiden können CNTs auch mit metallischen und intermetallischen Verbindungen gefüllt werden. Im Folgenden werden elektrochemische Untersuchungen an Germanium<sup>3</sup>- (Ge@CNT), Zinn- (Sn@CNT) und Cobalt-Zinn-gefüllten (CoSn@CNT) mehrwandigen CNTs beschrieben. Die zugehörigen Messungen wurden unter Anleitung des Autors von Lucas Schlestein [244] und Rouven Zeus [369] durchgeführt.

Die Gemeinsamkeit dieser metallischen Füllmaterialien liegt darin, dass sie sich unter Bildung der Legierungen  $\text{Li}_x\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$ ) zur elektrochemischen Speicherung von bis zu  $x = 4,25 \text{ Li}^+ / \text{f.u.}$  eignen [204, 335] (vgl. Kap. 1.3.3). Im Vergleich der beiden Elemente der vierten Hauptgruppe zeichnet sich Germanium durch ein geringeres molares Gewicht sowie gute  $\text{Li}^+$ -Diffusivität [94] aus, ist allerdings sehr teuer. Zinn ist ca. 100-mal preiswerter und besitzt eine höhere elektrische Leitfähigkeit [119]. In beiden Fällen wurden die lithiumreichsten Legierungen an entsprechenden Einkristallen zu  $\text{Li}_{17}\text{M}_4$  ( $= \text{Li}_{4,25}\text{M}$ ) identifiziert [104, 185, 368], was zu theoretischen Kapazitäten von  $1568 \text{ mA h g}^{-1}$  (Ge) bzw.  $960 \text{ mA h g}^{-1}$  (Sn) führt. Die Phasendiagramme der  $\text{Li}_x\text{M}_y$  Legierungssysteme enthalten verschiedene stabile und teilweise identische Stöchiometrien, wie  $\text{LiM}$  oder  $\text{Li}_7\text{M}_2$  [242, 243, 352], was jeweils in mehrstufigen De-/Lithiierungsmechanismen resultiert. Die De-/Lithiierungsprozesse gehen mit starken Volumenänderungen einher, weshalb die Einbindung innerhalb von CNTs gleichermaßen vielversprechend ist wie bei oxidischen Konversionsmaterialien. In CoSn@CNT soll das enthaltene Cobalt lediglich als zusätzlicher Puffer für die auftretenden Volumenänderungen dienen, da es in dieser Form im Gegensatz zu Cobaltoxiden elektrochemisch inaktiv ist [287, 371]. Dieser Ansatz wird in einem Sn-Co-C Komposit von Sony bereits kommerziell umgesetzt [204].

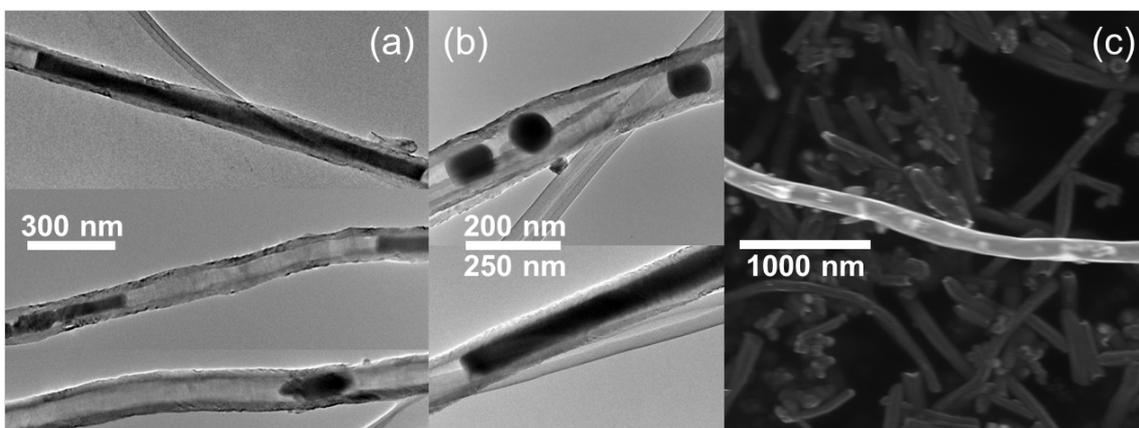
### 2.3.1 Physikalische Charakterisierung

Die Synthese sowie die physikalische Charakterisierung der in diesem Kapitel untersuchten Kompositmaterialien wurden in der Arbeitsgruppe von Silke Hampel vollständig am IFW Dresden durchgeführt [112, 116] und sind für Ge@CNT und Sn@CNT in [112] veröffentlicht. Im Folgenden werden die für die elektrochemischen Untersuchungen relevanten Resultate zusammengefasst, wobei zugehörige Daten auszugsweise im Anhang abgebildet sind, siehe Abbildung A.3, A.4, A.5.

Die mittels nasschemischen Ansätzen gefüllten CNT-Komposite wurden mit Hilfe von XRD, TGA bzw. REM/TEM auf Phasenreinheit, Massenanteil und Morphologie der Füllmaterialien untersucht. Die Füllungen in allen drei Kompositmaterialien liegen in Form

<sup>3</sup> Zur Vereinfachung wird das Halbmetall Germanium ebenfalls als metallisches Material bezeichnet.

kristalliner inter-/metallischer Phasen vor, wobei im Auflösungslimit der XRD keine oxidischen Verunreinigungen erkennbar sind. Für Ge@CNT ergibt sich eine Füllung mit kristallinen Ge-Nanopartikel mit einem Massenanteil von 3 wt%. In Sn@CNT ist mit 20 wt% die  $\beta$ -Sn-Phase enthalten, die sowohl mittels XRD als auch anhand von Magnetisierungsmessungen, bei denen ein Übergang in die supraleitende Phase beobachtet wird, nachgewiesen werden konnte. Bei CoSn@CNT liegt ein Phasengemisch aus  $\beta$ -Sn, CoSn und hauptsächlich CoSn<sub>2</sub> mit elementaren Massenanteilen von 17 wt% Sn sowie 5 wt% Co vor. Beispielhafte REM/TEM-Aufnahmen in Abbildung 2.19 zeigen für alle drei Kompositmaterialien die erfolgreiche Füllung von CNTs. Dabei treten neben einzelnen Nanopartikeln für Ge@CNT (Abb. 2.19 a)) und Sn@CNT (Abb. 2.19 b)) auch über bis zu einer Länge von ca. 1  $\mu\text{m}$  vollständig gefüllte Bereiche auf. Außerdem sind in allen Aufnahmen vereinzelt außerhalb der CNTs vorkommende Nanopartikel zu erkennen.



**Abbildung 2.19:** TEM-Aufnahmen von in (a) Ge@CNT und in (b) Sn@CNT, angepasst aus [112]. (c) REM-Aufnahme von CoSn@CNT [116].

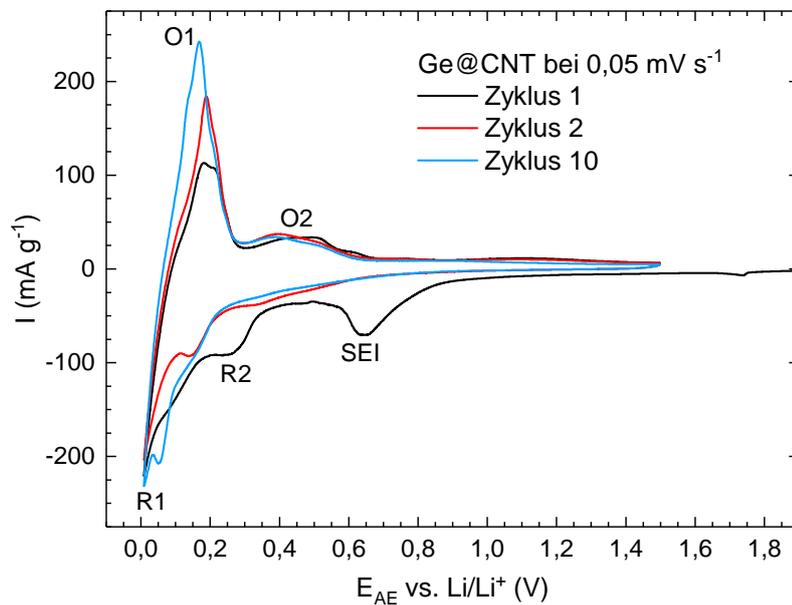
### 2.3.2 Elektrochemische Untersuchungen

Alle metallisch gefüllten CNT-Kompositmaterialien wurden anhand von zyklischer Voltammetrie und galvanostatischer Zyklisierung elektrochemisch untersucht. Während Sn@CNT und CoSn@CNT im Potentialbereich von 0,01 – 3,0 V gegen Li/Li<sup>+</sup> zyklisiert wurden, betrug die obere Potentialgrenze bei Ge@CNT 1,5 V, da diese Grenze bei Untersuchungen an Ge-basierten Elektrodenmaterialien üblich ist [335]. Die Elektroden wurden nach dem Rührverfahren (vgl. Kap 1.2.3) im Massenverhältnis 9:1 mit PVDF-Binder präpariert.

Das CV von Ge@CNT mit einer Scanrate von 0,05 mV s<sup>-1</sup>, beginnend bei einer Klemmspannung von 2,69 V, zeigt in Abbildung 2.20 im ersten Zyklus zunächst drei klare Reduktionspeaks SEI, R2 und R1 sowie anschließend zwei oxidativ aktive Bereiche O1 und O2. Davon sind den CNTs die irreversible SEI-Bildung bei 0,65 V und die Interkalati-

on/Deinterkalation von  $\text{Li}^+$ -Ionen, angezeigt durch das Redoxpaar R1/O1 um 0,1 V, zuzuordnen (vgl. Kap. 2.1.2; Abb. 2.4 a)). Der Reduktionspeak SEI tritt erwartungsgemäß nach dem ersten Zyklus nicht mehr auf. Die Intensität von O1 nimmt im weiteren Verlauf bis Zyklus 10 zu, während diejenige von R1 unverändert bleibt. Sowohl O1 als auch R1 zeigen eine Aufspaltung in zwei Peaks bzw. zumindest Anzeichen dafür in Form von Schultern. Dies kann mit dem *Staging*-Phänomen im Zusammenhang mit graphitischen Strukturen erklärt werden (vgl. Kap. 1.3.3).

Das Redoxpaar R2/O2 lässt sich auf die Legierungsbildung und -auflösung von  $\text{Li}^+$  mit Ge zu  $\text{Li}_x\text{Ge}_y$  zurückführen, deren maximale Stöchiometrie in elektrochemischen Systemen als  $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$  berichtet wird [355]. Die Reduktion R2 verliert nach dem ersten Zyklus deutlich an Intensität, wobei ein ausgedehnter aktiver Bereich zwischen 0,2 – 0,6 V zurückbleibt. Die zugehörige Oxidation O2 verändert sich im Zyklusverlauf nur geringfügig. Die Ausdehnung der reduktiven und oxidativen Aktivität auf jeweils ca. 0,4 V anhaltende Bereiche deutet darauf hin, dass die De-/Lithiierung über mehrere anhand des CVs nicht unterscheidbare Zwischenphasen abläuft. Dies entspricht der Erwartung einer schrittweisen Legierungsbildung bzw. -auflösung [355], auf deren mögliche Zwischenphasen in der gemeinsamen Diskussion mit  $\text{Sn@CNT}$  und  $\text{CoSn@CNT}$  in Abschnitt 2.3.3 näher eingegangen wird.

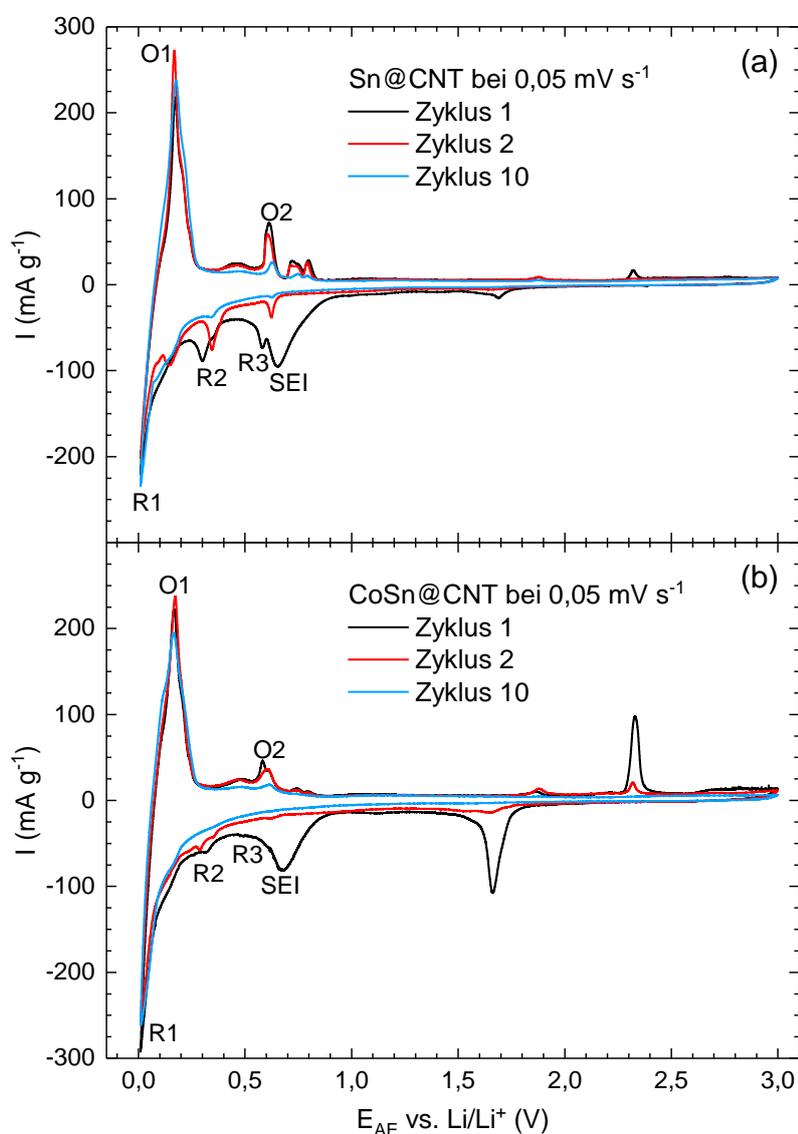


**Abbildung 2.20:** Zyklovoltammogramm von  $\text{Ge@CNT}$  bei einer Scanrate von  $0,05 \text{ mV s}^{-1}$ . Messergebnisse aus [244].

Die CVs von  $\text{Sn@CNT}$  in (a) und  $\text{CoSn@CNT}$  in (b) sind in Abbildung 2.21 zusammen dargestellt, wodurch die Ähnlichkeit der zugrunde liegenden elektrochemischen Prozesse deutlich wird. In beiden Fällen sind die beobachtete irreversible Reduktion SEI und

das Redoxpaar R1/O1 wiederum der elektrochemischen Aktivität der CNTs zuzuordnen (vgl. Kap. 2.1.2; Abb. 2.4 a)). Weiterhin treten bei Potentialen von 1,9 und 2,3 V Oxidationspeaks und bei 1,7 V ein Reduktionspeak auf, die auf den Zellaufbau zurückzuführen sind (vgl. Z3–Z5 in Abb. 1.2). Diese Peaks sind bei CoSn@CNT deutlicher ausgeprägt als bei Sn@CNT und verlieren in beiden CVs im Zyklusverlauf an Intensität, wobei der Oxidationspeak bei 1,9 V (Z3) im 10. Zyklus weiterhin beobachtet wird.

In beiden CVs treten ebenfalls der Reduktionspeak R3 bei 0,6 V sowie das Redoxpaar mit Reduktionspeak R2 bei 0,3 V und oxidativ aktivem Bereich O2 mit mehreren Peaks zwischen 0,35 – 0,85 V auf. Diese können der Legierungsbildung und -auflösung von  $\text{Li}^+$  mit



**Abbildung 2.21:** Zyklovoltammogramme von in (a) Sn@CNT und in (b) CoSn@CNT bei einer Scanrate von  $0,05 \text{ mV s}^{-1}$ . Messergebnisse aus [244] in (a) und [369] in (b).

Sn zu  $\text{Li}_x\text{Sn}_y$  zugeordnet werden. Dabei deutet die Aufspaltung in mehrere Redoxpeaks, insbesondere bei O2, auf mehre Zwischenphasen hin, wie es von legierungsbildenden Sn-basierten Materialien erwartet wird [61]. Die Redoxmerkmale R3 und R2/O2 verlieren sowohl für Sn@CNT als auch für CoSn@CNT im Zyklenverlauf deutlich an Intensität. Im CV von Sn@CNT verschieben sich die beiden Reduktionspeaks R2 und R3 vom ersten zum zweiten Zyklus zu höheren Potentialen, was eine Verringerung der Reaktionsüberspannung anzeigt. Im CV von CoSn@CNT sind R2/O2 und R3 merklich geringer ausgeprägt, wodurch R3 im ersten Zyklus durch das Auftreten des SEI-Peaks nicht sichtbar ist und alle Redoxpeaks im zehnten Zyklus kaum noch zu erkennen sind. Es sei noch darauf hingewiesen, dass im Vergleich der CVs bei CoSn@CNT keine zusätzlichen Reduktionspeaks im ersten Zyklus beobachtet werden, die auf die erwartete Konversion von  $\text{CoSn}_2$  mit resultierender Separierung des inaktiven Co hindeuten würden. Dieser Reaktionsmechanismus wird in der Diskussion in Abschnitt 2.3.3 näher beschrieben.

Die bei galvanostatischer Zyklierung mit  $100 \text{ mA g}^{-1}$  erreichten spezifischen Kapazitäten der metallisch gefüllten CNT-Kompositmaterialien sind in Abbildung 2.22 a) im Vergleich mit denjenigen ungefüllter CNTs (Pyrograf Products, Typ PR-24-XT-HHT) aufgetragen. Ge@CNT und Sn@CNT zeigen im Gegensatz zu CoSn@CNT über die gesamten 50 Zyklen deutlich höhere Kapazitäten als die ungefüllten CNTs bei vergleichbarer Zyklenstabilität. Quantitativ erzielt Ge@CNT im zweiten Zyklus eine Entladekapazität von  $341 \text{ mA h g}^{-1}$ , wovon mit  $305 \text{ mA h g}^{-1}$  90% im 50. Zyklus erhalten bleiben. Das Sn@CNT-Komposit erreicht  $322 \text{ mA h g}^{-1}$  in Zyklus 2 und mit  $281 \text{ mA h g}^{-1}$  87% davon in Zyklus 50. Das CoSn@CNT-Material weist im 50. Zyklus mit  $210 \text{ mA h g}^{-1}$  einen Kapazitätserhalt von nur 66% der im zweiten Zyklus erreichten  $317 \text{ mA h g}^{-1}$  auf. Die schlechtere Zyklenstabilität von CoSn@CNT führt dazu, dass ab dem 30. Zyklus dessen spezifische Ent-/Ladekapazitäten unter diejenigen der ungefüllten CNTs sinken.

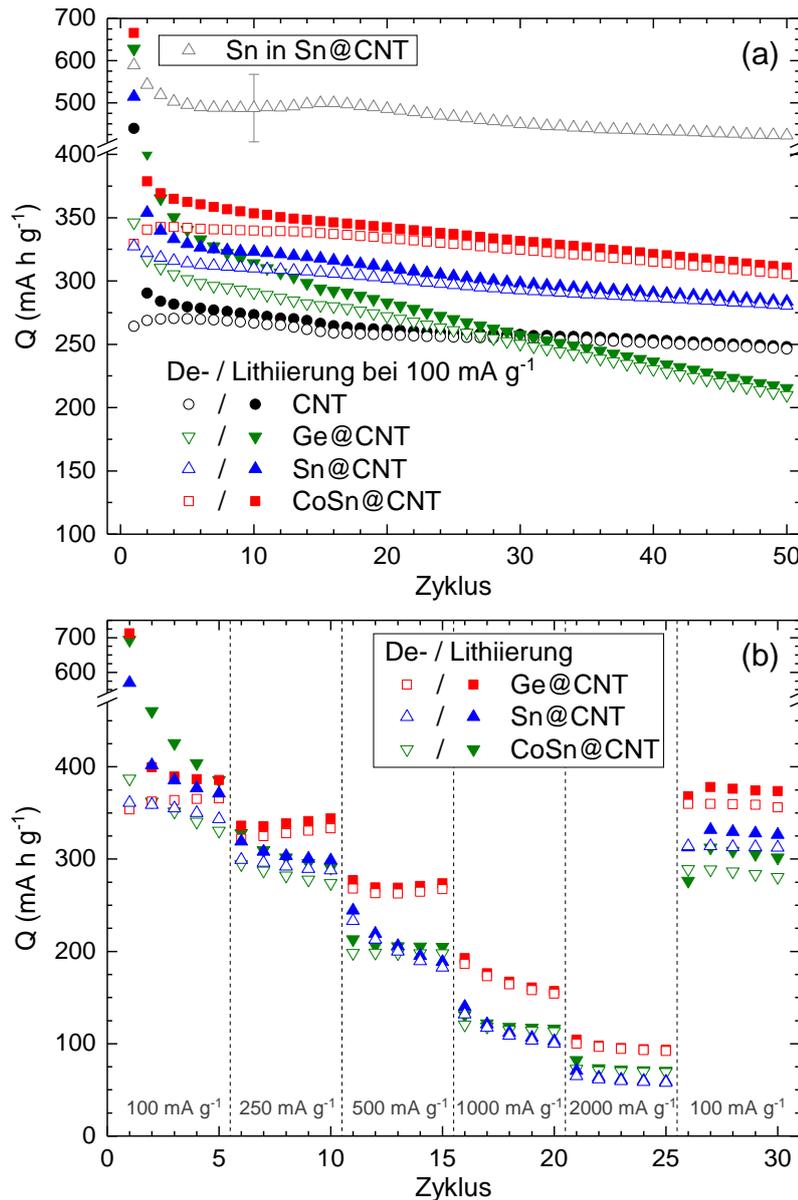
Alle Kompositmaterialien weisen einen großen Kapazitätsverlust zwischen erster Lithierung und anschließender Delithierung auf, der unter anderem durch die irreversible SEI-Bildung bedingt ist. Dieser fällt mit über 50% ( $665/329 \text{ mA h g}^{-1}$ ) bei Ge@CNT am größten aus, was sich im ersten Zyklus des CVs in der geringen Intensität von O1 (s. Abb. 2.20), der  $\text{Li}^+$ -Deinterkalation entsprechend, widerspiegelt. Sn@CNT zeigt im Vergleich zu CoSn@CNT eine kleinere anfängliche Ladekapazität, was auch an der geringeren Ausprägung des Reduktionspeaks bei 1,7V liegt (vgl. Abb. 2.21 a), b)), der vom Zellaufbau verursacht wird (vgl. Z5 in Abb. 1.2).

Diese Beobachtungen werden mit weiteren GCPL-Messungen bei unterschiedlichen Zyklierraten von  $100 - 2000 \text{ mA g}^{-1}$  bestätigt, siehe Abbildung 2.22 b). Dabei wird auch die Hochstromfähigkeit der Materialien getestet, wobei sich die oben beschriebene Zyklenstabilität auf die Ergebnisse auswirkt. Ausgehend von einer vergleichbaren ersten Entladekapazität (Ge@CNT:  $354 \text{ mA h g}^{-1}$ , Sn@CNT:  $361 \text{ mA h g}^{-1}$ , CoSn@CNT:  $387 \text{ mA h g}^{-1}$ ) ver-

halten sich die spezifischen Entladekapazitäten von Ge@CNT im Vergleich zu den anderen beiden Kompositen bei 100, 250 und 500 mA g<sup>-1</sup> jeweils zyklenstabiler, sodass im 15. Zyklus bei 500 mA g<sup>-1</sup> ein deutlicher Unterschied festzustellen ist (Ge@CNT: 267 mA h g<sup>-1</sup>, Sn@CNT: 183 mA h g<sup>-1</sup>, CoSn@CNT: 198 mA h g<sup>-1</sup>). Bei jeweiliger Erhöhung der Ent-/Ladeströme zeigen alle Materialien eine deutliche Abnahme der spezifischen Kapazitäten, deren relative Beträge ungefähr gleich sind. Dies ist durch die limitierende Kinetik der zugrunde liegenden elektrochemischen Prozesse bedingt. Positiv hervorzuheben ist für Ge@CNT eine Entladekapazität von 186 mA h g<sup>-1</sup> bei 1000 mA g<sup>-1</sup> im 16. Zyklus, die noch 51% derjenigen bei 100 mA g<sup>-1</sup> im 5. Zyklus beträgt. Die abschließenden fünf Zyklen bei 100 mA g<sup>-1</sup> zeigen eine Erholung der Kapazitäten, wobei die resultierenden Zyklenstabilitäten mit denjenigen aus den GCPLs mit konstant 100 mA g<sup>-1</sup> vergleichbar sind (vgl. Abb. 2.22 a)).

Die Beiträge der metallischen Füllungen zu den spezifischen Kapazitäten der Kompositmaterialien wurden nach Gleichung 1.20 ermittelt, indem die experimentell bestimmten Kapazitäten der ungefüllten CNTs auf die Massenanteile normiert abgezogen wurden. Die resultierenden spezifischen Entladekapazitäten der Sn-Nanopartikel im Komposit Sn@CNT sind ebenfalls in Abbildung 2.22 a) aufgetragen. Maximal werden 589 mA h g<sup>-1</sup> im ersten Zyklus erreicht, was der Auslagerung von 2,6 Li<sup>+</sup>/f.u. entspricht. Die Zyklenstabilität der Sn-Beiträge ist mit einem Kapazitätserhalt von 85% zwischen Zyklus 5 mit 495 mA h g<sup>-1</sup> und Zyklus 50 mit 422 mA h g<sup>-1</sup> zufriedenstellend. Allerdings zeigen diese Kapazitätswerte, dass auch unter Berücksichtigung des großen relativen Fehlers von bis zu 20% die theoretische Kapazität von 960 mA h g<sup>-1</sup> in Sn@CNT nicht erreicht wird.

Für die anderen beiden Kompositmaterialien CoSn@CNT und Ge@CNT ist die vollständige quantitative Betrachtung weniger sinnvoll. Die spezifischen Kompositkapazitäten von CoSn@CNT sinken im Zyklenverlauf deutlich unter diejenigen der ungefüllten CNTs, was folglich sehr geringe Beiträge ergibt. Zu Beginn sind ähnliche Sn-Beiträge wie in Sn@CNT zu vermuten, da sowohl die Massenanteile an Sn als auch die anfänglichen Kompositkapazitäten vergleichbar sind. Bei Ge@CNT wird unter Berücksichtigung des mittels TGA bestimmten Ge-Massenanteils von 3 wt% [112] die theoretische Kapazität von 1568 mA h g<sup>-1</sup> weit überschritten. Allerdings wirken sich die experimentelle Unsicherheit der TGA-Massenbestimmung und die Fehlerbehaftung der spezifischen Kapazitäten aufgrund des geringen Ge-Anteils enorm auf die Ergebnisse der spezifischen Beiträge von Ge zu den Kompositkapazitäten aus. Beispielsweise ergibt sich im zweiten Entladezyklus unter Annahme eines TGA-Massenfehlers von ±1 wt% und eines relativen Kapazitätsfehlers von ±5% ein Ge-Beitrag von ca. 2650(1100) mA h g<sup>-1</sup>. Somit können im Rahmen der Fehlertoleranz die höheren Kapazitäten von Ge@CNT im Vergleich zu denjenigen ungefüllter CNTs durch vollständige Umsetzung der theoretischen Kapazität der Li<sub>17</sub>Ge<sub>4</sub>-Legierungsbildung erklärt werden.



**Abbildung 2.22:** Spezifische Kapazitäten im Zyklusverlauf verschiedener metallisch gefüllter CNTs: (a) GCPLs mit  $100 \text{ mA g}^{-1}$ ; die spezifischen Beiträge von Sn in Sn@CNT wurden auf Grundlage eines Sn-Massenanteils von 19,7 wt% nach Gleichung 1.20 bestimmt. (b) GCPLs mit verschiedenen Zyklierraten von  $100 - 2000 \text{ mA g}^{-1}$ . Messergebnisse aus [244, 369].

### 2.3.3 Zusammenfassung und Diskussion

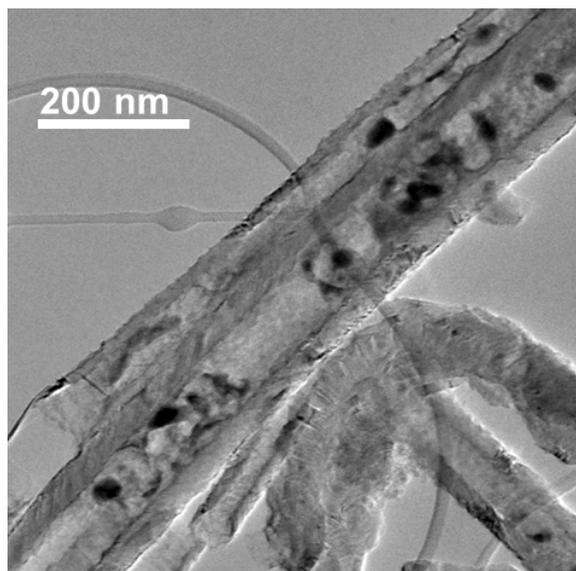
In diesem Kapitel wurden die metallisch gefüllten CNT-Verbundmaterialien Ge@CNT, Sn@CNT und CoSn@CNT elektrochemisch charakterisiert. Die beobachtete elektrochemische Aktivität der Komposite kann jeweils auf die kombinierten De-/Lithierungsmechanismen der CNTs und der Füllmaterialien zurückgeführt werden. Die Ein- und Auslage-

rung von  $\text{Li}^+$ -Ionen in die metallischen Füllungen läuft über die Bildung bzw. Auflösung von  $\text{Li}_x\text{M}_y$ -Legierungen ( $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$ ) ab. In den CVs deutet das Auftreten von mehreren Peaks (R3, R2/O2 in Abb. 2.21) bzw. von ausgedehnten redoxaktiven Bereichen (R2/O2 in Abb. 2.20) darauf hin, dass während der De-/Lithiierung unterschiedliche Zwischenphasen vorkommen. In diesem Zusammenhang zeigen aktuelle Untersuchungen am  $\text{Li}_x\text{Ge}_y$ -System anhand von *in situ* Experimenten wie NMR<sup>4</sup> [275], XRD und XAS [169, 258], dass über die Zwischenphasen  $\text{Li}_9\text{Ge}_4$  und  $\text{Li}_7\text{Ge}_2$  letztlich  $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$  gebildet wird [355]. Darüber hinaus können stärker lithiierte amorphe Bereiche zu noch höheren Kapazitäten führen [169, 275]. Die Zuordnung möglicher Reaktionsschritte mit den genannten Zwischenphasen ist anhand des CVs von Ge@CNT (Abb. 2.20) nicht möglich, da das Redoxpaar R2/O2 jeweils keine unterscheidbaren Peaks aufweist. Neben der geringen Ausprägung dieser Redoxmerkmale aufgrund eines kleinen Ge-Massenanteils von 3 wt% könnte dies durch kinetische Hemmungen bedingt sein.

Für das  $\text{Li}_x\text{Sn}_y$ -System konnten durch *in situ* XRD-Messungen in [61] während des Lithiierungsprozesses  $\text{Li}_2\text{Sn}_5$  und  $\text{LiSn}$  als die zuerst auftretenden Legierungen identifiziert werden, wobei lithiumreichere Phasen strukturell nicht unterscheidbar sind. Das Auftreten zweier Reduktionspeaks, R3 und R2, in den CVs von Sn@CNT und CoSn@CNT (Abb. 2.21) lassen in Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen einen mindestens zweistufigen Lithiierungsmechanismus vermuten, sind im Literaturvergleich aber nicht eindeutig entsprechenden Prozessen zuzuordnen. Gleiches gilt für die mindestens vier separaten Oxidationspeaks von O2, die einer schrittweisen Auflösung der  $\text{Li}_x\text{Sn}_y$ -Legierung entsprechen.

Im Fall von CoSn@CNT wird für das hauptsächlich vorliegende  $\text{CoSn}_2$  nach *ex situ* XRD- und *in situ*  $^{119}\text{Sn}$  Mößbauer-Spektroskopie-Untersuchungen in [129] im ersten Zyklus eine Konversionsreaktion zu metallischem Co und einer lithiumreichen  $\text{Li}_x\text{Sn}$ -Legierung ( $x \approx 3,5$ ) erwartet. Ein zugehöriger Reduktionspeak ist im CV von CoSn@CNT zwar nicht erkennbar, könnte jedoch von der SEI-Bildung überlagert sein (vgl. Abb. 2.21 b)). Wiederum in [129] wird für die Rückreaktion die Bildung einer amorphen  $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Sn}_2$ -Matrix angenommen, sodass das Co in den Folgezyklen seiner angedachten Pufferfunktion nachkommen könnte. Im Vergleich der CVs von Sn@CNT und CoSn@CNT zeigt sich die gleiche Anzahl an Redoxpeaks bei vergleichbaren Potentialen, wobei CoSn@CNT eine schlechtere Zyklenstabilität aufweist. Dies lässt auf einen identischen De-/Lithiierungsmechanismus über die  $\text{Li}_x\text{Sn}_y$ -Legierungen schließen, bei dem das eingebrachte Co zu einer Verschlechterung der Zyklierbarkeit führt. Eine mögliche Ursache für Letzteres ist die Separierung der beiden Elemente anstatt der Bildung einer  $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Sn}_2$ -Matrix und daraus resultierenden größeren elektrochemisch inaktiven Co-Bereichen. Dies kann durch ein optimiertes Materialdesign beispielsweise in Sn-Co-C-Verbindungen verhindert werden [288].

<sup>4</sup> Abkürzung des englischen Begriffes *nuclear magnetic resonance spectroscopy*, d. h. Kernspinresonanzspektroskopie.



**Abbildung 2.23:** TEM-Aufnahme von galvanostatisch mit  $50 \text{ mA g}^{-1}$  für 10 Zyklen zyklisiertem Sn@CNT [111].

Neben den an der Lithiumspeicherung beteiligten Phasen sind auch Auswirkungen auf die Struktur der Kompositbestandteile durch die Legierungsbildung interessant. Um diese zu untersuchen, wurden galvanostatisch bei  $50 \text{ mA g}^{-1}$  zyklisierte Proben von Ge@CNT und Sn@CNT im TEM untersucht. Im Fall von Ge@CNT wurden im TEM aufgrund des geringen Füllgrades nicht genügend gefüllte CNTs für zuverlässige Aussagen gefunden. Die TEM-Aufnahme der für zehn Zyklen zyklisierten Sn@CNT-Probe in Abbildung 2.23 zeigt deutliche Auswirkungen der elektrochemischen Prozesse. So ist anstatt einzelner Nanopartikel bzw. eines homogen gefüllten Bereiches mit jeweils dunklem Kontrast (vgl. Abb. 2.19 b)) nun eine vollständig gefüllte CNT mit kleineren, unterschiedlich kontrastreichen, d. h. verschieden dichten, Bereichen zu erkennen. Dies deutet zum einen auf Volumenänderungen, vor allem Ausdehnung während der Lithiierung, und zum anderen auf die Separierung einzelner Phasen voneinander hin. Eine weitere Möglichkeit ist, dass die dunkelsten Bereiche Sn-Domänen entsprechen, die elektrochemisch nicht aktiv waren. Auf die Existenz von inaktiven Bereichen weisen auch die gezeigten GCPL-Ergebnisse hin (vgl. Abb. 2.22 a)), die einen maximalen Beitrag des Sn-Anteils zu den spezifischen Entladekapazitäten von ca. 60% des theoretisch erwarteten Wertes zeigen. In diesem Zusammenhang können neuartige Untersuchungsmethoden wie die Röntgennanotomographie Einblicke in die strukturellen Veränderungen bei der De-/Lithiierung einzelner Sn-Nanopartikel liefern [312].

Sowohl für Ge [63, 275] als auch für Sn [232, 317, 381] sind bereits Untersuchungen zu gefüllten CNTs veröffentlicht, die hervorragende elektrochemische Eigenschaften zeigen. In [275] werden bei einem Ge-Massenanteil von 95 wt% sehr hohe und stabile Kapazitäten

von z. B.  $1216 \text{ mA h g}^{-1}$  nach 100 Zyklen bei  $1000 \text{ mA g}^{-1}$  erreicht. Wang *et al.* [317] haben Sn-gefüllte CNTs mit Massenanteilen von 38 wt% und 87 wt% hergestellt, wobei für die CNTs mit kleinerem Füllgrad eine bessere Zyklierbarkeit mit Kapazitäten um  $500 \text{ mA h g}^{-1}$  für 80 Zyklen bei  $100 \text{ mA g}^{-1}$  gefunden wurde. Die in dieser Arbeit untersuchten Kompositmaterialien Ge@CNT, Sn@CNT und CoSn@CNT können mit diesen Resultaten nicht konkurrieren. In Sn@CNT und CoSn@CNT kann selbst zu Beginn der Zyklierung die theoretische Kapazität des enthaltenen Sn nicht erreicht werden. Der Zusatz von Co in CoSn@CNT führt darüber hinaus zu einer schlechteren Zyklenstabilität, was mit der Separierung von Co und Sn während der elektrochemischen Zyklierung begründet werden könnte. Dahingegen erzielt Ge@CNT eine sehr vielversprechende Steigerung der spezifischen Kapazitäten im Vergleich zu ungefüllten CNTs, wobei die Entladekapazitäten des Kompositmaterials durch einen geringen Ge-Massenanteil von 3 wt% auf ca.  $340 \text{ mA h g}^{-1}$  limitiert sind. Zusammenfassend kann für alle drei Kompositmaterialien festgehalten werden, dass die ins Innere der CNTs gefüllten metallischen Verbindungen Ge, Sn und  $\text{CoSn}_x$  elektrochemisch aktiv sind und die gefüllten CNTs im Vergleich mit ungefüllten größere spezifische Kapazitäten erreichen. Dies spricht wie im Fall von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ @CNT (vgl. Kap. 2.1) für die prinzipielle Eignung von gefüllten CNT-Kompositen als Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien.

## 3 Kohlenstoffhohlkugeln und deren Kompositmaterialien

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zu Untersuchungen an Kohlenstoffhohlkugeln (HCS<sup>1</sup>) und deren Kompositmaterialien mit den Metalloxiden MnO<sub>2</sub> und SnO<sub>2</sub> beschrieben. Die Synthese und physikalische Charakterisierung dieser Materialien erfolgte am Institut für Chemie- und Umwelttechnik (Westpommersche Technische Universität Stettin, Polen) in der Arbeitsgruppe von Ewa Mijowska. Die elektrochemischen Charakterisierungsmessungen wurden unter Anleitung des Autors von Philip Schneider [245], Elisa Thauer und Florian Wilhelmi [329] durchgeführt. Die Charakterisierung der Kompositmaterialien HCS-MnO<sub>2</sub> und HCS-SnO<sub>2</sub> im Vergleich zu unfunktionalisierten HCS wurde in [324, 325] veröffentlicht. Der Vergleich von mit Stickstoff dotierten und undotierten HCS ist in [323] beschrieben.

Kohlenstoffhohlkugeln sind neben CNTs ein weiteres Kohlenstoffmaterial, das sich aufgrund kontrollierbarer Eigenschaften, wie z. B. Größe und Porosität, gut als Grundlage von Kompositen zur elektrochemischen Energiespeicherung eignet [163]. Dabei können Konversions- bzw. Legierungsmaterialien entweder im Inneren [182, 375] oder auf der Oberfläche [157] der HCS eingebunden werden. Für HCS gibt es verschiedene Synthesansätze [166], wobei als Synthesematrizen häufig SiO<sub>2</sub>-Kugeln [266] dienen [158, 354], wie auch bei den hier untersuchten HCS. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden insgesamt sechs Materialien untersucht, deren physikalische Eigenschaften in Tabelle 3.1 zusammengefasst sind. Zunächst wird die zugehörige physikalische Charakterisierung der HCS-Materialien vorgestellt, um anschließend ausführlich auf die elektrochemischen Eigenschaften, insbesondere in Folge der Funktionalisierung, einzugehen.

### 3.1 Physikalische Charakterisierung

Die Kohlenstoffhohlkugeln HCS2 wurden mit Hilfe chemischer Gasphasenscheidung hergestellt und dienen als Grundlage für die Kompositmaterialien HCS-MnO<sub>2</sub> und HCS-SnO<sub>2</sub>. Die Funktionalisierung mit MnO<sub>2</sub> und SnO<sub>2</sub> erfolgte durch einen lösungsbasierten Prozess, der zusammen mit der HCS-Synthese in [324] genauer beschrieben ist. Der

---

<sup>1</sup> Abkürzung des englischen Begriffes *hollow carbon sphere*.

Ablauf des solvothermalen Syntheseprozesses der N-dotierten HCS-N sowie deren Vergleichsmaterial HCS1 ist in [323] zu finden. Das Herstellungsverfahren des HCS/G-SnO<sub>2</sub>-Komposits ist nicht näher bekannt. Zur Charakterisierung der verschiedenen Materialien kamen XRD, TGA, N<sub>2</sub>-Adsorptions-Desorptions-Messungen und Raman-Spektroskopie zum Einsatz.

Probe	$\varnothing_{\text{innen}}$ HCS (nm)	Spez. Oberfläche (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Massenanteil C (wt%)	$I_G / I_D$
HCS1	~ 100	623	99	0,8
HCS2	~ 200	652	100	0,6
HCS-N	~ 150	1000	96	0,9
HCS-MnO <sub>2</sub>	~ 200	184	76	0,5
HCS-SnO <sub>2</sub>	~ 200	302	63	0,5
HCS/G-SnO <sub>2</sub>	~ 20	-	52	-

**Tabelle 3.1:** Zusammenfassung folgender Eigenschaften der HCS-Materialien: Innendurchmesser der HCS  $\varnothing_{\text{innen}}$ , anhand von TEM-Aufnahmen abgeschätzt; spezifische Oberfläche, mittels N<sub>2</sub>-Adsorptionsmessungen bestimmt; Kohlenstoff-Massenanteil, durch TGA-Messungen ermittelt bzw. im Fall von HCS1 und HCS-N mit den mittels XPS<sup>2</sup> bestimmten N-Anteilen korrigiert; Verhältnis der Intensitäten von G- ( $I_G$ ) und D-Banden ( $I_D$ ) in zugehörigen Raman-Spektren.

Die Diffraktogramme aller sechs Proben sind in Abbildung 3.1 a) dargestellt. Die unmodifizierten HCS1 und HCS2 zeigen stark verbreiterte Bragg-Reflexe bei 25° und 43,5°, die auf graphitischen Kohlenstoff hinweisen. Die niedrigeren Beugungswinkel dieser Reflexe im Vergleich zur Graphit-Referenz [291] zeigen größere Zwischenschichtabstände an. Die deutliche Verbreiterung der Bragg-Peaks in Verbindung mit deren geringen Intensitäten deuten darauf hin, dass der Kohlenstoff zu großen Teilen strukturell ungeordnet vorliegt. Im Diffraktogramm von HCS-N sind im Gegensatz zu demjenigen von HCS1 keine Reflexe zu erkennen, d. h. die N-Dotierung führt zum Verlust der kristallinen Fernordnung.

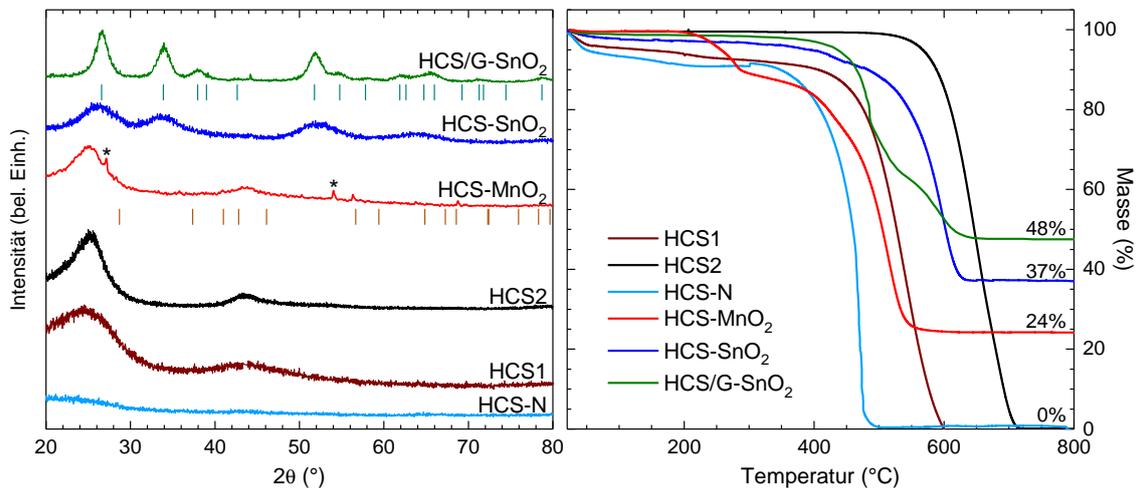
Das Kompositmaterial HCS-MnO<sub>2</sub> zeigt neben den graphitischen Reflexen zusätzlich bei 28,3°, 56,3° und 68,8° Peaks, die aus dem Vergleich mit Referenz-Bragg-Positionen aus [21] der  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>-Phase zugeordnet werden können. Die mit \* gekennzeichneten bei 27,1° und 54,0° auftretenden Reflexe können nicht eindeutig identifiziert werden, wobei mögliche Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Verunreinigungen, wie z. B. andere MnO<sub>2</sub>-Phasen, ausgeschlossen werden können.<sup>3</sup>

Die beiden Komposite HCS-SnO<sub>2</sub> und HCS/G-SnO<sub>2</sub> weisen jeweils Bragg-Peaks auf, wie z. B. bei 26°, 34° und 52°, die mit Referenzpositionen von SnO<sub>2</sub> [29] übereinstimmen. Im Vergleich der beiden Komposite sind bei HCS-SnO<sub>2</sub> weniger Reflexe zu erkennen, was auf

<sup>2</sup> Abkürzung des englischen Begriffes *X-ray photoelectron spectroscopy*, d. h. Röntgenphotoelektronenspektroskopie.

<sup>3</sup> Im Fall von HCS-MnO<sub>2</sub> wurde die Zuordnung der beobachteten Bragg-Reflexe im Vergleich zu [324] überarbeitet.

deren stärkere Verbreiterung bei gleichzeitig geringerer Intensität als bei HCS/G-SnO<sub>2</sub> zurückgeführt wird. Im Diffraktogramm von HCS/G-SnO<sub>2</sub> tritt zusätzlich ein schwacher Reflex bei 44,1° auf, der wiederum graphitischem Kohlenstoff zugeordnet werden kann. Anhand der Peakverbreiterung der Reflexe bei 26° und 34° wird über die Scherrer-Gleichung (Gl. 1.2) die Kristallitgröße der SnO<sub>2</sub>-Partikel auf ca. 2,5(10) nm in HCS-SnO<sub>2</sub> bzw. ca. 5(1) nm in HCS/G-SnO<sub>2</sub> abgeschätzt.



**Abbildung 3.1:** (a) Röntgendiffraktogramme der verschiedenen HCS-Materialien; zum Vergleich Referenz-Bragg-Positionen für SnO<sub>2</sub> aus COD #2101853 [29] unterhalb des Diffraktogramms von HCS/G-SnO<sub>2</sub> und für MnO<sub>2</sub> aus COD #2105790 [21] unterhalb desjenigen von HCS-MnO<sub>2</sub>; mit \* gekennzeichnet sind zwei nicht identifizierbare Reflexe. (b) TGA-Messungen der verschiedenen HCS-Materialien in synthetischer Luft. Messergebnisse zusammengefügt aus [51, 323, 324].

Die Raman-Spektren der Materialien, siehe Abbildung A.7, zeigen jeweils die charakteristischen sog. D- und G-Peaks [293], die das Auftreten von ungeordnetem (D) und graphitischem (G) Kohlenstoff in den Proben bestätigen. Das Verhältnis der Peakintensitäten  $I_G/I_D$ , angegeben in Tabelle 3.1, ist unter bestimmten Umständen ein Maß für den Anteil an graphitischem Kohlenstoff in der Probe [88]. Sowohl bei HCS-MnO<sub>2</sub> und HCS-SnO<sub>2</sub> als auch bei HCS-N führt die Funktionalisierung bzw. die N-Dotierung zu einer Verringerung von  $I_G/I_D$ , was für die Bildung zusätzlicher Defekte in diesen Proben spricht.

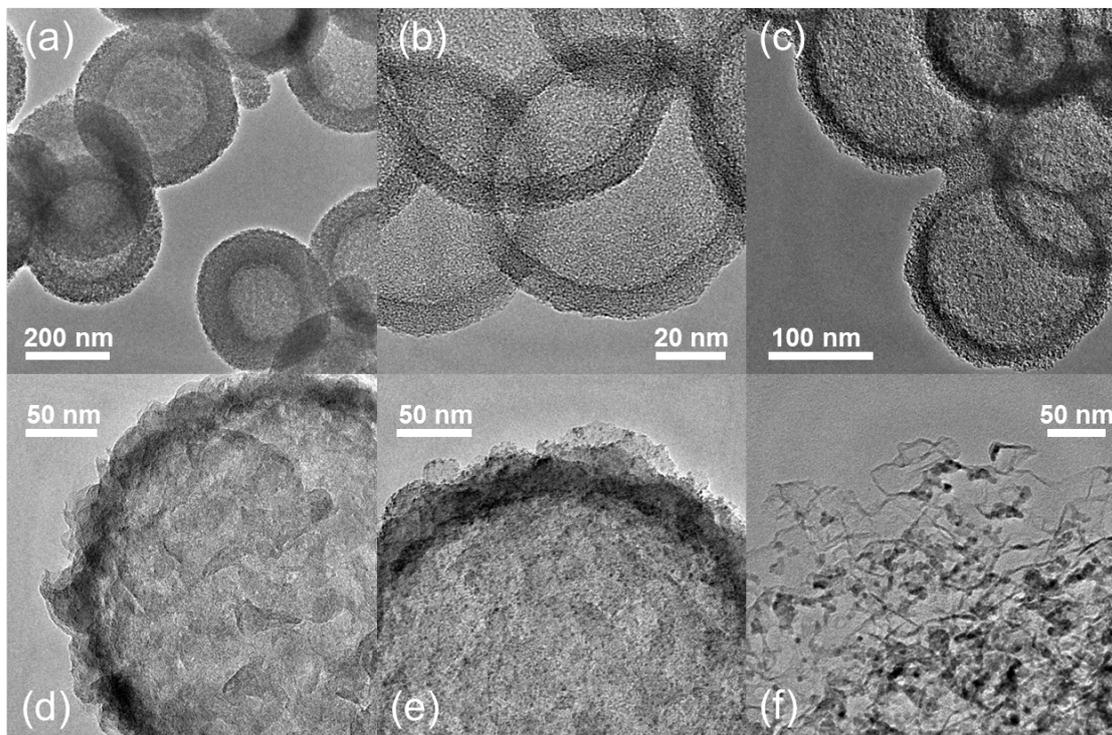
TGA-Messungen in synthetischer Luft, die in Abbildung 3.1 b) dargestellt sind, zeigen bei allen Materialien durch einen deutlichen stufenartigen Massenverlust bei unterschiedlichen Temperaturen das vollständige Verbrennen der HCS an. Bei HCS-MnO<sub>2</sub>, HCS-SnO<sub>2</sub> und HCS/G-SnO<sub>2</sub> ergeben sich bei 800 °C Massenrückstände von 24, 37 bzw. 48 wt%, die auf die entsprechenden Metalloxide zurückzuführen sind. Die thermisch stabilsten HCS weist das Material HCS2 auf, bei dem der Verbrennungsprozess erst oberhalb von 700 °C abgeschlossen ist. Die Funktionalisierung mit MnO<sub>2</sub> und SnO<sub>2</sub> führt bereits bei niedrigeren Temperaturen zur Zersetzung, was auf den Einfluss zusätzlicher Defekte und

die Reaktivität der Metalloxide zurückgeführt werden kann. Analog nimmt durch die N-Dotierung bei HCS-N die Zersetzungstemperatur im Vergleich zu HCS1 ab. Letztere zeigen aufgrund des unterschiedlichen Syntheseprozesses im Vergleich zu HCS2 eine geringere thermische Stabilität, was am Einsetzen des Zersetzungsprozesses bereits unterhalb von 500 °C zu erkennen ist. Bei HCS-MnO<sub>2</sub> ist zusätzlich ein Massenverlust von 10 wt% zwischen 200 und 300 °C zu beobachten, was in Übereinstimmung mit den nicht identifizierbaren Reflexen im Diffraktogramm (Abb. 3.1 a)) mit Rückständen des Ausgangsstoffes Mn(II)-Acetat vom Funktionalisierungsprozess zu erklären ist.

Mit Hilfe ortsaufgelöster energiedispersiver Röntgenspektroskopie-Aufnahmen (EDS) konnte das Vorhandensein von Mangan und Zinn zusammen mit Sauerstoff in HCS-MnO<sub>2</sub> bzw. HCS-SnO<sub>2</sub>, wie in Abbildung A.8 zu sehen, zusätzlich bestätigt werden.

Der N-Gehalt von HCS und HCS-N wurde mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie zu 1,0 bzw. 3,5 at% bestimmt.

Die Morphologie der HCS-Materialien wurde am TEM untersucht, wovon exemplarisch jeweils eine Aufnahme in Abbildung 3.2 zu sehen ist. Darin zeigen HCS2 (a), HCS1 (b) und HCS-N (c) im Querschnitt runde Gebilde mit unterschiedlichen Innendurchmessern von ca. 200, 100 bzw. 150 nm. Der Innendurchmesser der HCS wird durch die Größe der



**Abbildung 3.2:** TEM-Aufnahmen der verschiedenen HCS-Materialien: (a) HCS2, (b) HCS1, (c) HCS-N, (d) HCS-MnO<sub>2</sub>, (e) HCS-SnO<sub>2</sub> und (f) HCS/G-SnO<sub>2</sub> [51]. (a–e) angepasst aus [323, 324].

als Synthesematrizen verwendeten SiO<sub>2</sub>-Kugeln bestimmt. Der Vergleich von HCS1 und HCS-N, die bis auf den Zusatz von Lysin zur N-Dotierung nach dem gleichen Syntheseprotokoll hergestellt wurden, lässt auf eine breite Größenverteilung der SiO<sub>2</sub>-Kugeln schließen. Die Dicke der HCS-Hüllen variiert zwischen HCS2 mit ca. 70 nm und HCS1/HCS-N mit 10 – 20 nm aufgrund der unterschiedlichen Syntheseprozesse. Die Funktionalisierungen bei HCS-MnO<sub>2</sub> (d) und HCS-SnO<sub>2</sub> (e) sind anhand von flockenartigen Strukturen zu erkennen, bei denen sich im Fall von HCS-SnO<sub>2</sub> zudem Nanopartikel dunkler abzeichnen. In der Aufnahme des HCS/G-SnO<sub>2</sub>-Komposits (f) zeigen sich die Graphen-Flocken beinahe transparent, neben denen sowohl kleine HCS mit Abmessungen  $\leq 20$  nm als auch Nanopartikel als dunkler Kontrast zu erkennen sind.

### 3.2 Elektrochemische Untersuchungen

Die vorgestellten HCS-Materialien wurden mittels zyklischer Voltammetrie und galvanostatischer Zyklisierung elektrochemisch untersucht. Die Arbeitselektroden wurden im Rührverfahren (vgl. Kap. 1.2.3) mit einer Mischung aus Aktivmaterial, Leitruß und PVDF-Binder im Massenverhältnis 70:15:15 präpariert. Der Zusatz von Leitruß zur Gewährleistung der mechanischen Stabilität der Elektroden war bei HCS/G-SnO<sub>2</sub> nicht notwendig, sodass lediglich 10 wt% Binder beigemischt wurden.

Die jeweils ersten, fünften und zehnten Zyklen der CVs bei einer Scanrate von 0,1 mV s<sup>-1</sup> im Potentialbereich von 0,01 – 3,0 V sind in Abbildung 3.3 zu sehen. Allen CVs sind redoxaktive Merkmale gemein, die auf den Kohlenstoff in Form der HCS bzw. mit kleinerem Beitrag auch des Leitrußes zurückzuführen sind. Dazu zählt die irreversible Bildung der SEI, angezeigt durch Reduktionspeaks bzw. Schultern im Stromverlauf des ersten reduktiven Halbzykluses bei 0,5 – 0,6 V. Bei den funktionalisierten HCS-MnO<sub>2</sub> und HCS-SnO<sub>2</sub> sind diese weniger ausgeprägt als beim Ausgangsmaterial HCS2, was durch die metalloxidischen Nanopartikel auf der Oberfläche der HCS bedingt ist. Diese führen unter anderem zu einer geringeren spezifischen Oberfläche der Komposite (s. Tab. 3.1), woraus insbesondere eine kleinere Kontaktfläche zwischen Kohlenstoff und Elektrolyt resultiert. Weitere irreversible reduktive Aktivität im ersten Halbzyklus wie R\* um 1,35 V bei HCS1, HCS2, HCS-N, HCS-MnO<sub>2</sub> und HCS-SnO<sub>2</sub> werden der Reduktion von funktionellen Gruppen der HCS zugeschrieben [91, 168].

Bei den ausgeprägten Reduktionspeaks R1 um 0,01 V findet die Einlagerung von Li<sup>+</sup>-Ionen in die Kohlenstoffstrukturen statt. Die zugehörige Li<sup>+</sup>-Auslagerung unterscheidet sich bei den untersuchten Materialien. Unabhängig von auftretenden Oxidationspeaks zeigen alle Materialien, insbesondere HCS1 und HCS-N, oxidative Aktivität über fast den gesamten Potentialbereich, was auf einen kapazitiven Beitrag zur Lithiumspeicherung hinweist. Bei HCS2 und den darauf basierenden Kompositen HCS-MnO<sub>2</sub> und HCS-SnO<sub>2</sub> entwickelt

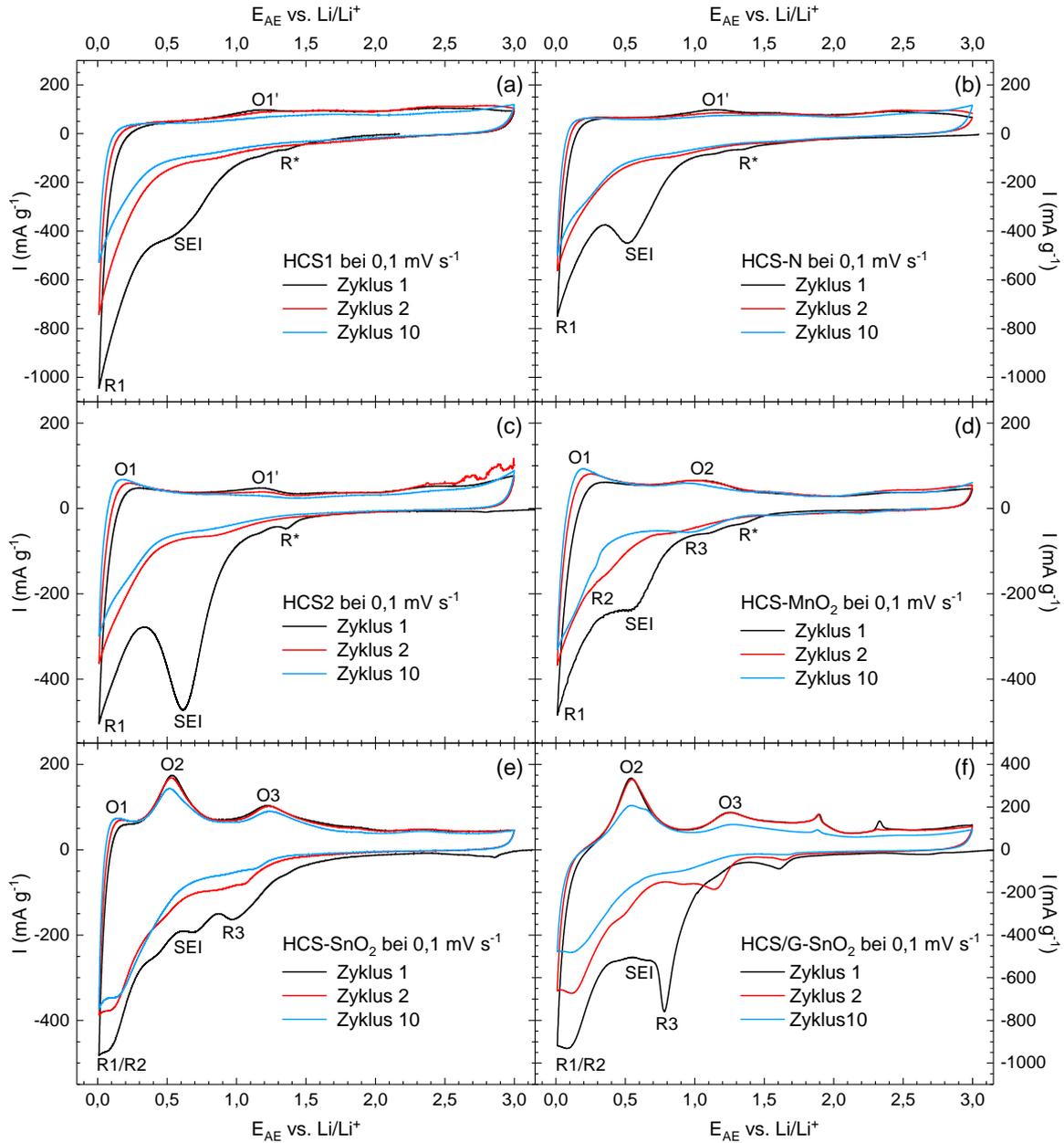
sich im Zyklenverlauf zusätzlich ein Oxidationspeak O1 um 0,15 V, der an die Deinterkation aus graphitischen Strukturen wie im Fall von CNTs erinnert (vgl. Kap. 2.1.2; Abb. 2.4 a)). Außerdem tritt bei HCS1, HCS2 und HCS-N ein schwach ausgeprägtes oxidatives Merkmal O1' bei 1,15 V auf, das nach dem ersten Zyklus schnell an Intensität verliert. Die Lithiumspeicherung in nicht-graphitischem Kohlenstoff kann an der Oberfläche von mikro-/nanoskaligen Hohlräumen und Poren sowie von ungeordneten Graphitschichten erfolgen [66, 138]. Eine Hysterese des Potentials von Ein- und Auslagerungsprozessen, wie sie bei den untersuchten Materialien mit einem ausgedehnten oxidativ aktiven Potentialbereich im Gegensatz zum abgegrenzten Reduktionspeak R1 vorkommt, wurde auch bei Modelluntersuchungen zu porösen Kohlenstoffmaterialien gefunden [188, 289]. Das Auftreten einer solchen Hysterese in Form oxidativer Aktivität oberhalb von 1 V wird auch in Verbindung zum von der Synthese verbleibenden Wasserstoffgehalt von Kohlenstoffmaterialien gesetzt, in dessen Umgebung die Li<sup>+</sup>-Einlagerung begünstigt sein könnte [66, 378].

In den CVs der funktionalisierten Materialien HCS-MnO<sub>2</sub>, HCS-SnO<sub>2</sub> und HCS/G-SnO<sub>2</sub> (Abb. 3.3 (d–f)) werden weitere Redoxpeaks beobachtet, die mit den De-/Lithiierungsmechanismen der Metalloxide verknüpft werden können. Diese werden im Folgenden benannt und mit den entsprechenden Redoxpeaks in den CVs verknüpft.

MnO<sub>2</sub> ist ein Konversionsmaterial, das über Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub> [86] zu metallischem Mn und Li<sub>2</sub>O reduziert [234] und anschließend unter anderem zu MnO zurück oxidiert werden kann [86]. Die elektrochemische Lithiierung bzw. Delithiierung kann folgendermaßen zusammengefasst werden [86]:

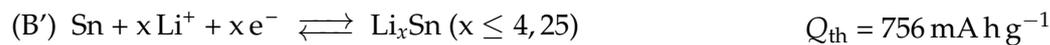


Im CV von HCS-MnO<sub>2</sub> (Abb. 3.3 d)) ist im Vergleich zu HCS2 (Abb. 3.3 c)) zusätzliche Redoxaktivität anhand der Reduktionsmerkmale R3 bei 1,0 V und R2 bei 0,3 V sowie des Oxidationspeaks O2 bei 1,0 V zu beobachten. Trotz relativ schwacher Ausprägung lassen sich diese von den Redoxmerkmalen der HCS2 trennen: R3 tritt im zehnten Zyklus weiterhin auf, in dem sich bei HCS2 um 1,0 V keine Reduktion mehr abzeichnet; R2 ist erst ab dem zweiten Zyklus erkennbar, nachdem die SEI-Bildung abgeschlossen ist; O2 ist sowohl bei geringerem Potential als O1' zu finden als auch zyklenstabiler als dieser. Während das Redoxpaar R2/O2 der reversiblen Konversionsreaktion (B) zugeordnet wird, könnte die Reduktion R3 mit dem anfänglichen Konversionsprozess (A) in Zusammenhang stehen. Da R3 im zehnten Zyklus weiterhin auftritt, würde dies bedeuten, dass MnO<sub>2</sub> während der Delithiierung zumindest teilweise zurück gebildet wird.



**Abbildung 3.3:** Zyklovoltammogramme der verschiedenen HCS-Materialien: (a) HCS1, (b) HCS-N, (c) HCS2, (d) HCS-MnO<sub>2</sub>, (e) HCS-SnO<sub>2</sub> und (f) HCS/G-SnO<sub>2</sub>. (a–b) angepasst aus [323], (c–e) angepasst aus [324], Messergebnisse von (f) aus [329].

Der Lithiierungsmechanismus von SnO<sub>2</sub> umfasst die Konversionsreaktion zu metallischem Sn und Li<sub>2</sub>O sowie die anschließende Legierungsbildung zu Li<sub>x</sub>Sn ( $x \leq 4,25$ ) [61, 185] (vgl. Kap. 2.3), wobei die Konversion im besten Fall als teilweise reversibel berichtet wird [143]:

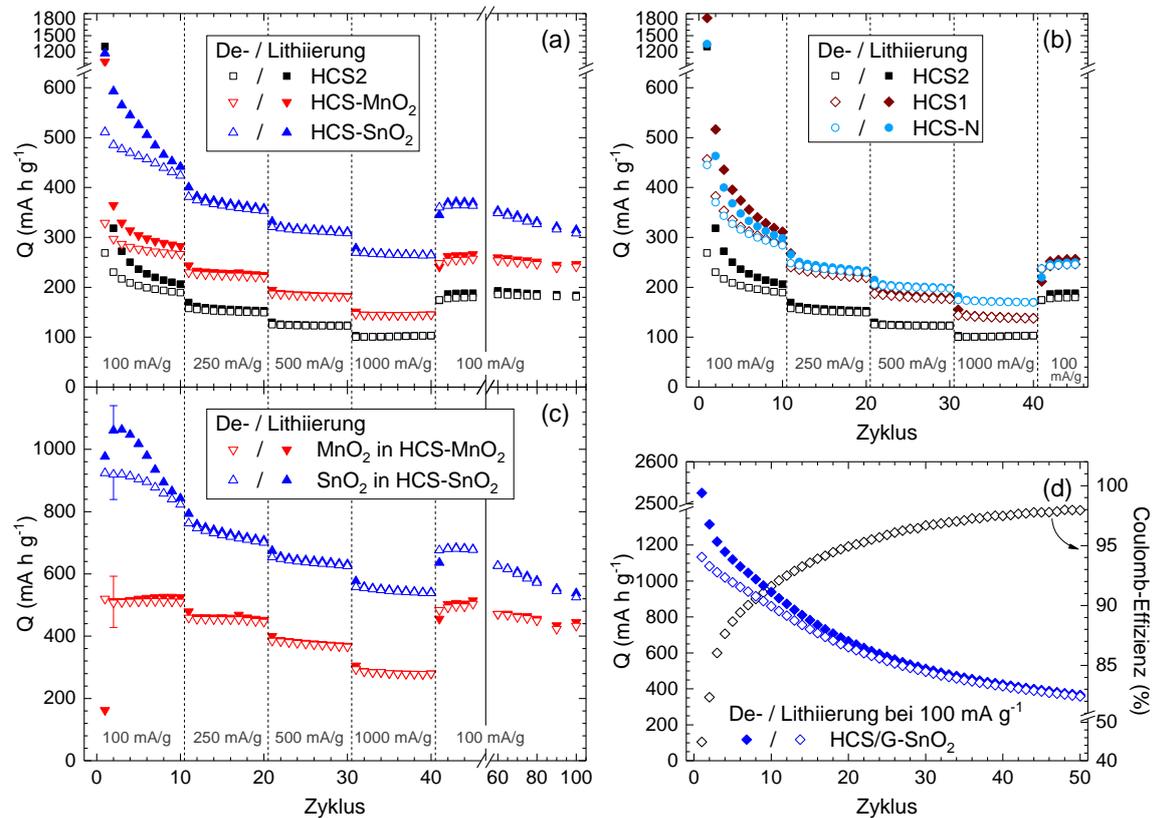


Die CVs von HCS-SnO<sub>2</sub> (Abb. 3.3 e)) und HCS/G-SnO<sub>2</sub> (Abb. 3.3 f)) weisen mit den beiden Redoxpaaren R3/O3 und R2/O2 elektrochemische Aktivität auf, die der Konversionsreaktion (A') bzw. der Legierungsbildung (B') zugeordnet werden können. Im ersten Halbzyklus zeigt der Reduktionspeak R3 bei 1,0 V für HCS-SnO<sub>2</sub> bzw. 0,8 V für HCS/G-SnO<sub>2</sub> die Konversion zu metallischem Sn und Li<sub>2</sub>O an. Die im Fall von HCS/G-SnO<sub>2</sub> schärfere Ausprägung und höhere Reaktionsüberspannung von R3 wird auf größere Kristallite und vermutlich insgesamt höhere Kristallinität im Vergleich zu HCS-SnO<sub>2</sub> zurückgeführt (vgl. Abb. 3.1 a)). Im zweiten Zyklus sind bei HCS/G-SnO<sub>2</sub> anstatt R3 zwei Reduktionspeaks bei 0,9 und 1,1 V zu erkennen, die ebenso auf die Konversion (A') zurückgeführt werden. Die Verschiebung zu höheren Potentialen kann durch strukturelle Veränderungen während der De-/Lithiierung erklärt werden. Bei beiden Materialien nimmt die Intensität von R3 im Zyklusverlauf deutlich ab, wobei dieser bei HCS-SnO<sub>2</sub> mit geringer Verschiebung zu 1,1 V im Gegensatz zu HCS/G-SnO<sub>2</sub> im zehnten Zyklus noch erkennbar ist. Die Reduktionspeaks R2 bei 0,1 V mit Schultern um 0,4 V sind auf die Li<sub>x</sub>Sn-Legierungsbildung (B') zurückzuführen und klar von den Reduktionspeaks R1 aufgrund der Li<sup>+</sup>-Einlagerung in den Kohlenstoffstrukturen zu unterscheiden. Die zugehörige Auflösung der Li<sub>x</sub>Sn-Legierung bei Oxidationspeak O2 tritt jeweils stabil um 0,5 V auf. Der Oxidationspeak O3 bei 1,25 V deutet schließlich die Rückbildung einer SnO<sub>x</sub>-Phase und somit die teilweise Reversibilität der Konversion (A') an [143], was auch in anderen Untersuchungen zu SnO<sub>2</sub> beobachtet wurde [75, 143, 180]. Die Zyklusstabilität der mit SnO<sub>2</sub> in Verbindung stehenden Redoxpeaks bis Zyklus 10 ist bei HCS-SnO<sub>2</sub> merklich besser als bei HCS/G-SnO<sub>2</sub>. Weitere Redoxpeaks im Fall von HCS/G-SnO<sub>2</sub> bei 1,6 – 1,7 V reaktiv sowie 1,9 und 2,3 V oxidativ stammen vom Zellhintergrund (vgl. Kap. 1.2.4).

Im Folgenden werden die spezifischen Kapazitäten der HCS-Materialien, die bei galvanostatischen Lade-/Entladetests ermittelt wurden, besprochen. Hierfür werden zunächst die Ergebnisse von HCS2 und HCS1 beschrieben, um anschließend den Fokus auf den Einfluss der verschiedenen Funktionalisierungen zu legen. Bei allen Materialien außer HCS/G-SnO<sub>2</sub> wurde der Potentialbereich auf 0,01 – 2,0 V begrenzt, da oxidative Beiträge oberhalb von 2 V, insbesondere der in den CVs beobachtete Anstieg im oxidativen Stromverlauf nahe 3,0 V (s. Abb. 3.3), nicht auf die eigentlich untersuchten Lithiumspei-

cherprozesse zurückgeführt werden können. HCS/G-SnO<sub>2</sub> wurde analog zur zyklischen Voltammetrie im Potentialbereich von 0,01 – 3,0 V getestet. Bei der Normierung der spezifischen Kapazitäten wurde der Leitruß-Massenanteil miteinbezogen, da dieser in den untersuchten Potentialbereichen elektrochemisch aktiv ist [286].

Abbildung 3.4 stellt die erreichten spezifischen Kapazitäten von in (b) HCS1, HCS2 und HCS-N sowie in (a) HCS2, HCS-MnO<sub>2</sub> und HCS-SnO<sub>2</sub> vergleichend dar. Die zugehörigen GCPL-Messungen erfolgten für jeweils zehn Zyklen nacheinander bei 100, 250, 500 und 1000 mA g<sup>-1</sup>, wobei im Anschluss wiederum mit 100 mA g<sup>-1</sup> zyklisiert wurde. Im Vergleich der beiden unfunktionalisierten Materialien HCS1 und HCS2 zeigen die HCS1 mit kleinerem Durchmesser höhere spezifische Kapazitäten bei ähnlichem Zyklenverlauf. Im ersten Zyklus treten große Diskrepanzen zwischen Lade- und Entladekapazitäten mit 1818/457 mA h g<sup>-1</sup> bei HCS1 bzw. 1305/269 mA h g<sup>-1</sup> bei HCS2 auf, die durch die ir-



**Abbildung 3.4:** Spezifische Kapazitäten im Zyklenverlauf der verschiedenen HCS-Materialien bei GCPLs mit Zyklierraten von 100 – 1000 mA g<sup>-1</sup>: (a) HCS2, HCS-MnO<sub>2</sub> und HCS-SnO<sub>2</sub>, angepasst aus [324]; (b) HCS2, HCS1 und HCS-N, angepasst aus [323]; (c) Spezifische Beiträge von MnO<sub>2</sub> in HCS-MnO<sub>2</sub> und SnO<sub>2</sub> in HCS-SnO<sub>2</sub>, ermittelt nach Gleichung 1.20 auf der Grundlage von Massenanteilen von 24 wt% für MnO<sub>2</sub> und 37 wt% für SnO<sub>2</sub>. (d) HCS/G-SnO<sub>2</sub> bei konstant 100 mA g<sup>-1</sup>, nach Messergebnissen aus [329], wobei für die zugehörigen Coulomb-Effizienzen die rechte Ordinate gilt.

reversiblen reduktiven Beiträge wie die SEI-Bildung verursacht werden. Deutliche irreversible Verluste zwischen Lithiierung und Delithiierung setzen sich bei  $100 \text{ mA g}^{-1}$  bis Zyklus zehn fort, was mit der Beobachtung eines fehlenden oxidativen Pendants zu Reduktionspeak R1 in den CVs (Abb. 3.3) übereinstimmt. Während sich die Kapazitäten im weiteren Zyklusverlauf generell stabilisieren, führt die Erhöhung der Ent-/Ladeströme jeweils zu einer stufenartigen Abnahme, wobei bei  $1000 \text{ mA g}^{-1}$  noch Entladekapazitäten von  $138 \text{ mA h g}^{-1}$  für HCS1 bzw.  $103 \text{ mA h g}^{-1}$  für HCS2 in Zyklus 40 erreicht werden. Nach der Rückkehr zu  $100 \text{ mA g}^{-1}$  nehmen bei beiden Materialien die Kapazitäten wieder zu, wobei im 45. Zyklus im Vergleich zum 10. Zyklus noch 86% (HCS1:  $246 \text{ mA h g}^{-1}$ ) bzw. 95% (HCS2:  $179 \text{ mA h g}^{-1}$ ) der Entladekapazitäten erhalten bleiben.

Die N-dotierten HCS-N weisen bei  $100 \text{ mA g}^{-1}$  sehr ähnliche spezifische Kapazitäten wie das Vergleichsmaterial HCS1 auf. Dabei fallen die Ladekapazitäten und somit die irreversiblen Verluste in den ersten zehn Zyklen in Übereinstimmung mit geringeren Reduktionsintensitäten im CV (Abb. 3.3(a–b)) kleiner aus. Außerdem zeigen die HCS-N ein besseres Hochstromverhalten, sodass bei  $1000 \text{ mA g}^{-1}$  im 40. Zyklus die Entladekapazität von  $170 \text{ mA h g}^{-1}$  deutlich über derjenigen von HCS1 mit  $138 \text{ mA h g}^{-1}$  liegt. In diesem Zusammenhang sind mögliche positive Einflüsse der N-Dotierung die Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit [130, 336] und/oder die Vergrößerung der spezifischen Oberfläche (s. Tab.3.1) [233].

Die Funktionalisierung der HCS mit  $\text{MnO}_2$  und  $\text{SnO}_2$  führt in beiden Fällen zu deutlich höheren spezifischen Kapazitäten als beim Ausgangsmaterial HCS2, wie in Abbildung 3.4 a) zu sehen ist. HCS- $\text{SnO}_2$  weist im Vergleich zu den anderen beiden Materialien in den ersten Zyklen bei  $100 \text{ mA g}^{-1}$  größere irreversible Verluste auf, was an der Irreversibilität der Konversionsreaktion (A') liegt. Im Anschluss an die anfänglichen Verluste zeigen HCS2, HCS- $\text{MnO}_2$  und HCS- $\text{SnO}_2$  Entladekapazitäten von 189, 267 bzw.  $424 \text{ mA h g}^{-1}$  im zehnten Zyklus. Die Abnahme der Kapazitäten bei Erhöhung der Zyklierrate ist für die verschiedenen Materialien vergleichbar und im 40. Zyklus bei  $1000 \text{ mA g}^{-1}$  werden entsprechend 103, 145 bzw.  $264 \text{ mA h g}^{-1}$  erreicht. Insbesondere bei der anhaltenden Zyklierung mit  $100 \text{ mA g}^{-1}$  ab Zyklus 41 wird deutlich, dass die Zyklenstabilität des HCS- $\text{SnO}_2$ -Komposits schlechter ausfällt als die zueinander sehr ähnlichen von HCS2 und HCS- $\text{MnO}_2$ . Die Verluste der Entladekapazitäten von Zyklus 10 bis Zyklus 45 betragen 5%, 4% und 14% sowie ausgehend von Zyklus 45 bis 100 weitere 0%, 6% und 15% (HCS2, HCS- $\text{MnO}_2$  und HCS- $\text{SnO}_2$ ). Daraus wird ersichtlich, dass die durch die Funktionalisierung mit  $\text{SnO}_2$  beigetragenen Kapazitäten am stärksten abnehmen, was wiederum hauptsächlich auf die nicht vollständige Reversibilität der Konversionsreaktion (A') zurückgeführt werden kann.

Die spezifischen Kapazitäten des Kompositmaterials HCS/G- $\text{SnO}_2$  bei einer GCPL mit  $100 \text{ mA g}^{-1}$  sind zusammen mit den zugehörigen Coulomb-Effizienzen in Abbildung 3.4 d)

aufgetragen. Im ersten Zyklus wird eine sehr hohe Lade-/Entladekapazität von  $2526/1134 \text{ mA h g}^{-1}$  erreicht. Deutliche irreversible Verluste, abgesehen von der SEI-Bildung im ersten Zyklus, setzen sich ähnlich wie bei HCS-SnO<sub>2</sub> im Zyklusverlauf fort, was mit Coulomb-Effizienzen unter 95% bis Zyklus 20 einhergeht. Dies führt zu kontinuierlich abnehmenden spezifischen Kapazitäten mit Verlusten der Entladekapazität von 44% und 68% vom ersten bis zum 20. Zyklus mit  $632 \text{ mA h g}^{-1}$  bzw. bis zum 50. Zyklus mit  $358 \text{ mA h g}^{-1}$ .

Die spezifischen Beiträge der MnO<sub>2</sub>- und SnO<sub>2</sub>-Partikel zu den Kompositkapazitäten von HCS-MnO<sub>2</sub> und HCS-SnO<sub>2</sub> wurden nach Gleichung 1.20 ermittelt, indem die experimentell für HCS2 bestimmten Kapazitäten, gewichtet mit dem Massenverhältnis von Kohlenstoff und Metalloxid (s. Tab. 3.1), abgezogen wurden. Dabei wird ein möglicher Einfluss der Metalloxid-Nanopartikel auf die elektrochemischen Eigenschaften der HCS vernachlässigt. Die resultierenden spezifischen Kapazitäten sind in Abbildung 3.4c) dargestellt und zeigen für SnO<sub>2</sub> deutlich größere Beiträge mit allerdings schlechterer Zyklusstabilität als für MnO<sub>2</sub>. Bezüglich der anfänglichen Ladekapazitäten wird der abzuziehende SEI-Beitrag von HCS2 überschätzt, da die SEI-Bildung in den Kompositen deutlich schwächer ausgeprägt ist (s. Abb. 3.3 (c–e)). Im zweiten Zyklus werden von MnO<sub>2</sub> bzw. SnO<sub>2</sub> beigetragene Lade-/Entladekapazitäten von  $513/508 \text{ mA h g}^{-1}$  und  $1061/919 \text{ mA h g}^{-1}$  festgestellt. Die theoretischen Kapazitäten der vollständigen zweistufigen Lithiierungsmechanismen von  $1233 \text{ mA h g}^{-1}$  (A + B) bzw.  $1467 \text{ mA h g}^{-1}$  (A' + B') werden in beiden Kompositmaterialien nicht erreicht. Im Fall von HCS-MnO<sub>2</sub> sind die spezifischen Beiträge von MnO<sub>2</sub> bei  $100 \text{ mA g}^{-1}$  um ca.  $500 \text{ mA h g}^{-1}$  eher mit der als reversibel bekannten Konversionsreaktion (B) von theoretisch  $617 \text{ mA h g}^{-1}$  vergleichbar. Die ermittelte anfängliche Lithiierungskapazität von  $162 \text{ mA h g}^{-1}$  schließt allerdings auch unter Berücksichtigung des falsch eingerechneten SEI-Beitrags eine vollständige Reduktion von MnO<sub>2</sub> zu Mn und Li<sub>2</sub>O im ersten Zyklus aus. Deshalb wird in Übereinstimmung mit sehr geringen Reflexintensitäten der  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>-Phase im Diffraktogramm (Abb. 3.1 a)) geschlossen, dass ein Großteil der Funktionalisierung nicht in Form von MnO<sub>2</sub> vorliegen kann. Die Tatsache, dass dennoch ein HCS-Komposit einer manganoxidischen Verbindung hergestellt werden konnte, bestätigen neben den physikalischen (TGA, EDS) auch die elektrochemischen Charakterisierungsmessungen durch zusätzliche Redoxaktivität im CV bzw. verbesserte Kapazitäten in der GCPL.

Die Beiträge von SnO<sub>2</sub> zu den anfänglichen Ladekapazitäten von HCS-SnO<sub>2</sub> liegen mit ca.  $1050 \text{ mA h g}^{-1}$ , insbesondere unter Berücksichtigung der experimentellen Fehlerbehaftung, näher an der theoretischen Erwartung als bei HCS-MnO<sub>2</sub>. Ein Nachteil dieses Kompositmaterials ist die nicht vollständige Reversibilität der Konversionsreaktion (A'), was sich z. B. in den großen Diskrepanzen der Lade- und Entladekapazitäten von mehr als 10% in den ersten fünf Zyklen äußert. Im 45. Zyklus wird nach der Rückkehr zu  $100 \text{ mA g}^{-1}$  noch ein SnO<sub>2</sub>-Beitrag von  $676 \text{ mA h g}^{-1}$  erreicht, der ungefähr mit der theoretischen Ka-

pazität der Legierungsbildung ( $B'$ ) übereinstimmt. Im weiteren Verlauf bis Zyklus 100 ist eine zusätzliche Abnahme um 22% auf  $434 \text{ mA h g}^{-1}$  zu verzeichnen, was durch die Bildung elektrochemisch inaktiver Bereiche, die die Eigenschaften des Verbundmaterials im Ganzen beeinträchtigen, begründet sein könnte.

Für HCS/G-SnO<sub>2</sub> ist eine quantitative Betrachtung der spezifischen Beiträge von SnO<sub>2</sub> zu den Kompositkapazitäten nicht aussagekräftig, da die experimentellen Kapazitäten des HCS-Graphen-Gemischs nicht bekannt sind. Insbesondere für Graphen werden teilweise größere spezifische Kapazitäten als die theoretische von Graphit ( $372 \text{ mA h g}^{-1}$ ) berichtet [34]. Ein Vergleich der Entladekapazität in Zyklus 50 von  $358 \text{ mA h g}^{-1}$  mit derjenigen von HCS-SnO<sub>2</sub> nach 50 Zyklen bei  $100 \text{ mA g}^{-1}$ , also in Zyklus 80 mit  $327 \text{ mA h g}^{-1}$ , ergibt unter Berücksichtigung des größeren SnO<sub>2</sub>-Massenanteils in HCS/G-SnO<sub>2</sub> vergleichbare Werte. Insofern wird die Gesamtperformance der beiden verschiedenen SnO<sub>2</sub>-HCS-Kompositmaterialien trotz höherer anfänglicher spezifischer Kapazitäten von HCS/G-SnO<sub>2</sub> als gleichwertig eingestuft.

### 3.3 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurden die elektrochemischen Eigenschaften von HCS und darauf basierenden Kompositmaterialien beschrieben. Insgesamt zeigen alle Materialien elektrochemische Aktivität, die auf Grundlage der De-/Lithiierungsmechanismen von Kohlenstoffverbindungen und der eingebundenen Metalloxide MnO<sub>2</sub> und SnO<sub>2</sub> verstanden werden kann. Der Vergleich der beiden Materialien HCS1 und HCS2 zeigt zunächst, dass auch ohne Funktionalisierung signifikante Optimierungsmöglichkeiten bestehen, was an den höheren spezifischen Kapazitäten von HCS1 deutlich wird. Beispielsweise weist HCS1 ab dem 41. Zyklus bei der anhaltenden galvanostatischen Zyklierung mit  $100 \text{ mA g}^{-1}$  um ca. 35% größere spezifische Kapazitäten als HCS2 auf. Auf den ersten Blick liegt der größte Unterschied der beiden Materialien im Durchmesser der HCS. Die spezifischen Oberflächen der beiden Materialien weisen jedoch keinen Unterschied auf (s. Tab. 3.1), der eine bessere Lithiumspeicherfähigkeit erklären könnte. Dahingegen zeigen die zugehörigen N<sub>2</sub>-Adsorptions-Desorptions-Messungen (s. Abb. A.6) eine größere Hysterese zwischen Adsorption und Desorption für HCS1 an, welche mit der Porosität der Stoffe korreliert [285], was zusätzliche Li<sup>+</sup>-Speicherplätze bedeuten könnte. Die unterschiedlichen Syntheseprozesse können durch verschiedene Rückstände wie funktionelle Gruppen ebenfalls zum elektrochemischen Verhalten beitragen.

Die N-Dotierung der HCS führt zu einer besseren Hochstromfähigkeit des Materials HCS-N im Vergleich zu HCS1, was ähnlich auch in [268] beobachtet wird. [372] und [321] berichten bei N-dotierten HCS von generell gesteigerten spezifischen Kapazitäten mit z. B. einer Entladekapazität von  $462 \text{ mA h g}^{-1}$  bei  $372 \text{ mA g}^{-1}$  im ersten Zyklus [372]. N-Dotierung

ist wegen nützlicher Effekte, wie z. B. der Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit [130] und der Benetzbarkeit [336], ein häufig untersuchter Ansatz, die elektrochemischen Eigenschaften von Kohlenstoffmaterialien, vor allem von Graphen, zu verbessern [15, 307].

Die Funktionalisierung der HCS2 mit Metalloxiden führt zu einer deutlichen Vergrößerung der spezifischen Kapazitäten. Dabei kann davon ausgegangen werden, dass die Metalloxid-Nanopartikel die Lithiumspeicherfähigkeit der HCS nicht einschränken, was an sehr ähnlichen Verläufen und Intensitäten der entsprechenden Redoxpeaks R1/O1 in den CVs deutlich wird (vgl. Abb. 3.3). Die im Vergleich zu HCS2 kleineren spezifischen Oberflächen der Kompositmaterialien HCS-MnO<sub>2</sub> und HCS-SnO<sub>2</sub> (s. Tab. 3.1) bewirken lediglich geringere Intensitäten der Reduktionspeaks aufgrund der SEI-Bildung. Im Fall von HCS-MnO<sub>2</sub> wurden für den mittels TGA bestimmten Metalloxid-Anteil von 24 wt% spezifische Beiträge von ca. 500 mA h g<sup>-1</sup> zu den Kompositkapazitäten bei 100 mA g<sup>-1</sup> bestimmt. Es konnte jedoch nicht endgültig geklärt werden, wie viel davon auf MnO<sub>2</sub> zurückzuführen ist. Unter den Manganoxiden, die in der Literatur viel Beachtung finden [77], zeichnet sich MnO<sub>2</sub> als höchst oxidierte Form mit der größten theoretischen Kapazität von 1233 mA h g<sup>-1</sup> aus. Allerdings finden sich wenige Untersuchungen, die eine vollständige Reversibilität der Konversionsreaktion zurück zu MnO<sub>2</sub> annehmen [334] bzw. Hinweise für einen mehrstufigen Oxidationsprozess enthalten [337]. Dahingegen ist die reversible Konversion zu MnO, auch ausgehend von der vorherigen Reduktion anderer Manganoxide zu Mn und Li<sub>2</sub>O, bekannt und gründlich untersucht [86, 183, 379]. In Verbindung mit den im CV (Abb. 3.3 d)) beobachteten reduktiven Merkmalen R2 und R3 sowie dem Oxidationspeak O2 mit vergleichbarem Potential wie bei Untersuchungen in der Literatur [86, 379] ist von einem ähnlichen De-/Lithiierungsmechanismus bei HCS-MnO<sub>2</sub> auszugehen. Gute elektrochemische Eigenschaften von MnO<sub>2</sub>-Kompositmaterialien werden im Verbund mit CNTs berichtet, z. B. mit einer spezifischen Entladekapazität von 620 mA h g<sup>-1</sup> nach 50 Zyklen bei 200 mA g<sup>-1</sup> [234].

Die Funktionalisierung mit SnO<sub>2</sub>-Nanopartikeln führt sowohl bei HCS-SnO<sub>2</sub> als auch bei HCS/G-SnO<sub>2</sub> zu vielversprechenden Kapazitätzugewinnen zu Beginn der Lade-/Entladetests. Ein Hindernis für den Einsatz von Elektrodenmaterialien auf Grundlage von SnO<sub>2</sub> ist jedoch die teilweise Irreversibilität der Konversionsreaktion (A') zu Sn und Li<sub>2</sub>O. Dies äußert sich in geringen Zyklenstabilitäten, was auch mit der Forschung an Kohlenstoff-Verbundmaterialien bisher nicht vollständig überwunden werden konnte. Deswegen bietet sich anstatt von SnO<sub>2</sub> der direkte Einsatz von metallischem Sn als Hauptlithiumspeichermedium an [48, 175]. Ein interessantes Bezugsmaterial für die untersuchten Komposite HCS-SnO<sub>2</sub> und HCS/G-SnO<sub>2</sub> sind koaxial angeordnete C-SnO<sub>2</sub>-C-Hohlkugeln [181, 182], die mit einem SnO<sub>2</sub>-Anteil von 68 wt% spezifische Kapazitäten um 500 mA h g<sup>-1</sup> nach 30 Zyklen bei 500 mA g<sup>-1</sup> erreichen [182]. Dazu vergleicht sich HCS-SnO<sub>2</sub> zufriedenstellend, mit auf den gleichen Massenanteil umgerechneten 470 mA h g<sup>-1</sup> bei 500 mA g<sup>-1</sup> im 30. Zyklus.



## 4 Kompositmaterialien mit amorphem Kohlenstoff

Im Folgenden werden Untersuchungen an Kompositmaterialien der beiden Übergangsmetalloxide  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZnO}$  mit amorphem Kohlenstoff beschrieben, die in der Arbeitsgruppe von Galina Zakharova am Institut für Festkörperchemie der Russischen Akademie der Wissenschaften hergestellt wurden. Die elektrochemischen Charakterisierungsmessungen wurden von Lucas Möller [193] und Jan-Hinrich Nölke [202] unter Anleitung des Autors durchgeführt. Ein Manuskript zu den Ergebnissen bezüglich der  $\text{TiO}_2/\text{C}$ -Kompositmaterialien ist zur Einreichung bereit [363].

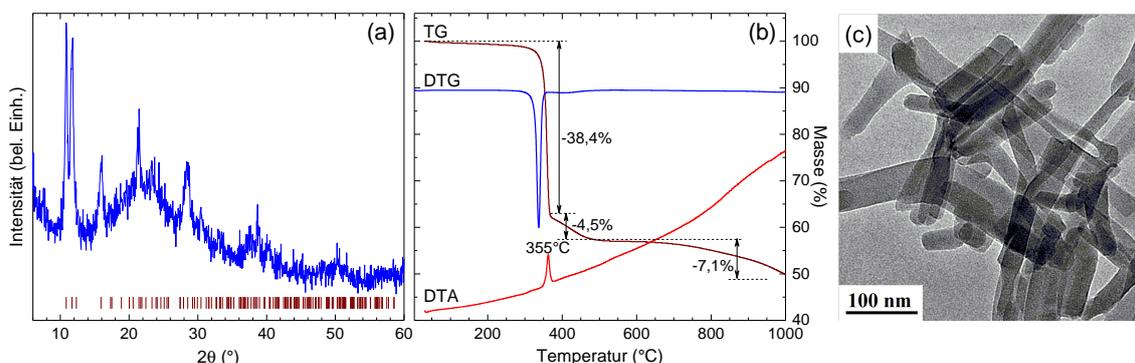
### 4.1 $\text{TiO}_2/\text{C}$ -Komposite

Titandioxid  $\text{TiO}_2$  ist für viele Energietechnologien wie Sekundärbatterien [350], Solarzellen [203] und Wasserspaltung [150] ein anwendungsrelevantes Material [50]. Es tritt unter anderem in den strukturellen Modifikationen Anatas und Rutil auf, die beide erfolgreich als Elektrodenmaterialien in Lithium-Ionen-Batterien untersucht wurden [269, 350]. Die De-/Lithiierungsmechanismen von Anatas (Raumgruppe  $I4_1/amd$ ) und Rutil (Raumgruppe  $P4_2/mnm$ ) unterscheiden sich aufgrund der verschiedenen tetragonalen Kristallstrukturen. Anatas ist ein Interkalationsmaterial, das in einem reversiblen Zwei-Phasenprozess zur lithiumreichen Phase  $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$  lithiiert werden kann, deren orthorhombische Struktur (Raumgruppe  $Imma$ ) sich von der ursprünglichen Struktur unterscheidet [46, 302]. Die  $\text{Li}^+$ -Interkalation ist mit der Reduktion der ursprünglichen  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen zu  $\text{Ti}^{3+}$  verknüpft, was anhand von *ex situ* XPS und XAS bestätigt wurde [118, 262]. Nanoskalierung von Anatas-Partikeln führt zur Erhöhung des maximalen Lithiierungsgrades über  $0,5 \text{Li}^+/\text{f.u.}$  hinaus, was durch das zusätzliche Auftreten einer  $\text{Li}_1\text{TiO}_2$ -Phase (Raumgruppe  $I4_1/amd$ ) erklärt werden kann [301]. Im Fall von Rutil macht Nanoskalierung die Einlagerung eines signifikanten Lithiumanteils erst möglich [120], was im Bulk an ungünstiger eindimensionaler  $\text{Li}^+$ -Diffusion scheitert [350]. Im Gegensatz zu Anatas ist die Einlagerung von mehr als  $\sim 0,5 \text{Li}^+/\text{f.u.}$  mit einer irreversiblen Phasentransformation verbunden [31], die zu schlechter Zyklenstabilität führt [149].

### 4.1.1 Physikalische Charakterisierung

Die Synthese der untersuchten  $\text{TiO}_2/\text{C}$ -Kompositmaterialien erfolgte in zwei Schritten: zunächst wurde das Titan-Alkoxid mit Glycerin (TiGly) hergestellt, das anschließend in inerte  $\text{N}_2$ -Atmosphäre bei Temperaturen von  $X = 250 - 850^\circ\text{C}$  zu  $\text{TiO}_2/\text{C-X}$  getempert wurde. Ein Vorteil dieses einfachen Syntheseprozesses ist es, dass Rückstände des Glycerins in Form von amorphem Kohlenstoff im Material verbleiben. Außerdem können durch die Wahl der Alkoholkomponente und der Herstellungsbedingungen des Alkoxids die Eigenschaften des resultierenden Komposits gesteuert werden [376].

Die physikalischen Eigenschaften des Ausgangsmaterials TiGly sind in Abbildung 4.1 anhand der Ergebnisse von XRD, TGA und TEM zusammengefasst. Es entstehen stäbchenförmige Nanopartikel (s. Abb. 4.1 c)), deren Kristallstruktur mittels der Bragg-Reflexe (s. Abb. 4.1 a)) der monoklinen Raumgruppe  $P2/c$  zugeordnet werden kann, mit ähnlichen Gitterparametern wie sie in [68] für TiGly veröffentlicht sind. Die Reaktionsschritte zur Bildung von  $\text{TiO}_2/\text{C-X}$  sind anhand der thermischen Analyse in Abbildung 4.1 b) nachzuvollziehen. In der DTA-Kurve wird bei  $355^\circ\text{C}$  ein exothermer Peak beobachtet, der mit einem Massenverlust von 38 wt% im TGA-Verlauf einhergeht. Dies lässt sich als Zersetzung von TiGly in Verbindung mit der Bildung einer  $\text{TiO}_2$ -Phase interpretieren. Der Massenverlust von 4,5 wt% im weiteren Verlauf bis  $570^\circ\text{C}$  kann auf das Verdampfen verbleibender organischer Fragmente zurückgeführt werden. Schließlich kann der zusätzliche Massenverlust von 7,1 wt% bis  $1000^\circ\text{C}$  einer carbothermischen Reaktion zwischen  $\text{TiO}_2$  und Kohlenstoff zugeschrieben werden.

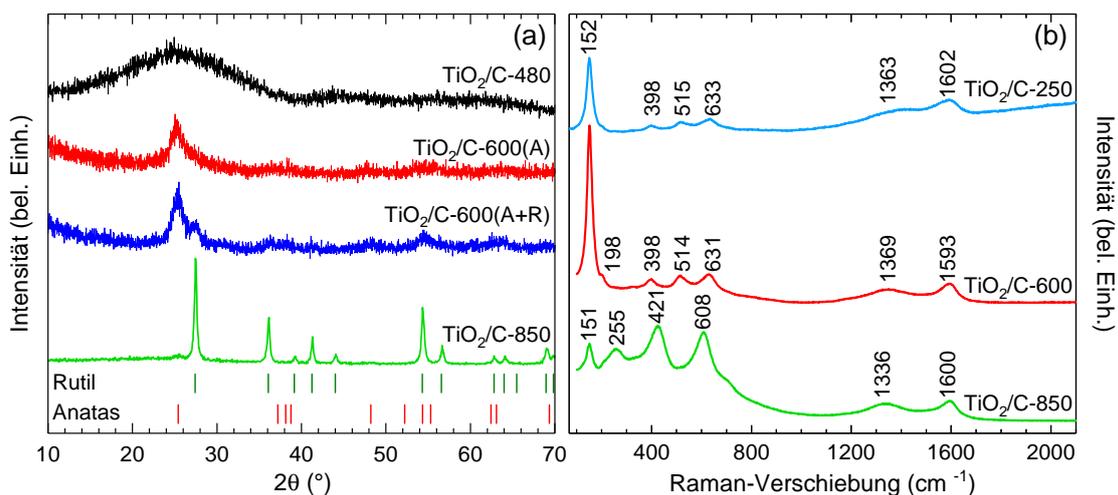


**Abbildung 4.1:** Physikalische Charakterisierung von TiGly: (a) Röntgendiffraktogramm mit Bragg-Positionen der Indizierung in der monoklinen Raumgruppe  $P2/c$ ; (b) Messungen thermischer Analysen; (c) REM-Aufnahme. Angepasst aus [363].

Beispielhafte Röntgendiffraktogramme der Kompositmaterialien  $\text{TiO}_2/\text{C-X}$ , die in Abbildung 4.2 a) dargestellt sind, zeigen, dass deren Struktur von der Temper-Temperatur abhängt. Bis  $480^\circ\text{C}$  treten keine eindeutigen Bragg-Reflexe auf, sodass von amorphen Phasen auszugehen ist. Bei  $500 - 600^\circ\text{C}$  sind stark verbreiterte Bragg-Peaks zu beobachten, die im

Vergleich mit dem Referenzmaterial aus ICSD #92363 [320] einer TiO<sub>2</sub>-Phase mit Anatas-Struktur (Raumgruppe  $I4_1/amd$ ) zugeordnet werden können. Bei noch höheren Temperaturen des Temper-Prozesses von z. B. 850 °C tritt hauptsächlich die TiO<sub>2</sub>-Modifikation Rutil auf, wie es an der Übereinstimmung der beobachteten Bragg-Positionen mit der Referenz aus ICSD #31330 (Raumgruppe  $P4_2/mnm$ ) [102] erkenntlich wird. Das Material TiO<sub>2</sub>/C-850 enthält jedoch weiterhin einen kleinen Anteil Anatas, was am Reflex bei 25,5° zu erkennen ist. Bei 600 °C kann neben TiO<sub>2</sub>/C-600(A) mit Anatas-Struktur durch ein abweichendes Temper-Protokoll auch eine Mischphase aus Anatas und Rutil (TiO<sub>2</sub>/C-600(A+R)) hergestellt werden. Eine Analyse der Peakverbreiterung der Reflexe bei 25,3° mittels der Scherrer-Gleichung (Gl. 1.2) ergibt Kristallitgrößen von 4(1) nm sowohl für TiO<sub>2</sub>/C-600(A) als auch für TiO<sub>2</sub>/C-600(A+R).

Raman-Spektroskopie gibt weitere Einblicke in die Zusammensetzung der TiO<sub>2</sub>/C-Komposite. Die exemplarischen Spektren von TiO<sub>2</sub>/C-250, TiO<sub>2</sub>/C-600(A) und TiO<sub>2</sub>/C-850 in Abbildung 4.2b) zeigen jeweils zwei Peaks bei ca. 1350 und 1600 cm<sup>-1</sup>, die dem charakteristischen D- bzw. G-Band von Kohlenstoff zugeordnet werden können [293]. Diese bestätigen das Auftreten von Kohlenstoff in den TiO<sub>2</sub>/C-Materialien. Weiterhin sind bei TiO<sub>2</sub>/C-250 und TiO<sub>2</sub>/C-600(A) Peaks bei 152, 398, 515 und 632 cm<sup>-1</sup> zu erkennen, die im Vergleich mit [277] Nanopartikeln von Anatas zugewiesen werden können. Im Fall von TiO<sub>2</sub>/C-250 deutet deren Auftreten auf die Ausbildung von Anatas-strukturierten Domänen bereits bei der niedrigsten Temper-Temperatur von 250 °C hin. Die XRD-Untersuchungen zeigen jedoch, dass kristalline Fernordnung erst ab ca. 500 °C zu beobachten ist. Das Raman-Spektrum von TiO<sub>2</sub>/C-850 zeigt im Vergleich zu den anderen beiden Ma-



**Abbildung 4.2:** (a) Röntgendiffraktogramme verschiedener TiO<sub>2</sub>/C-Materialien, zum Vergleich Referenz-Bragg-Positionen für Anatas-TiO<sub>2</sub> aus ICSD #92363 [320] und für Rutil-TiO<sub>2</sub> aus ICSD #31330 [102]. (b) Raman-Spektren verschiedener TiO<sub>2</sub>/C-Materialien mit gekennzeichneten Peakpositionen. Beide angepasst aus [363].

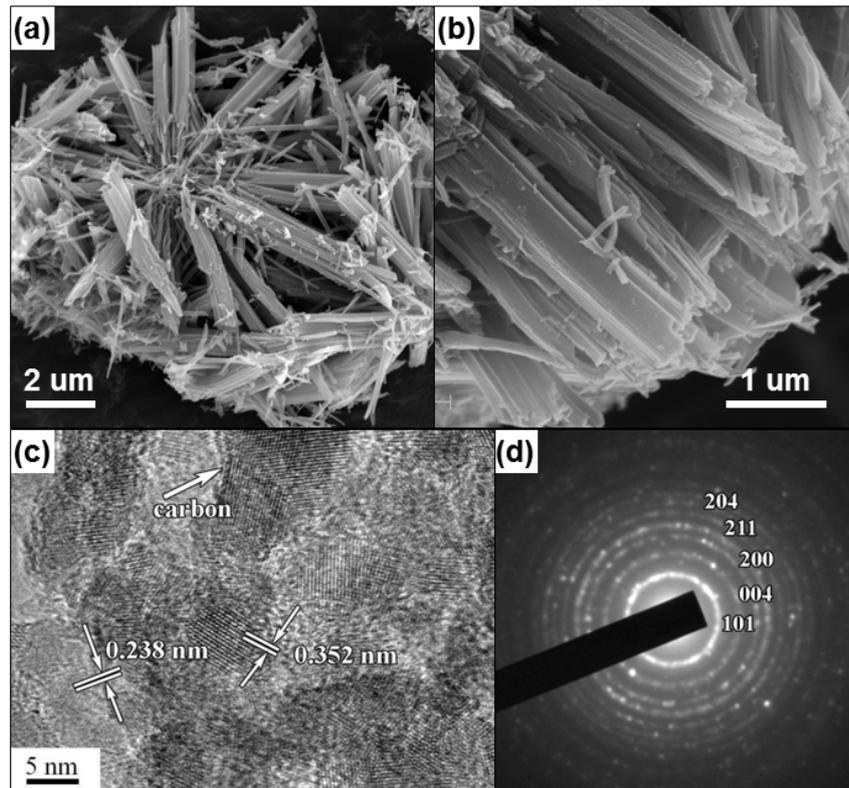
terialien abweichende Peakpositionen bei 255, 421 und 608  $\text{cm}^{-1}$ , die auf die Rutil-Phase zurückgeführt werden können [19].

Der Kohlenstoffgehalt der  $\text{TiO}_2/\text{C}$ -Komposite wurde durch den Massenverlust bei TGA-Messungen in Luft bestimmt und liegt im Bereich von 16 – 29 wt%, wie in Tabelle 4.1 zusammen mit weiteren physikalischen Eigenschaften aufgelistet.

Probe	Struktur	C-Anteil (wt%)	Spez. Oberfläche ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Porenvolumen ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
TiGly	<i>P2/c</i>		47,6(17)	-
$\text{TiO}_2/\text{C}$ -360	amorph	29	33,4(2)	4,5
$\text{TiO}_2/\text{C}$ -480	Anatas	26	30,2(2)	3,2
$\text{TiO}_2/\text{C}$ -600(A)	Anatas	26	78,5(12)	50,2
$\text{TiO}_2/\text{C}$ -850	Rutil & Anatas	16	305,6(10)	57,2

**Tabelle 4.1:** Zusammenfassung folgender Eigenschaften der  $\text{TiO}_2/\text{C}$ -Materialien: Kristallstruktur, anhand von XRD und Raman-Spektroskopie untersucht; Kohlenstoff-Anteil, mittels TGA bestimmt; spezifische Oberfläche und Porenvolumen, durch  $\text{N}_2$ -Adsorptions-Desorptions-Messungen ermittelt.

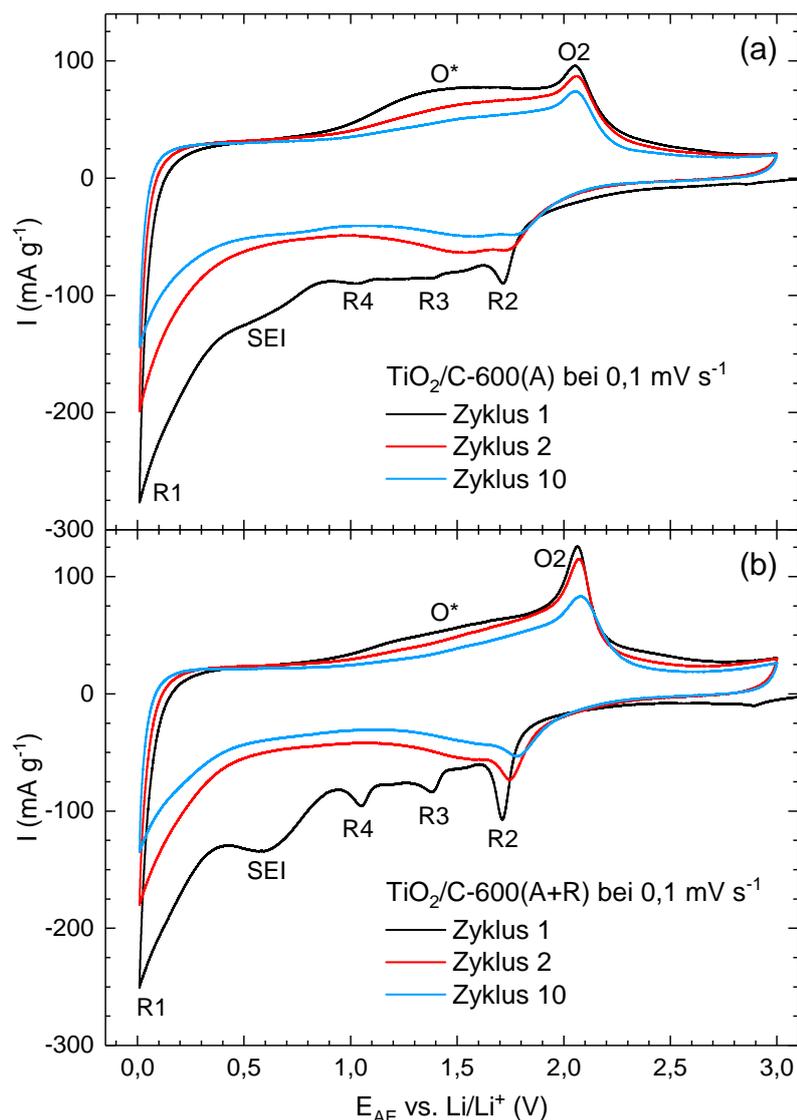
REM-Untersuchungen zeigen für alle  $\text{TiO}_2/\text{C}$ -Materialien unabhängig von der Temperatur Agglomerate aus bandförmigen Partikeln mit einer Breite von 100 – 250 nm und Längen von bis zu 7  $\mu\text{m}$ , wie an den beispielhaften REM-Aufnahmen in Abbildung 4.3 a) und b) zu erkennen ist. Im Vergleich mit der Morphologie der TiGly-Nanopartikel (s. Abb. 4.1 c)) wird deutlich, dass das Tempern zu einer Zunahme der Partikeldimensionen führt. Die HRTEM-Aufnahme von  $\text{TiO}_2/\text{C}$ -600(A) in Abbildung 4.3 c) zeigt sowohl Regionen mit kristallinen Schichten als auch ungeordnete Bereiche. In den kristallinen Bereichen können Schichtabstände von 0,238 und 0,352 nm identifiziert werden, die den Netzebenenabständen [004] bzw. [101] von Anatas entsprechen. Zusätzlich zeigt das zugehörige SAED-Muster in Abbildung 4.3 d) Beugungsringe, die mit Netzebenenscharren von polykristallinem Anatas indiziert werden können, was die Anatas-Struktur der  $\text{TiO}_2/\text{C}$ -600(A)-Partikel bestätigt. In den REM-Aufnahmen sind keine Anzeichen von separat vorliegenden Kohlenstoffpartikeln zu erkennen. Daher lässt sich vermuten, dass die amorphen Bereiche zwischen den kristallinen Anatas-Domänen in der HRTEM-Aufnahme (s. Abb. 4.3 c)) möglicherweise eingelagertem Kohlenstoff zugeschrieben werden können.



**Abbildung 4.3:** Elektronenmikroskopie-Aufnahmen von TiO<sub>2</sub>/C-600: (a – b) REM. (c) HR-TEM; die gekennzeichneten Schichtabstände lassen sich den Netzebenenabständen [101] (0,352 nm) und [004] (0,238 nm) von Anatas-TiO<sub>2</sub> zuordnen; der eingezeichnete Pfeil zeigt einen amorphen Bereich an, der möglicherweise eingelagerten Kohlenstoff andeutet. (d) SAED-Muster mit für Anatas-TiO<sub>2</sub> indizierten Beugungsringen. Angepasst aus [363].

#### 4.1.2 Elektrochemische Untersuchungen

Die physikalische Charakterisierung der TiO<sub>2</sub>/C-Materialien zeigt zusammengefasst, dass Komposite aus TiO<sub>2</sub> und Kohlenstoff hergestellt werden konnten, die möglicherweise eine gemeinsame Partikelmatrix formen. Die beiden Kompositmaterialien TiO<sub>2</sub>/C-600(A) und TiO<sub>2</sub>/C-600(A+R) mit jeweils überwiegendem Anatas-Anteil, das im Vergleich zu amorphem TiO<sub>2</sub> [30] und Rutil [149, 224] die höchste reversible Lithiumspeicherfähigkeit aufweist [350], wurden mittels zyklischer Voltammetrie und galvanostatischer Zyklisierung im Potentialbereich von 0,01 – 3,0 V gegen Li/Li<sup>+</sup> elektrochemisch untersucht. Im Vergleich mit anderen Untersuchungen zu TiO<sub>2</sub> [269, 350] wurde der Potentialbereich bis 0,01 V erweitert, um die Lithiumspeicherfähigkeit des in den Kompositen enthaltenen Kohlenstoffs ebenfalls zu charakterisieren. Dieser ermöglicht zusätzlich, dass zur Präparation von mechanisch und elektrochemisch stabilen Elektroden kein Leitruß zugesetzt werden muss [193, 202]. Die untersuchten Elektroden wurden mit 6 wt% PVDF-Binder im Rührverfahren präpariert (vgl. Kap. 1.2.3).



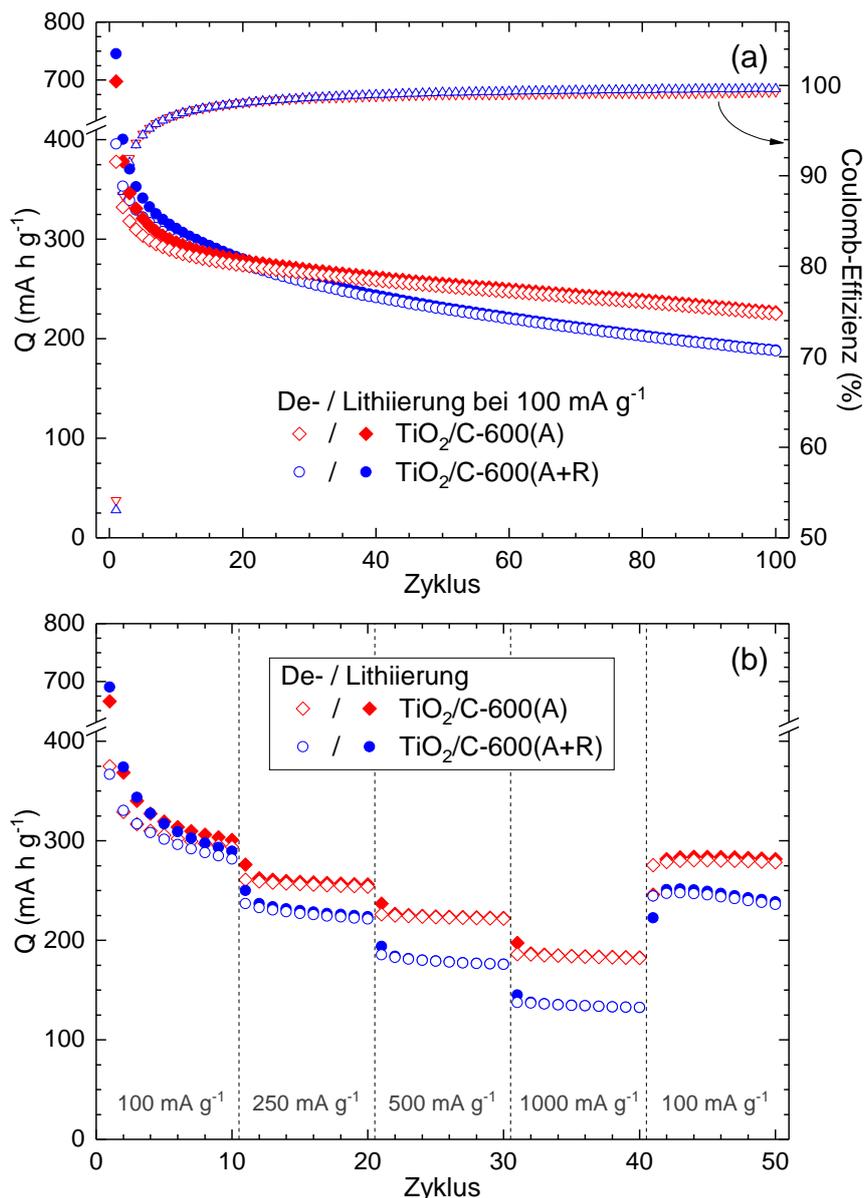
**Abbildung 4.4:** Zyklovoltammogramme von in (a)  $\text{TiO}_2/\text{C-600(A)}$  und in (b)  $\text{TiO}_2/\text{C-600(A+R)}$  bei einer Scanrate von  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ . Beide angepasst aus [363].

Die jeweils ersten, zweiten und zehnten Zyklen der CVs von  $\text{TiO}_2/\text{C-600(A)}$  und  $\text{TiO}_2/\text{C-600(A+R)}$ , aufgenommen bei einer Scanrate von  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ , sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Im ersten Zyklus, der mit einem reduktiven Scan bei Klemmspannungen oberhalb von  $3,1 \text{ V}$  beginnt, sind insgesamt fünf reduktive (R1-R4, SEI) und zwei oxidative ( $\text{O}^*$ ,  $\text{O}_2$ ) Merkmale zu erkennen. Die unterschiedlichen Redoxmerkmale können den verschiedenen Bestandteilen der  $\text{TiO}_2/\text{C}$ -Kompositmaterialien zugeordnet werden. Der irreversible Reduktionspeak SEI um  $0,6 \text{ V}$  zeigt die Bildung der SEI an, welche durch das Vorhandensein von Kohlenstoff verstärkt wird [297]. Der Reduktionspeak R1 bei  $0,01 \text{ V}$  kann auf die Einlagerung von  $\text{Li}^+$ -Ionen in Kohlenstoff zurückgeführt werden [65], was dessen Vorhandensein in den Kompositmaterialien noch einmal bestätigt. Die zugehörige

Li<sup>+</sup>-Auslagerung kann allerdings nicht durch einen separaten Oxidationspeak beobachtet werden, was für nicht-graphitischen Kohlenstoff ebenso berichtet wird [91, 265]. Anstatt eines Oxidationspeaks ist oxidative Aktivität über den kompletten Potentialbereich zu erkennen. Das reversible Redoxpaar R2/O2 bei 1,7/2,05 V zeigt die Interkalation und Deinterkalation von Li<sup>+</sup>-Ionen in TiO<sub>2</sub> der Anatas-Struktur an [171, 206, 304], verbunden mit der Aktivität des Redoxpaares Ti<sup>4+</sup>/Ti<sup>3+</sup>. Die irreversiblen Reduktionspeaks R3 (1,4 V) und R4 (1,05 V) treten hingegen in Verbindung mit Rutil-TiO<sub>2</sub> auf [235], wobei bei R4 eine irreversible Phasentransformation abläuft [149]. Die Tatsache, dass die Reduktionspeaks R3 und R4 in geringer Ausprägung auch im Fall von TiO<sub>2</sub>/C-600(A) vorhanden sind, deutet auf einen kleinen Anteil von Rutil in diesem Material hin, der mittels XRD nicht identifiziert werden konnte. Zusätzlich zum Redoxpaar R2/O2 und dem Reduktionspeak R1 ist reversible Redoxaktivität auch in den Potentialbereichen von 0,5 – 1,5 V (reduktiv) und 0,8 – 1,8 V (O\*) zu beobachten. Diese können auf pseudokapazitive Lithiumspeicherprozesse an der Oberfläche von TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln zurückgeführt werden [135, 256, 270], die mit der Bildung von Li<sub>2</sub>O assoziiert wurden [30]. Zusätzliche TiO<sub>2</sub>-C-Grenzflächen in den TiO<sub>2</sub>/C-Kompositmaterialien könnten ebenfalls zu diesen Lithiumspeicherprozessen beitragen [52]. Im Verlauf der CVs bis Zyklus 10 nehmen die Redoxintensitäten insgesamt deutlich ab, was irreversible Verluste sowohl bei den faradayschen (Interkalation) als auch pseudokapazitiven Lithiumspeichermechanismen anzeigt.

Die Zyklenstabilität der beiden TiO<sub>2</sub>/C-600-Komposite, im Folgenden mit (A) bzw. (A+R) abgekürzt, wurde mittels galvanostatischen Lade-/Entladetests mit einer Zyklierrate von 100 mA g<sup>-1</sup> untersucht. Bei der Normierung der spezifischen Kapazitäten wurde der Kohlenstoffanteil der TiO<sub>2</sub>/C-Komposite miteinbezogen, da dieser im untersuchten Potentialbereich elektrochemisch aktiv ist, wie anhand der CVs in Abbildung 4.4 ersichtlich ist. Die erreichten Kapazitäten im Zyklenverlauf sind in Abbildung 4.5 a) dargestellt. Im ersten Zyklus ergeben sich große Differenzen zwischen Lade- und Entladekapazitäten von 698/378 mA h g<sup>-1</sup> für (A) und 745/396 mA h g<sup>-1</sup> für (A+R), die teilweise auf die irreversible SEI-Bildung zurückgeführt werden können. Weitere irreversible Beiträge werden anhand von deutlichen Kapazitätsverlusten in den Folgezyklen ersichtlich, die mit Coulomb-Effizienzen unter 97% bis Zyklus 11 einhergehen. Die spezifischen Kapazitäten des (A)-Materials stabilisieren sich schneller, sodass sie ab dem 21. Zyklus über denjenigen von (A+R) liegen. In diesem Zyklus betragen die Entladekapazitäten 273 mA h g<sup>-1</sup>, von denen 82% ((A): 225 mA h g<sup>-1</sup>) bzw. 69% ((A+R): 188 mA h g<sup>-1</sup>) im 100. Zyklus erhalten bleiben. Die bessere Zyklenstabilität von (A) bestätigt sich bei GCPLs mit unterschiedlichen Ent-/Ladestromstärken von 100 – 1000 mA g<sup>-1</sup>, deren resultierende Kapazitäten in Abbildung 4.5 b) dargestellt sind. Dabei ergeben sich zwischen Zyklus 10 und 42, die jeweils bei 100 mA g<sup>-1</sup> durchgeführt wurden, ein Erhalt von 95% bzw. 88% der Entladekapazitäten von 294 mA h g<sup>-1</sup> (A) und 281 mA h g<sup>-1</sup> (A+R). Das Material (A) zeigt ebenfalls bessere Hochstromeigenschaften als (A+R), was an geringeren Kapazitätsverlusten bei der jewei-

ligen Erhöhung der Stromstärke auf 250, 500 und 1000 mA g<sup>-1</sup> zu erkennen ist. Dies resultiert in Entladekapazitäten von 186 mA h g<sup>-1</sup> für (A) und 137 mA h g<sup>-1</sup> für (A+R) bei 1000 mA g<sup>-1</sup> im 32. Zyklus. Die geringeren spezifischen Kapazitäten bei höheren Zyklieraten sind durch die Kinetik der elektrochemischen Prozesse bedingt. Allerdings können geringere Lithierungsgrade vor irreversiblen Degenerationseffekten schützen, was die im Vergleich zu den GCPLs bei konstanter Zyklierrate von 100 mA g<sup>-1</sup> besseren Zyklenstabilitäten beim Hochstromtest erklärt.



**Abbildung 4.5:** Spezifische Kapazitäten im Zyklenverlauf von TiO<sub>2</sub>/C-600(A) (Rauten) und TiO<sub>2</sub>/C-600(A+R) (Kreise): (a) GCPLs mit 100 mA g<sup>-1</sup>; für die zugehörigen Coulomb-Effizienzen gilt die rechte Ordinate. (b) GCPLs mit Zyklierraten zwischen 100 und 1000 mA g<sup>-1</sup>. Beide angepasst aus [363].

Die schlechteren elektrochemischen Eigenschaften des (A+R)-Komposits können der Irreversibilität der Li<sup>+</sup>-Einlagerung in Rutil im Potentialbereich unterhalb von  $\sim 1,2$  V zugeschrieben werden [149]. Dies führt neben einem unmittelbaren Kapazitätsverlust bei der darauffolgenden Delithierung auch zur Ausbildung von elektrochemisch inaktiven Domänen im Aktivmaterial. Dadurch werden sowohl die Stabilität als auch synergetische Eigenschaften, wie eine verbesserte Leitfähigkeit aufgrund des enthaltenen Kohlenstoffs, des TiO<sub>2</sub>/C-Kompositmaterials beeinträchtigt. Letzteres ist am schlechteren Hochstromverhalten von (A+R) im Vergleich zu (A) anhand der Messdaten zu erkennen. Folglich könnte die ebenfalls mäßige Zyklenstabilität von (A) durch Eliminierung des vermutlich vorhandenen Rutil-Anteils (vgl. Abb. 4.4 a)) verbessert werden. Nichtsdestotrotz zeigt insbesondere das Hochstromverhalten von TiO<sub>2</sub>/C-600(A) mit einer Entladekapazität von  $186 \text{ mA h g}^{-1}$  bei  $1000 \text{ mA g}^{-1}$ , dass der gewählte Ansatz der Herstellung von Kohlenstoff-Kompositmaterialien vielversprechend ist. Aktuelle Untersuchungen anderer Forschungsgruppen zu TiO<sub>2</sub>-C-Kompositmaterialien zeigen maximale reversible Kapazitäten von ca.  $250 \text{ mA h g}^{-1}$  bei  $850 \text{ mA g}^{-1}$  im Fall eines CNT/TiO<sub>2</sub>-Netzwerks [52], meistens jedoch um  $200 \text{ mA h g}^{-1}$  [40, 339] oder darunter [349]. Im Vergleich dazu bestätigt auch die im 100. Zyklus bei  $100 \text{ mA g}^{-1}$  erhaltene Entladekapazität von (A) in Höhe von  $225 \text{ mA h g}^{-1}$  die vielversprechenden elektrochemischen Eigenschaften der hier untersuchten TiO<sub>2</sub>/C-Komposite.

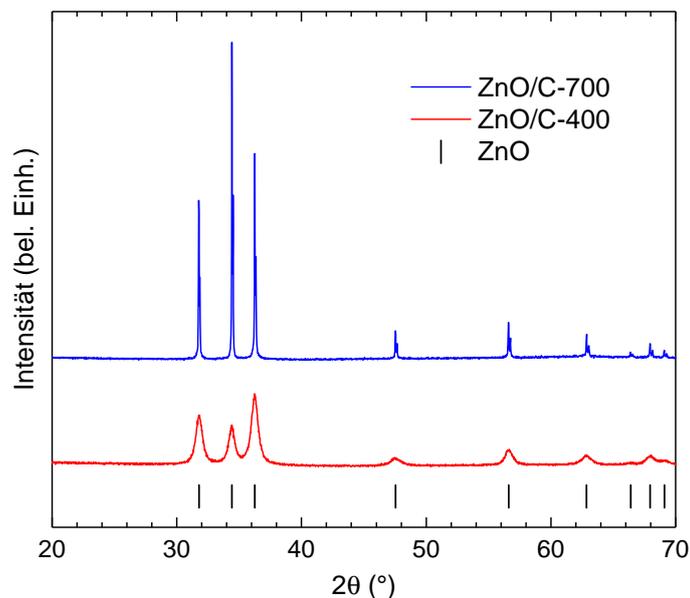
## 4.2 ZnO/C-Komposite

Im diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen an ZnO/C-Kompositmaterialien vorgestellt. ZnO ist ein Halbleitermaterial, das insbesondere wegen seines optoelektronisches Anwendungspotential untersucht wird [216], aber auch als Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien diskutiert wird [161, 347].

### 4.2.1 Physikalische Charakterisierung

Die untersuchten ZnO/C-Komposite wurden analog zu den TiO<sub>2</sub>/C-Kompositmaterialien aus Abschnitt 4.1 auf Grundlage des Zinn-Alkoxids von Glycerin hergestellt. Das Tempern in inerter N<sub>2</sub>-Atmosphäre erfolgte bei Temperaturen von  $X = 400 - 800$  °C, wobei die Temper-Temperatur die Mikrostruktur der resultierenden ZnO/C-X-Materialien beeinflusst.

In Abbildung 4.6 sind Röntgendiffraktogramme der Komposite ZnO/C-400 und ZnO/C-700 dargestellt. Alle beobachteten Bragg-Reflexe der beiden Proben lassen sich jeweils der Wurtzit-Struktur von ZnO aus COD #9011662 [344] mit hexagonaler Raumgruppe  $P6_3mc$  zuordnen. Bei ZnO/C-400 ist im Gegensatz zu ZnO/C-700 eine Verbreiterung der Beugungspeaks zu beobachten, die auf Nanoskaligkeit der enthaltenen ZnO-Kristallite hindeutet. Die zugehörige Auswertung mittels der Scherrer-Gleichung (Gl. 1.2) für alle Bragg-Reflexe unterhalb von  $2\theta = 65^\circ$  führt zu einer Kristallitgröße von 13(3) nm in ZnO/C-400.



**Abbildung 4.6:** Röntgendiffraktogramme von ZnO/C-400 und ZnO/C-700; zum Vergleich Referenz-Bragg-Positionen für ZnO aus COD #9011662 [344].

Anhand der REM-Aufnahmen in Abbildung 4.7 kann bestätigt werden, dass sich das Material ZnO/C-400 aus nanoskaligen Partikeln zusammensetzt. Die REM-Aufnahme von ZnO/C-400 in (a) zeigt eine agglomerierte Überstruktur aus flachen Gebilden. In der vergrößerten Aufnahme in (b) wird deutlich, dass diese sich aus Nanopartikeln mit Abmessungen unterhalb von 100 nm aufbauen. Im Fall von ZnO/C-700 treten diese aus Nanopartikeln zusammengesetzten Gebilde ebenfalls auf, wobei im Gegensatz zu ZnO/C-400 viele Beschädigungen und Bruchstücke zu erkennen sind (s. Abb. 4.7 c)). Zusätzlich sind, wie in Abbildung 4.7 d) zu sehen, Polyeder mit Abmessungen in der Größenordnung von  $\sim 5 \mu\text{m}$  zu erkennen. Vermutlich sind diese Strukturen mit den nicht-verbreiterten Bragg-Reflexen im Diffraktogramm von ZnO/C-700 (Abb. 4.6) zu verknüpfen.

Der Kohlenstoffgehalt der ZnO/C-Kompositmaterialien wurde über den Massenverlust bei TGA-Messungen in Luft zu 9 wt% für ZnO/C-400 bzw. 7 wt% für ZnO/C-700 bestimmt. Die physikalischen Eigenschaften von ZnO/C-Materialien, die bei 500 und 800 °C getempert wurden, ähneln denjenigen von ZnO/C-400 bzw. ZnO/C-700 sehr und werden deshalb im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter diskutiert [202].

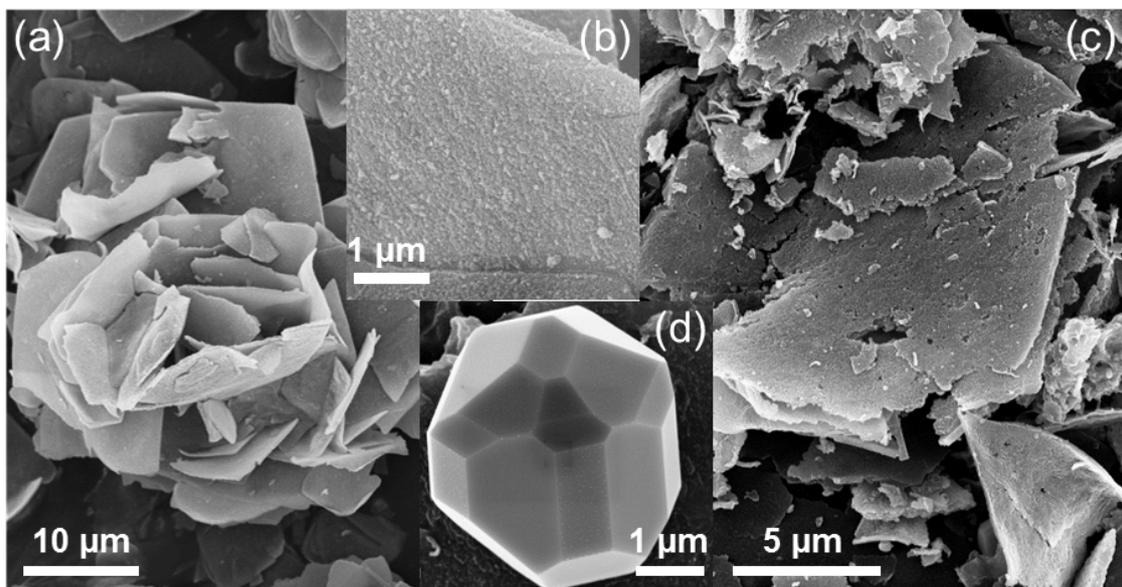


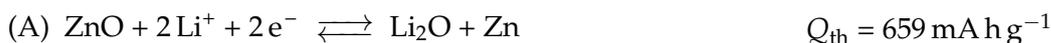
Abbildung 4.7: REM-Aufnahmen von in (a–b) ZnO/C-400 und in (c–d) ZnO/C-700.

#### 4.2.2 Elektrochemische Untersuchungen

Die Kompositmaterialien ZnO/C-400 und ZnO/C-700 wurden mittels zyklischer Voltammetrie und galvanostatischer Zyklierung im Potentialbereich von 0,01 – 3,0 V gegen Li/Li<sup>+</sup> elektrochemisch untersucht. Voruntersuchungen ergaben, dass im Fall der ZnO/C-Materialien mit dem Zusatz von Leitruß die elektrochemische Aktivität verbessert werden

kann [202], weshalb die Arbeitselektroden mit 15 wt% Leitruß und 5 wt% PVDF-Binder im Rührverfahren präpariert wurden (vgl. Kap. 1.2.3).

In Abbildung 4.8 werden ausgewählte Zyklen der CVs von ZnO/C-400 und ZnO/C-700, die bei einer Scanrate von  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$  beginnend bei Klemmspannungen von ca. 3,0 V aufgenommen wurden, gezeigt. Im ersten Zyklus des CVs von ZnO/C-400 (Abb. 4.8 a)) werden drei Reduktionspeaks R1-R3 sowie vier Oxidationspeaks O1-O4 beobachtet. Die Lithiierung des Kohlenstoffs der ZnO/C-Komposite sowie des zugesetzten Leitrußes zeigt sich an Reduktionspeak R1 bei 0,01 V [65]. Für die zugehörige Delithiierung ist kein separater Oxidationspeak zu beobachten, weshalb diese wahrscheinlich über einen ausgedehnten Potentialbereich abläuft. Außerdem sind die Kohlenstoff-Bestandteile maßgeblich an der irreversiblen SEI-Bildung beteiligt, die sich in der reduktiven Schulter R3 um 0,5 V äußert. Der Reduktionspeak R2 sowie alle beobachteten Oxidationspeaks O1-O4 sind auf Lithierungs- bzw. Delithierungsprozesse im Zusammenhang mit ZnO zurückzuführen. ZnO ist ein Elektrodenmaterial, das nach folgenden Reaktionsschritten zunächst über Konversion (A) und anschließend über Legierungsbildung (B)  $\text{Li}^+$ -Ionen speichern kann [93, 161]:

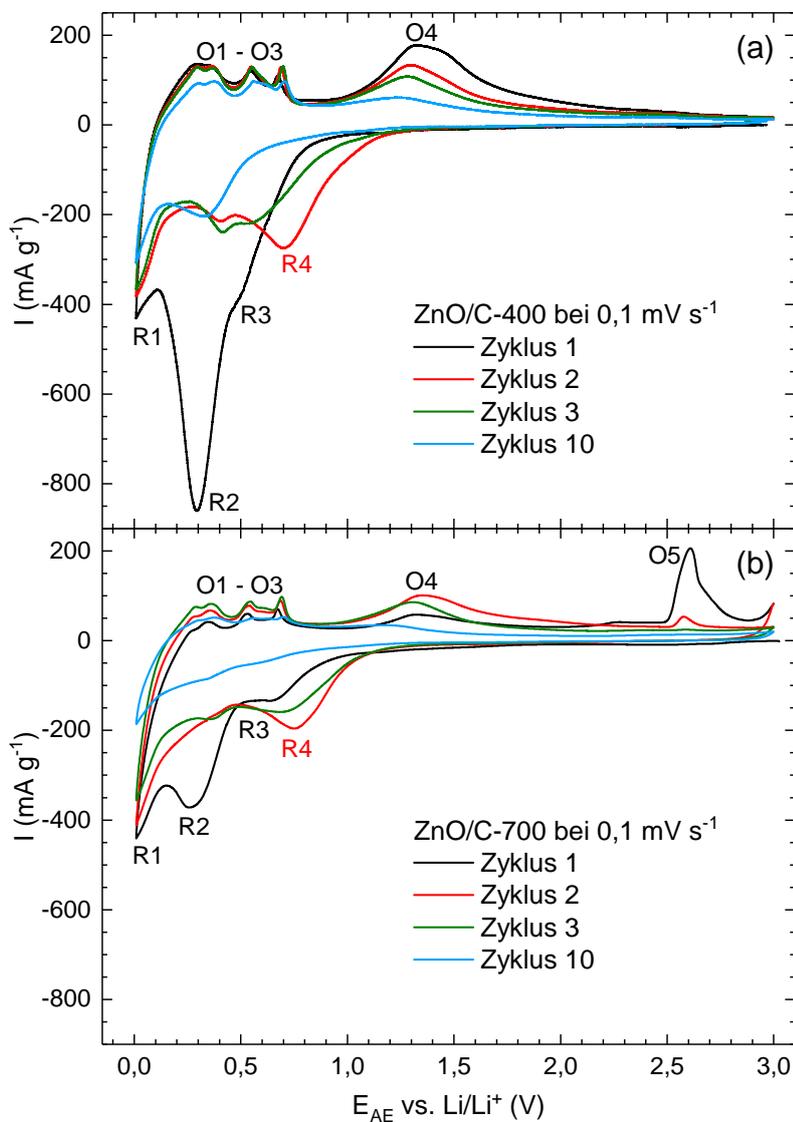


Die Lithiierung nach diesem Schema wurde auf Grundlage von *ex situ* XRD, XPS und TEM Untersuchungen von Fu *et al.* [93] vorgeschlagen. Die Rückbildung von ZnO auch nach mehreren De-/Lithierungszyklen wurde in [253] mittels HRTEM/SAED nachgewiesen.

Der in Abbildung 4.8 a) im ersten Zyklus dominante Reduktionspeak R2 bei 0,3 V kann sowohl auf die Konversion zu Zn und  $\text{Li}_2\text{O}$  (A) als auch auf die anschließende Legierungsbildung zu LiZn (B) zurückgeführt werden und könnte zusätzlich Beiträge der SEI-Bildung enthalten. Im zweiten Zyklus treten anstatt dessen zwei Reduktionspeaks bei 0,4 und 0,7 V auf. Der im Vergleich zu R2 zu höherem Potential verschobene Reduktionspeak R4 bei 0,7 V könnte durch eine verringerte Reaktionsüberspannung des Konversionsprozesses (A) aufgrund struktureller Änderungen im ersten Zyklus hervorgerufen werden. Dies wird auch bei anderen Konversionsmaterialien wie  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  beobachtet (vgl. Abb. 2.4 b)). Ab Zyklus 3 verschiebt sich R4 zurück zu niedrigeren Potentialen und verliert an Intensität, sodass er ab dem fünften Zyklus nicht mehr separat zu erkennen ist. R2 verschiebt sich beginnend von 0,4 V im zweiten bis zum vierten Zyklus zu niedrigeren Potentialen und verliert gleichzeitig an Intensität. Dieser Reduktionspeak sollte weiterhin der Legierungsbildung zu LiZn entsprechen. Die Oxidationspeaks O1-O3 im Potentialbereich von 0,3 –

0,7 V entsprechen der zugehörigen Auflösung der LiZn-Legierung, wobei das Auftreten von mehreren Peaks auf die Existenz von verschiedenen  $\text{Li}_x\text{Zn}_y$ -Zwischenphasen, nämlich  $\text{Li}_2\text{Zn}_3$ ,  $\text{LiZn}_2$  und  $\text{Li}_2\text{Zn}_5$  [311], hinweist. Der Oxidationspeak O4 um 1,3 V kann der Rückbildung von ZnO zugeordnet werden. Dieser verliert im Zyklusverlauf schnell an Intensität, was in Verbindung mit der ebenfalls schnellen Intensitätsabnahme von R4 darauf hinweist, dass die Rückbildung von ZnO nur teilweise reversibel ist. Die Redoxpeaks R2 sowie insbesondere O1-O3 zeigen in den ersten Zyklen ein stabileres Verhalten.

Das CV von ZnO/C-700 in Abbildung 4.8 b) zeigt sehr ähnliche Redoxmerkmale wie das beschriebene von ZnO/C-400, allerdings mit schlechterer Zyklenstabilität und einem zu-



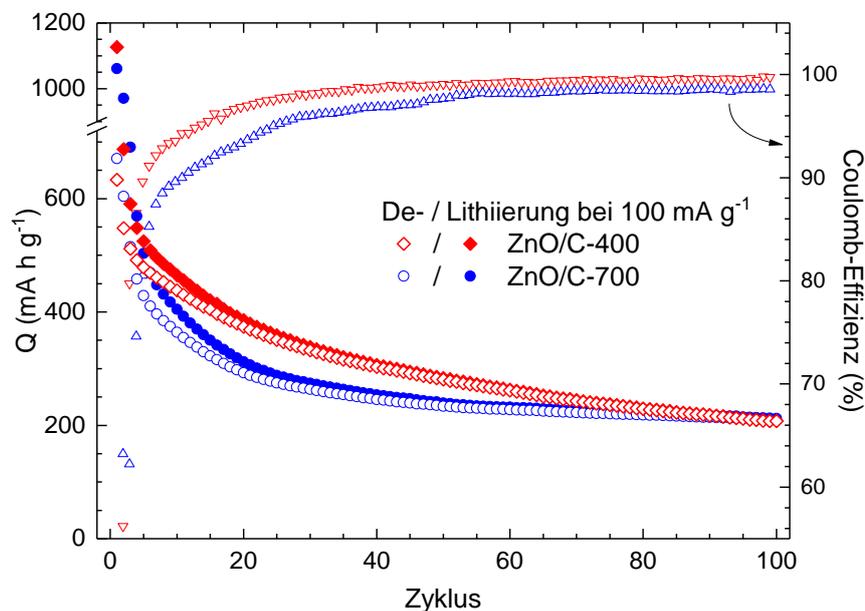
**Abbildung 4.8:** Zyklovoltammogramme von in (a) ZnO/C-400 und in (b) ZnO/C-700 bei einer Scanrate von  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ . Messergebnisse aus [202].

sätzlichen irreversiblen Oxidationspeak O5. O5 tritt bei 2,6 V im ersten und mit geringerer Intensität auch im zweiten Zyklus auf, wobei sein Ursprung nicht aufgeklärt werden konnte. Weiterhin auffällig ist, dass die im Zusammenhang mit der De-/Lithiierung von ZnO stehenden Redoxmerkmale (O1-O4/R2) im ersten Zyklus eine deutlich geringere Intensität als bei ZnO/C-400 aufweisen. Alle reversiblen Oxidationspeaks O1-O4 gewinnen im zweiten Zyklus stark an Intensität, was sich in geringerem Ausmaß bei O1-O3 bis Zyklus 4 fortsetzt. Die Zunahme spricht für eine anfängliche Hemmung der zugrunde liegenden elektrochemischen Reaktionen, welche möglicherweise durch das Abflauen von Oxidation O5 abgebaut wird. Trotz der anfänglichen Aktivitätszunahme zeigt sich insbesondere im Vergleich mit ZnO/C-400 eine schlechte Zyklusstabilität, sodass in Zyklus 10 auch die mit der Legierungsbildungs- und auflösung verknüpften Redoxpeaks R2 sowie O1-O3 nur noch schwach ausgeprägt auftreten.

Die spezifischen Kapazitäten von ZnO/C-400 und ZnO/C-700 bei galvanostatischer Zyklierung mit Ent-/Ladeströmen von  $100 \text{ mA g}^{-1}$  sind in Abbildung 4.9 zusammen mit den zugehörigen Coulomb-Effizienzen aufgetragen. Bei der Normierung der spezifischen Kapazitäten wurde sowohl der Kohlenstoffanteil der ZnO/C-Komposite als auch der Massenanteil des zugesetzten Leitrußes miteinbezogen. Im ersten Zyklus werden Lade-/Entladekapazitäten von  $1126/633 \text{ mA h g}^{-1}$  für ZnO/C-400 und  $1061/671 \text{ mA h g}^{-1}$  für ZnO/C-700 erreicht. Die großen Kapazitätsverluste zwischen anfänglicher Lithiierung und Delithiierung werden hauptsächlich von der irreversiblen SEI-Bildung verursacht, setzen sich jedoch in den Folgezyklen fort. Dies kann auf die Irreversibilität der Delithiierung, insbesondere der Konversionsreaktion (A), des Aktivmaterials ZnO zurückgeführt werden. Im Vergleich der Zyklusstabilitäten schneidet ZnO/C-400 zu Beginn besser ab als ZnO/C-700, was sich ebenso anhand der CVs (Abb. 4.8) zeigt. So werden im 20. Zyklus noch Entladekapazitäten von  $374 \text{ mA h g}^{-1}$  und  $293 \text{ mA h g}^{-1}$  mit Coulomb-Effizienzen von 97% und 94% für ZnO/C-400 bzw. ZnO/C-700 erreicht. Im weiteren Zyklusverlauf stabilisieren sich die spezifischen Kapazitäten von ZnO/C-700, sodass zwischen Zyklus 90 und 100 mit Entladekapazitäten von ca.  $210 \text{ mA h g}^{-1}$  kaum noch ein Unterschied zwischen den beiden Materialien vorliegt. Der Kapazitätserhalt zwischen Zyklus 20 und 100 beträgt 55% für ZnO/C-400 und 71% für ZnO/C-700.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass die Verbindung von ZnO mit Kohlenstoff in den untersuchten ZnO/C-Kompositmaterialien nicht zu einer signifikanten Verbesserung der Zyklusstabilität führt, sodass deutliche Kapazitätsverluste von über 80% nach 100 Zyklen beobachtet werden. Dies ist unter anderem durch einen zu geringen Kohlenstoffanteil von unter 10 wt% erklärbar, was durch die Verbesserung der elektrochemischen Aktivität bei Zusatz von Leitruß gezeigt werden konnte [202]. Die anfänglich bessere Zyklusstabilität des ZnO/C-400-Materials ist auf die durchweg nanoskaligen Dimensionen der Primärpartikel zurückzuführen, die das ZnO/C-700-Material mit mikroskaligen Polyedern nicht aufweist (vgl. Abb. 4.7). Bei den folgenden Vergleichen der spezifischen Kapazitäten der

Kompositmaterialien mit den theoretischen Erwartungen werden die Beiträge des Leitrußes sowie des intrinsischen Kohlenstoffs nicht berücksichtigt. Im anfänglichen Ladezyklus liegen die erreichten Kapazitäten über der theoretischen Erwartung von  $988 \text{ mA h g}^{-1}$ , was die vollständige Lithierung nach (A + B) zu LiZn vermuten lässt. Dahingegen zeigen die ersten Entladungen mit unter  $700 \text{ mA h g}^{-1}$ , dass insbesondere die Rückreaktion von Konversion (A), wie auch anhand der CVs (Abb. 4.8) vermutet, nicht vollständig reversibel abläuft. Zudem weisen die erreichten Entladekapazitäten von ca.  $210 \text{ mA h g}^{-1}$  nach 100 Zyklen darauf hin, dass die Legierungsbildung- und auflösung (B) mit einer theoretischen Kapazität von  $329 \text{ mA h g}^{-1}$  in den vorliegenden ZnO/C-Materialien ebenfalls nicht reversibel umgesetzt werden kann.



**Abbildung 4.9:** Spezifische Kapazitäten im Zyklenverlauf von ZnO/C-400 (Rauten) und ZnO/C-700 (Kreise) bei GCPLs mit  $100 \text{ mA g}^{-1}$ . Für die zugehörigen Coulomb-Effizienzen gilt die rechte Ordinate. Messergebnisse aus [202].

Beispielhafte Untersuchungen an ZnO-C-Kompositmaterialien in der Literatur zeigen bessere Resultate hinsichtlich der Zyklenstabilität. ZnO-Nanopartikel, die in einem porösen Kohlenstoffnetzwerk eingebunden sind, erzielen nach 100 Zyklen bei  $100 \text{ mA g}^{-1}$  noch eine Kapazität von  $654 \text{ mA h g}^{-1}$  [254]. Graphit-beschichtete ZnO-Nanopartikel, die in flachen Gebilden, ähnlich zu den hier gezeigten, agglomeriert sind, erreichen über  $600 \text{ mA h g}^{-1}$  nach 100 Zyklen bei  $1000 \text{ mA g}^{-1}$ . Ein interessanter Ansatz ist es, ZnO-Materialien mit Ni- [357, 370] bzw. Au-Partikeln [1] zu funktionalisieren, was die oxidative Zersetzung des bei der Konversion gebildeten  $\text{Li}_2\text{O}$  begünstigen soll. Dies resultiert in zyklenstabilen Kapazitäten um  $400 \text{ mA h g}^{-1}$ . Trotz dieser Optimierungsversuche leiden ZnO-Materialien generell unter der Irreversibilität der Konversionsreaktion (A), wie sie auch im Fall von  $\text{SnO}_2$ -Materialien beobachtet wird (vgl. Kap. 3).

### 4.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden  $\text{TiO}_2/\text{C}$ - und  $\text{ZnO}/\text{C}$ -Kompositmaterialien untersucht, die durch Tempern des jeweiligen Alkoxids von Glycerin hergestellt wurden. Dabei ist die Temper-Temperatur entscheidend für die Struktur bzw. Morphologie der resultierenden Materialien. Im Fall von  $\text{TiO}_2/\text{C}$  können in Abhängigkeit der Temper-Temperatur amorphe, Anatas- oder Rutil-haltige  $\text{TiO}_2/\text{C}$ -Modifikationen synthetisiert werden. Für  $\text{ZnO}/\text{C}$  entstehen bei 400 und 500 °C im Gegensatz zu 700 und 800 °C Materialien, die ausschließlich aus nanoskaligen Partikeln zusammengesetzt sind. Der mittels TGA bestimmte Kohlenstoffanteil der elektrochemisch untersuchten Materialien unterscheidet sich mit über 25 wt% in  $\text{TiO}_2/\text{C}$ -600 und unter 10 wt% in  $\text{ZnO}/\text{C}$ -400 sowie  $\text{ZnO}/\text{C}$ -700 deutlich. Das Ziel der eingesetzten Syntheseroute ist es, durch die Verwendung eines gemeinsamen Ausgangsmaterials den Kohlenstoff und die Aktivmaterialien  $\text{TiO}_2$  bzw.  $\text{ZnO}$  zusammen in einer nanostrukturierten Partikelmatrix einzubinden. Die Kombination der Ergebnisse von Raman-Spektroskopie, REM und TEM lässt vermuten, dass dies in  $\text{TiO}_2/\text{C}$ -600 zumindest teilweise gelungen sein könnte.

Die CVs (Abb. 4.4, 4.8) der elektrochemisch untersuchten Kompositmaterialien bestätigen die Lithiierung und Delithiierung der Aktivmaterialien nach in der Literatur bekannten Reaktionsmechanismen. Diese laufen grundsätzlich verschieden ab, wobei in  $\text{TiO}_2$  überwiegend Interkalation und bei  $\text{ZnO}$  Konversion sowie Legierungsbildung auftreten. Im Fall von  $\text{TiO}_2/\text{C}$ -600(A) wirkt sich die Kompositstrukturierung insbesondere positiv auf das Hochstromverhalten mit einer Entladekapazität von  $186 \text{ mA h g}^{-1}$  bei  $1000 \text{ mA g}^{-1}$  aus, was unter anderem auf die gute Leitfähigkeit des enthaltenen Kohlenstoffs zurückgeführt wird. Die Zyklenstabilität der  $\text{ZnO}/\text{C}$ -Materialien stellt sich mit Kapazitätsverlusten von über 80% nach 100 Zyklen bei  $100 \text{ mA g}^{-1}$  als gering heraus. Dies wird zum einen auf zu geringe Kohlenstoffanteile zurückgeführt, wie durch die Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften bei Zusatz von Leitruß ersichtlich ist [202]. Zum anderen zeigt es auch die hohen Anforderungen an die Materialoptimierung, die aufgrund der Volumenänderungen bei elektrochemischen Konversions- und Legierungsprozessen vorhanden sind.

## 5 Ammoniumvanadate

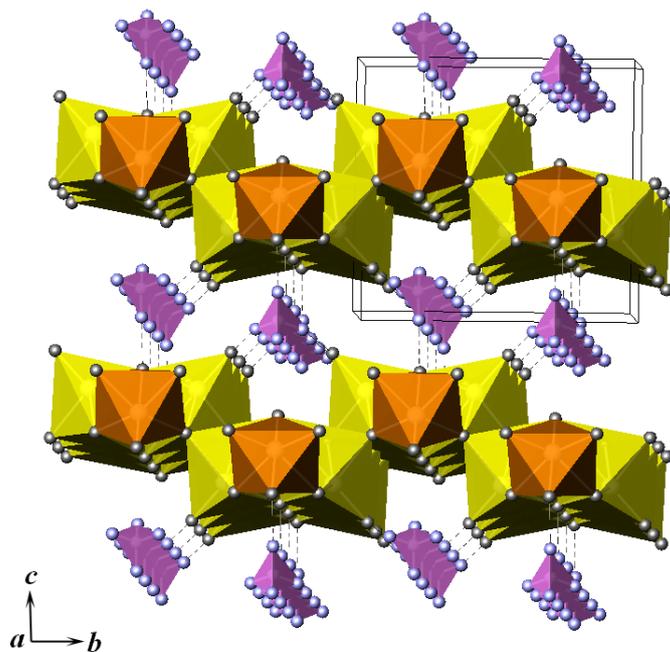
In diesem Kapitel wird Ammoniumtrivanadat  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ , das mittels Hydrothermalsynthese mit unterschiedlichen Morphologien hergestellt wurde, auf seine Eignung als Kathodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien untersucht. Die Ergebnisse zu konventionell hydrothermal synthetisiertem  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  in Abschnitt 5.1.1 beinhalten eine detaillierte elektrochemische Charakterisierung inklusive Randles-Sevcik-Analyse, die mit Materialien verschiedener Morphologien in Abschnitt 5.1.2 verglichen wird. Im Rahmen der Untersuchungen zu  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  wurde ein bisher unbekannter Ammoniumvanadat-Polymorph gefunden, der zu  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$  identifiziert und ebenfalls elektrochemisch untersucht wurde (Kap. 5.2). Die Ergebnisse der drei aufgezählten Abschnitte sind in [213], [361] bzw. [362] veröffentlicht.

### 5.1 $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$

Ammoniumtrivanadat  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  ist aus zwei Gründen ein vielversprechender Kandidat als Kathodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien: zum einen besitzt es eine geschichtete Kristallstruktur [122, 170] (s. Abb. 5.1), die in den Zwischenschichträumen reversible Ein- und Auslagerung von  $\text{Li}^+$ -Ionen verspricht [308]; zum anderen besteht mit vier zugänglichen Oxidationszuständen ausgehend von  $\text{V}^{5+}$  bis  $\text{V}^{2+}$  [119] die Möglichkeit zur Speicherung von mehreren  $\text{Li}^+$  /f.u.. Verwandte Materialien auf Grundlage von  $\text{V}_x\text{O}_y$ -Bausteinen, wie z. B.  $\text{V}_2\text{O}_5$  oder  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ , sind aufgrund dieser Voraussetzungen in der Literatur ausführlich untersucht [55, 332]. Bei  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  stabilisieren  $\text{NH}_4^+$ -Ionen, die zwischen den  $(\text{V}_3\text{O}_8)_\infty^-$ -Schichten angeordnet sind, die Kristallstruktur (Abb. 5.1) und führen gleichzeitig durch einen größeren Ionenradius im Vergleich zu  $\text{Li}^+$  in  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  zu größeren Schichtabständen, was für die  $\text{Li}^+$ -Einlagerung von Vorteil sein könnte [308].

Die im Folgenden untersuchten  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ -Materialien wurden von Galina Zakharova während ihrer Aufenthalte am Kirchhoff-Institut für Physik der Universität Heidelberg synthetisiert und vom Autor dieser Arbeit mittels XRD und REM physikalisch charakterisiert. Die elektrochemischen Messungen wurden unter Anleitung des Autors von Benjamin Ehrstein [82] durchgeführt. In Abschnitt 5.1.1 werden die elektrochemischen Untersuchungen einer ausgewählten  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ -Probe beschrieben, mit dem Ziel den De-/Lithiierungsmechanismus mittels Randles-Sevcik-Analyse und *ex situ* XRD-Messungen besser aufzuklären, da dieser in der Literatur bisher kaum untersucht wurde [53]. Im Anschluss werden

in Abschnitt 5.1.2  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ -Materialien mit unterschiedlichen Morphologien, die mit mikrowellenunterstützter Hydrothermalsynthese hergestellt wurden, miteinander und mit den Ergebnissen der konventionell hydrothermal synthetisierten Probe aus Abschnitt 5.1.1 verglichen. Die in Abschnitt 5.1.1 beschriebenen Ergebnisse sind in [213] und diejenigen des Morphologie-Vergleichs aus Abschnitt 5.1.2 in [361] veröffentlicht.

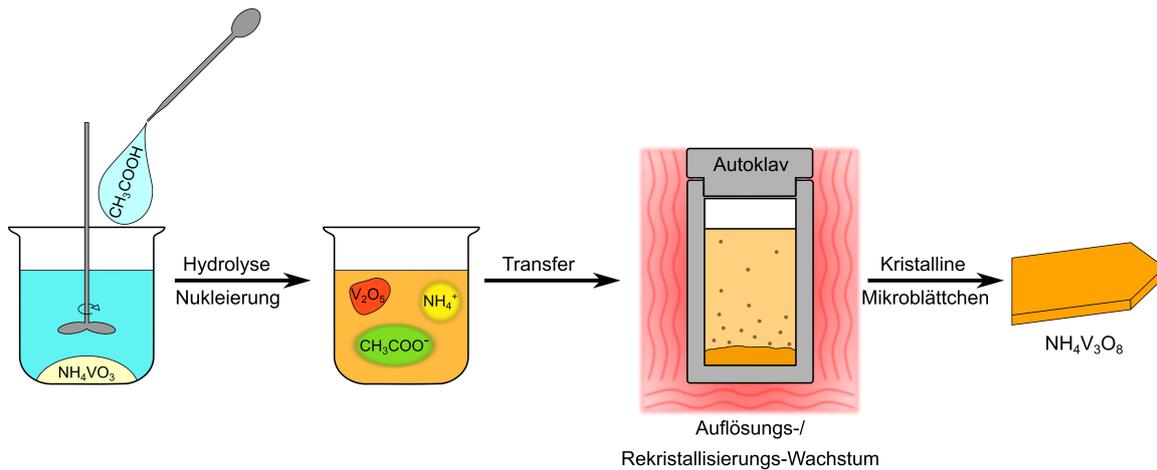


**Abbildung 5.1:** Kristallstruktur von  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  entlang der a-Achse nach Kristallstrukturdaten aus [122].  $\text{VO}_5$ -Pyramiden sind mit gelben Seitenflächen und verzerrte  $\text{VO}_6$ -Oktaeder mit orangenen gekennzeichnet. Lila gefärbte  $\text{NH}_4^+$ -Tetraeder zwischen den  $(\text{V}_3\text{O}_8)_\infty^-$ -Schichten stabilisieren die Struktur. Aus [213].

### 5.1.1 $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ aus konventioneller Hydrothermalsynthese

#### Synthese

Ein Schema der für die Herstellung von  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  angewandten konventionellen hydrothermalen Syntheseroute ist in Abbildung 5.2 dargestellt, wobei diese folgendermaßen abläuft: Ammoniummetavanadat  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  wird in destilliertem Wasser gelöst und der pH-Wert mit unverdünnter Essigsäure auf pH 4 eingestellt. Die resultierende weinrote Lösung wird in einem Autoklav für 48 h bei 140 °C erhitzt. Der orangefarbige Niederschlag wird abzentrifugiert, gewaschen und bei 60 °C mehrere Stunden getrocknet. Weitere Details wie die Auswirkung abgeänderter Syntheseparameter, z. B. des pH-Werts oder der Konzentration der Reaktionslösung, auf das Endprodukt sind ausführlich in [364] beschrieben. Für die  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ -Bildung werden die folgenden Reaktionsschritte vorgeschlagen, wie sie auch in Abbildung 5.2 illustriert sind:



**Abbildung 5.2:** Konventionelle hydrothermale Syntheseroute für mikroskalige  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ -Kristalle. Angepasst aus [213].

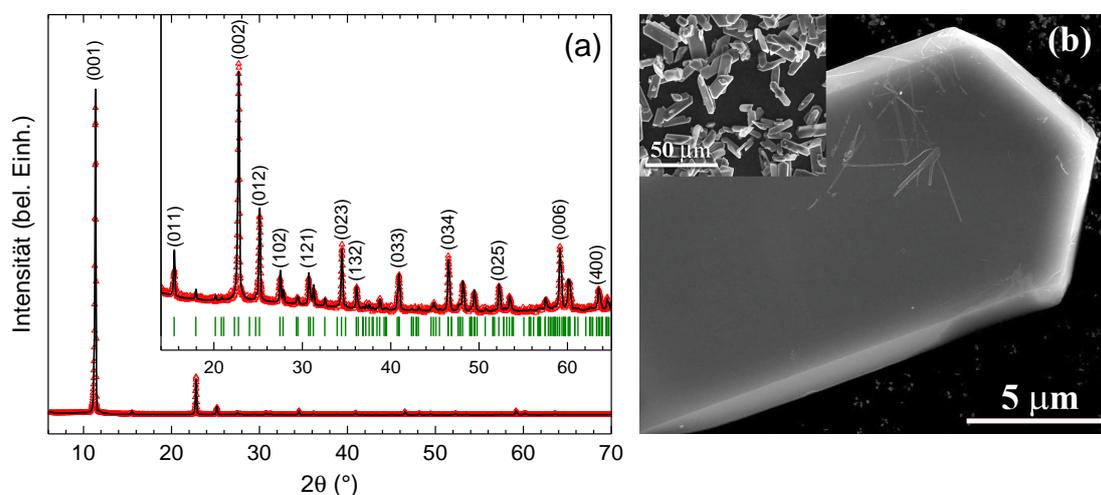
- (1)  $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HVO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$
- (2)  $4\text{HVO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{VO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- (3)  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- (4)  $2\text{VO}_3^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{V}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$
- (5)  $3\text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{NH}_4\text{OH} \longrightarrow 2\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$

Die Hydrolyse-Reaktionen (1–4) laufen ab, wenn die beiden Ausgangsstoffe  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  und  $\text{CH}_3\text{COOH}$  in Wasser gegeben werden. Dabei hängt das Gleichgewicht von (4) vom pH-Wert der Lösung ab und verschiebt sich durch Zugabe der Essigsäure auf die rechte Seite [178]. Anschließend kann die Bildung von  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  ablaufen, wobei die  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -Anionen in einer Ligandenfunktion das Kristallitwachstum zur riemenförmigen Morphologie hin beeinflussen könnten. Dahingegen erhält man durch die Zugabe von Mineralsäure als Säuerungsmittel schuppenförmige Partikel [298, 308]. Das Kristallwachstum der  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ -Partikel läuft über einen sog. Ostwald-Reifungsprozess ab [211].

### Physikalische Charakterisierung

Abbildung 5.3 a) zeigt das Röntgendiffraktogramm des untersuchten  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ -Materials, das mit einem LeBail-Fit angepasst wurde, um die Gitterkonstanten zu bestimmen. Alle beobachteten Bragg-Reflexe können der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/m$  auf Grundlage des  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ -Referenzmaterials JCPDS #088-1473 [122] zugeordnet werden. Die Gitterparameter ergeben sich zu  $a = 4,975(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,413(14) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,855(6) \text{ \AA}$  und  $\beta = 96,39(6)^\circ$ , in Übereinstimmung mit [364] und [122]. Die sehr große relative Intensität des (001)-Reflexes deutet auf eine hohe Kristallinität [174, 308] und eine Vorzugsorientierung der  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ -Partikel hin. Letztere ist durch die flache riemenförmige Morphologie der mi-

kroskaligen  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ -Kristalle bedingt, wie sie in REM-Aufnahmen in Abbildung 5.3 b) deutlich wird. Dadurch ordnen sich diese flach auf dem XRD-Probensträger an, was zu einer überhöhten Beugungsintensität der Netzebenen parallel zur Oberfläche, in diesem Fall (00 $l$ ), führt. Anhand der REM-Aufnahmen werden die Abmessungen der größtenteils nicht agglomerierten  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ -Partikel zu 25 – 45  $\mu\text{m}$  Länge, 2 – 15  $\mu\text{m}$  Breite und 0,6 – 1,2  $\mu\text{m}$  Dicke abgeschätzt. Aus den TGA/DSC-Untersuchungen in [364] ist zusätzlich bekannt, dass mit dem gleichen Verfahren hergestelltes  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  ca. 0,35 mol /f.u. Kristallwasser enthält und bis 344 °C thermisch stabil ist. Zusammengefasst werden phasenreine  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8 \cdot 0,35 \text{H}_2\text{O}$ -Mikrokristalle hergestellt, deren spezifische Oberfläche zusätzlich mittels  $\text{N}_2$ -Adsorptionsmessungen zu  $1,8(1) \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  bestimmt wurde.

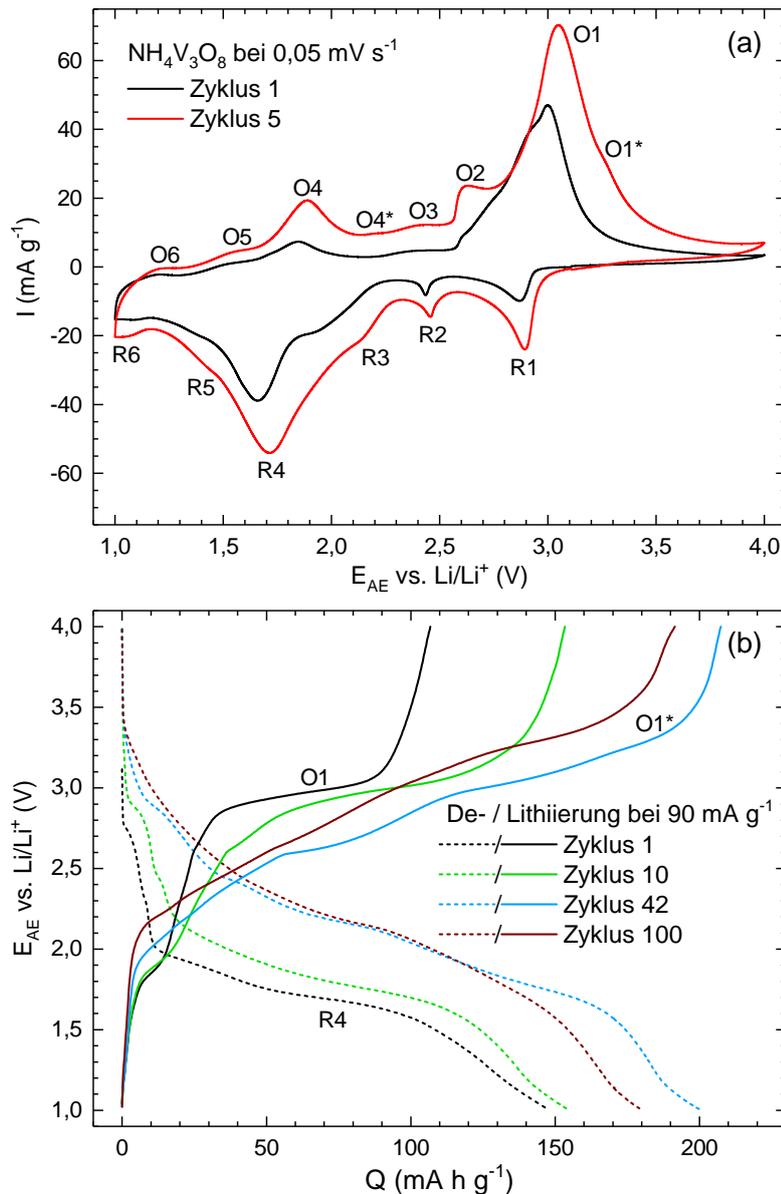


**Abbildung 5.3:** (a) Röntgendiffraktogramm von  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ , wobei die Ordinate des Insets mit der Quadratwurzel der Beugungsintensität skaliert; zusätzlich gezeigt sind angepasste Beugungsintensitäten (schwarze Linie), Bragg-Positionen (grüne Striche) und ( $hkl$ )-Indizes, resultierend aus LeBail-Fit auf Grundlage der Kristallstrukturdaten aus JCPDS #088-1473 [122]. (b) REM-Aufnahmen von  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ . Beide angepasst aus [213].

Das hergestellte  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ -Material wurde anhand feldabhängiger Magnetisierungsmessungen ( $\mu_0 H = 0 - 5 \text{ T}$ ) bei 2 K hinsichtlich der Valenz der V-Ionen und damit auf korrekte Stöchiometrie hin untersucht, siehe Abbildung A.10. Treten Sauerstoff-Fehlstellen in der Struktur auf, sodass  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_{8-\delta}$  vorliegt, müssen neben unmagnetischen  $\text{V}^{5+}$ -Ionen auch  $\text{V}^{4+}$  mit  $S = 1/2$  vorhanden sein. Diese werden als nicht wechselwirkend angenommen, sodass ihre Anzahl über die Sättigungsmagnetisierung bei 2 K nach Gleichung 1.3 bestimmt werden kann. Die auf diese Art und Weise durchgeführten Untersuchungen ergeben eine Defektkonzentration von unter 1 % /f.u., also nahezu ideale Stöchiometrie.

### Elektrochemische Untersuchungen

Mit Hilfe von zyklischer Voltammetrie und galvanostatischer Zyklisierung im Potentialbereich von 1,0 – 4,0 V gegen  $\text{Li}/\text{Li}^+$  wurde das  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ -Material elektrochemisch untersucht. Die Elektroden wurden im Rührverfahren (vgl. Kap. 1.2.3) aus einer Mischung von Aktivmaterial, Leitruß und PVDF-Binder im Massenverhältnis von 80:15:5 präpariert. Der erste und fünfte Zyklus eines CVs bei einer Scanrate von  $0,05 \text{ mV s}^{-1}$  ist in Abbildung 5.4 a) aufgetragen, welches mit einem reduktiven Scan bei einer Klemmspannung von 3,1 V beginnt. Im ersten Zyklus werden vordergründig drei Reduktionspeaks



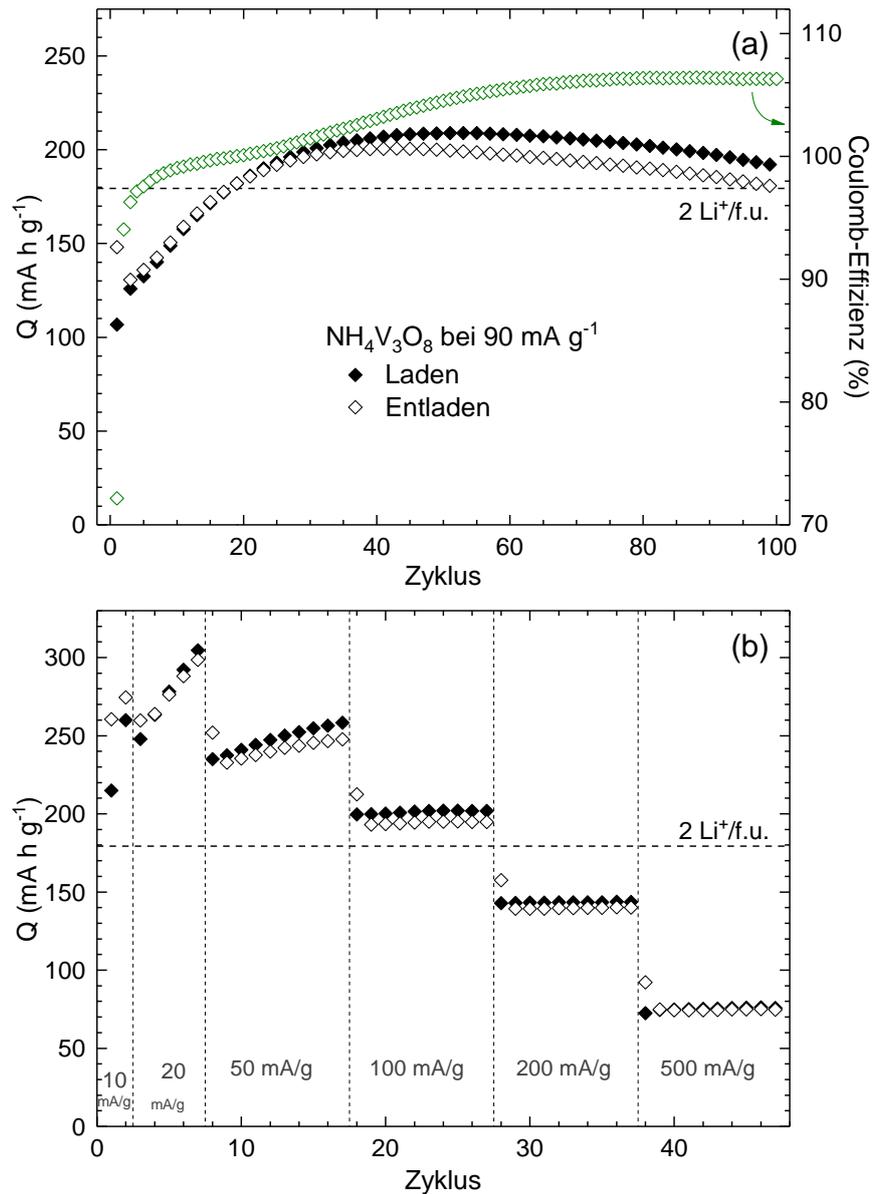
**Abbildung 5.4:** (a) Zykelvoltammogramm von  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  bei  $0,05 \text{ mV s}^{-1}$ . (b) Potentialverläufe einer GCPL mit  $90 \text{ mA g}^{-1}$ . Beide angepasst aus [213].

R1 bei 2,87 V, R2 bei 2,44 V und R4 bei 1,65 V sowie zwei Oxidationspeaks O4 bei 1,85 V und O1 bei 3,00 V beobachtet. Im weiteren Zyklenverlauf nimmt die elektrochemische Aktivität insgesamt zu und es zeichnen sich weitere Redoxpeaks im CV ab, sodass im fünften Zyklus sechs reduktive (R1-R6) und acht oxidative (O1<sup>(\*)</sup>-O5) Merkmale unterscheidbar sind. Diese werden der Interkalation und Deinterkalation von Li<sup>+</sup>-Ionen in der NH<sub>4</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Struktur zugeordnet [308], was mit der elektrochemischen Aktivität der Redoxpaare V<sup>5+</sup>/V<sup>4+</sup> und möglicherweise V<sup>4+</sup>/V<sup>3+</sup> verbunden ist. Als Ursache für die Zunahme der Redoxaktivität in den ersten Zyklen wird die anfängliche Polarisation des Aktivmaterials angegeben [308]. Deren Abnahme äußert sich auch in der Verschiebung der Reduktionsmerkmale zu höheren Potentialen vom ersten zum fünften Zyklus, was gleichbedeutend mit einer geringeren Überspannung ist.

Im Vergleich sind in Abbildung 5.4 b) Potentialverläufe einer GCPL bei 90 mA g<sup>-1</sup> dargestellt, bei denen plateauartige Abschnitte entsprechenden Redoxmerkmalen im CV (Abb. 5.4 a)) zugeordnet werden können. In diesem Zusammenhang zeigen sich während der ersten Entladung (Lithiierung) schwach ausgeprägte Stufen bei 2,7 und 2,3 V sowie ein Plateau um 1,7 V, die den Reduktionspeaks R1, R2 bzw. R4 zugewiesen werden. Analog finden sich bei der anschließenden Ladung (Delithiierung) zwei Plateaus um 1,9 und 3,0 V, die den Oxidationspeaks O4 bzw. O1 entsprechen. Im weiteren Verlauf über Zyklus 10 bis hin zu Zyklus 42 nimmt die Anzahl und Ausprägung der Redoxmerkmale wie auch im CV zu. Dies bedeutet gleichzeitig eine Zunahme der spezifischen Ent-/Ladepkapazitäten von anfänglich 148/107 mA h g<sup>-1</sup> bis zum Maximum von 201/207 mA h g<sup>-1</sup> im 42. Zyklus. Die Einlagerung von 1 Li<sup>+</sup>/f.u. ist mit der theoretischen Kapazität von 90 mA h g<sup>-1</sup> gleichzusetzen, sodass im Maximum des 42. Zykluses 2,2 Li<sup>+</sup>/f.u. reversibel de-/interkaliert werden. Im Anschluss an das Kapazitätsmaximum nimmt die Ausprägung der Redoxmerkmale in den Potentialverläufen ab, was gut im Vergleich derjenigen von Zyklus 42 und 100 zu erkennen ist. Der zugehörige Verlauf der spezifischen Ent-/Ladepkapazitäten ist in Abbildung 5.5 a) zusammen mit den Coulomb-Effizienzen aufgetragen. Darin zeigt sich mit 180 mA h g<sup>-1</sup> im 100. Zyklus ein Erhalt von 90% der maximalen Entladekapazität. Es fällt auf, dass ab dem 20. Zyklus die Lade- über den Entladekapazitäten liegen, was sich in einer Coulomb-Effizienz von über 100% äußert, wobei die relative Diskrepanz bis Zyklus 80 stetig zunimmt. Dies kann nicht mit der Auslagerung von zuvor überschüssig eingelagerten Li<sup>+</sup>-Ionen erklärt werden, weshalb Nebenreaktionen wie die oxidative Elektrolytzersetzung eine Rolle spielen müssen.

Die spezifischen Kapazitäten des NH<sub>4</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Materials wurden zusätzlich bei verschiedenen Ent-/Ladeströmen von aufeinanderfolgend zwei Zyklen bei 10 mA g<sup>-1</sup>, fünf bei 20 mA g<sup>-1</sup> und jeweils zehn bei 50, 100, 200 und 500 mA g<sup>-1</sup> bestimmt, wie in Abbildung 5.5 b) dargestellt. Der allgemeine Verlauf ist bis zum 25. Zyklus von der Kapazitätzunahme, die auch beim Langzeittest mit konstant 90 mA g<sup>-1</sup> beobachtet wurde, überlagert. Die dabei erreichten Kapazitäten um 200 mA h g<sup>-1</sup> werden mit einer Entladekapazität

azität von nun  $195 \text{ mA h g}^{-1}$  bei  $100 \text{ mA g}^{-1}$  im 25. Zyklus ebenfalls bestätigt. Die höchste Entladekapazität wird mit  $299 \text{ mA h g}^{-1}$  bei  $20 \text{ mA g}^{-1}$  im 7. Zyklus erreicht, was einer Interkalation von  $3,3 \text{ Li}^+/\text{f.u.}$  entspricht. Bei Ent-/Ladestromstärken ab  $50 \text{ mA g}^{-1}$  führt die weitere Erhöhung dieser zu sprunghaften Abnahmen der spezifischen Kapazitäten von jeweils ca.  $50 \text{ mA h g}^{-1}$ . Dies ergibt Entladekapazitäten von immer noch etwa  $75 \text{ mA h g}^{-1}$  bei  $500 \text{ mA g}^{-1}$ .



**Abbildung 5.5:** Spezifische Kapazitäten im Zyklusverlauf von  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ : (a) GCPL mit  $90 \text{ mA g}^{-1}$ ; für die zugehörigen Coulomb-Effizienzen gilt die rechte Ordinate. (b) GCPL mit Zyklierraten von 10 –  $500 \text{ mA g}^{-1}$ . Beide angepasst aus [213].

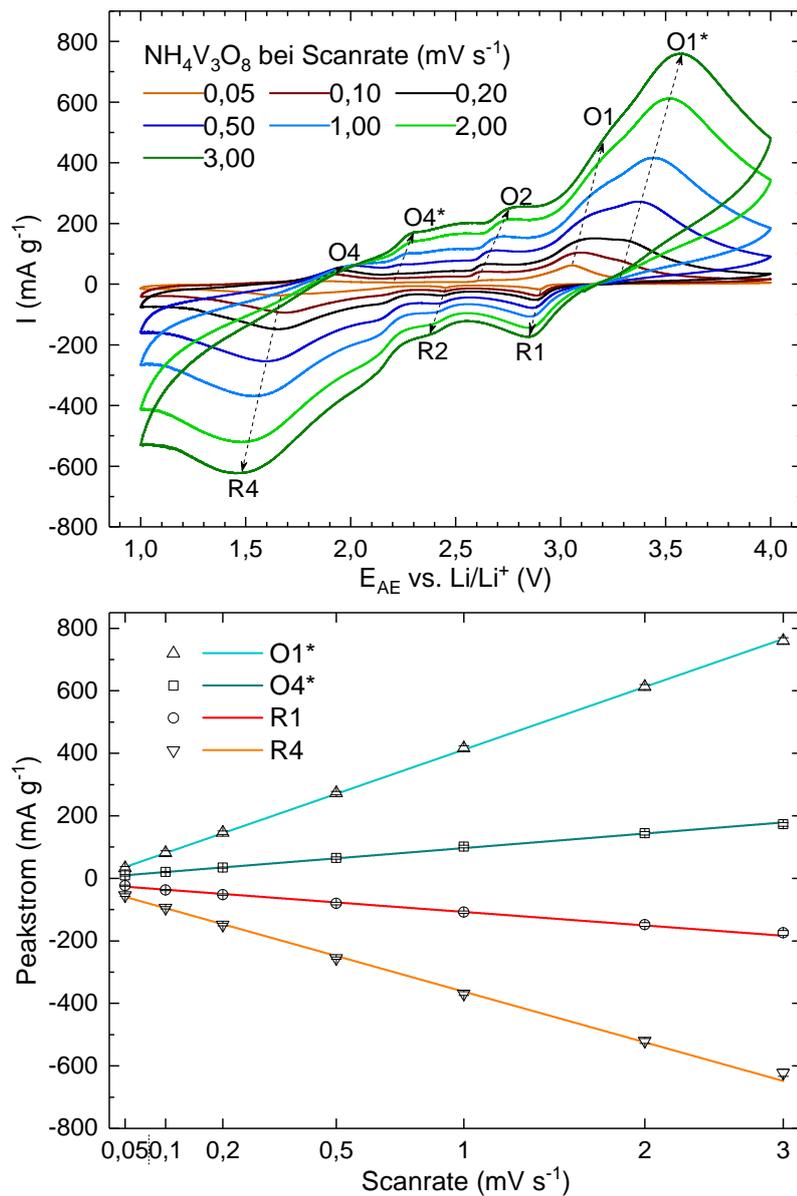
Zusammenfassend zeigen die untersuchten  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ -Mikrokristalle elektrochemische Aktivität, die mit einer schrittweisen De-/Interkalation von über  $3 \text{Li}^+$  /f.u. einhergeht. Dies bedeutet bei der maximal beobachteten Lithiierungskapazität eine durchschnittliche V-Valenz von +3,9, was eine Beteiligung des Redoxpaares  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$  neben  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$  vermuten lässt. Im Vergleich mit anderen  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ -Materialien aus Untersuchungen in der Literatur werden konkurrenzfähige Kapazitäten erreicht [41, 308, 310].

In bisherigen Untersuchungen bleibt jedoch ungeklärt, wie die Einlagerung der  $\text{Li}^+$ -Ionen im Detail abläuft, was unter anderem daran liegt, dass die Kristallstruktur keine einfachen Rückschlüsse zulässt: zum einen existieren unterschiedliche Gitterpositionen für die redoxaktiven, ursprünglich  $\text{V}^{5+}$ -Ionen, die sowohl oktaedrisch als auch pyramidal von  $\text{O}^{2-}$ -Ionen koordiniert sein können [122, 170]; zum anderen lassen Untersuchungen an strukturell verwandtem  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  darauf schließen, dass mehrere mögliche Gitterpositionen für die Einlagerung der  $\text{Li}^+$ -Ionen zur Verfügung stehen [80, 218, 225]. Deshalb ist keine Zuordnung der beobachteten Redoxmerkmale im CV (Abb. 5.4 a)) und den Potentialverläufen der GCPL (Abb. 5.4 b)) zu den elektrochemischen Prozessen in  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  möglich.

Um einen besseren Einblick in die ablaufenden elektrochemischen Prozesse zu erhalten, wurde zyklische Voltammetrie bei verschiedenen Scanraten von  $0,05 - 3,0 \text{ mV s}^{-1}$  durchgeführt, die im Folgenden mit Hilfe der Randles-Sevcik-Beziehung (Gl. 1.17) untersucht wird. Abbildung 5.6 a) zeigt den fünften von sechs Zyklen bei  $0,05 \text{ mV s}^{-1}$  sowie jeweils den zweiten von dreien bei  $0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 2,0$  und  $3,0 \text{ mV s}^{-1}$ , die alle nacheinander an der gleichen Zelle gemessen wurden. Das gezeigte CV bei  $0,05 \text{ mV s}^{-1}$  entspricht demjenigen aus Abbildung 5.4 a), welches bereits ausführlich beschrieben wurde. Insgesamt nehmen die Peakintensitäten mit steigender Scanrate erwartungsgemäß zu. Die Oxidationspeaks  $\text{O1}^*$  und  $\text{O4}^*$ , die im CV bei  $0,05 \text{ mV s}^{-1}$  größtenteils von anderen Redoxmerkmalen überlagert sind, nehmen mit steigender Scanrate eine zunehmend dominante Rolle ein.

Um die Abhängigkeit der Peakintensitäten von der Scanrate analysieren zu können, wurden die maximalen Stromstärken der ausgeprägten Redoxpeaks  $\text{R1}, \text{R2}, \text{R4}, \text{O1}^*, \text{O2}$  und  $\text{O4}^*$  jeweils graphisch bestimmt. Veränderungen im Zyklusverlauf, unabhängig von der Scanrate, also insbesondere die generelle Zunahme der Redoxaktivität in den ersten Zyklen, wurden mit Mittelwertbildung und einer angemessenen Fehlerbehaftung berücksichtigt. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Abbildung 5.6 b) aufgetragen, wobei mit einer  $\sqrt{\text{Scanrate}}$ -Skalierung der Abszisse ein lineares Verhalten der Peakstromstärken der beiden Redoxpaare  $\text{R1}/\text{O1}^*$  und  $\text{R4}/\text{O4}^*$  erkenntlich wird. Dies stimmt mit der Vorhersage der Randles-Sevcik-Gleichung (Gl. 1.17) für diffusionskontrollierte Prozesse überein. Infolgedessen kann bei der Ein- und Auslagerung von  $\text{Li}^+$ -Ionen in  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  von einem reversiblen diffusionskontrollierten Prozess ausgegangen werden. Dies bekräftigt

die Vermutung einer schrittweisen  $\text{Li}^+$ -De-/Interkalation. Interessanterweise zeigen nicht die zusammenhängenden Reduktions- und Oxidationspeaks der genannten Redoxpaare die gleiche Abhängigkeit von der Scanrate, sondern R1/O4\* und R4/O1\*. Dafür gibt es bei Betrachtung der Randles-Sevcik-Gleichung unter der Annahme eines gleichbleibenden  $\text{Li}^+$ -Diffusionskoeffizienten zwei mögliche Erklärungsansätze: zum einen könnte sich die Konzentration der verfügbaren  $\text{Li}^+$ -Gitterplätze während der CVs verändern; zum anderen könnte sich die Anzahl der an der jeweiligen Redoxreaktion beteiligten Elektronen,



**Abbildung 5.6:** (a) Zyklovoltammogramme von  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  bei verschiedenen Scanraten von  $0,05 - 3,0 \text{ mV s}^{-1}$ , deren Peakstromstärken in (b) gegen die Scanrate in Quadratwurzelskalierung aufgetragen sind. Beide angepasst aus [213].

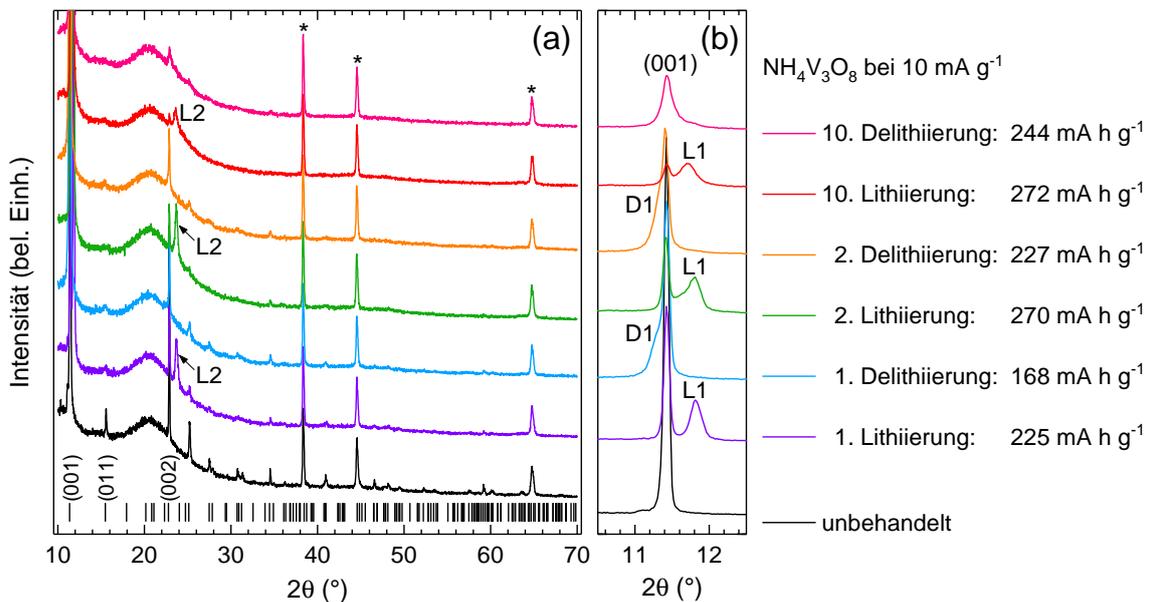
also der Betrag der Valenzänderung, unterscheiden. Letzteres könnte auch durch einen Beitrag von im CV miteinander überlagerten Redoxprozessen bedingt sein, wie z. B. R3 oder R5 bei R4. Diese Faktoren beeinflussen die Abschätzung des Diffusionskoeffizienten mit Hilfe der Randles-Sevcik-Gleichung stark. Die geringste Unsicherheit sollte für Reduktionspeak R1 gegeben sein, weil insbesondere der Lithiierungszustand unter Annahme eines insgesamt reversiblen Prozesses, keine Rolle spielt. Nimmt man dafür die Umsetzung von  $1 \text{ Li}^+ / \text{f.u.}$  ( $[C] = 10 \text{ mol l}^{-1}$ ) durch einen Ein-Elektron-Prozess an, ergibt sich zusammen mit der spezifischen Oberfläche der unbehandelten  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ -Mikrokristalle ( $A = 1,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) ein Diffusionskoeffizient von  $\sim 5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Der Literaturvergleich zeigt eine Untersuchung mittels Impedanzspektroskopie, für die ein um zwei Größenordnungen größerer Diffusionskoeffizient von  $3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  angegeben wird [309]. Auch bei verwandten  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ -Materialien werden größere Werte berichtet [117, 139, 333]. Um die Abweichungen richtig einordnen zu können, muss nochmals darauf hingewiesen werden, dass das Ergebnis sehr stark von den angenommenen Parametern abhängt, so z. B. kubisch von der Anzahl der an dem berücksichtigten Redoxprozess beteiligten Elektronen. Der mehrstufige Redoxmechanismus in  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  erschwert jedoch durch Überlagerung der in den elektrochemischen Untersuchungen beobachteten Redoxmerkmale die angemessene Unterscheidung der Prozesse.

Um weitere Einblicke in den De-/Lithiierungsmechanismus von  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  zu gewinnen, wurden *ex situ* XRD-Untersuchungen von galvanostatisch zyklerten Elektroden durchgeführt. Die erste von drei Messreihen, die ausführlich in [282] beschrieben sind, befasst sich mit den strukturellen Veränderungen bei vollständiger Lithiierung bzw. Delithiierung mit  $10 \text{ mA g}^{-1}$  in den Potentialgrenzen von 1,0 und 4,0 V. Diffraktogramme derselben Elektrode wurden in einem luftdichten Probenhalter vor der Zyklisierung und jeweils nach den ersten, zweiten und zehnten Entlade- und Ladezyklen aufgenommen. Die Zelle wurde vor jeder Extraktion der Elektrode mehrere Stunden bei offener Klemmspannung ruhen gelassen und, wie in Abschnitt 1.2.3 beschrieben, aufbereitet.

Alle aufgenommenen Diffraktogramme sind in Abbildung 5.7 dargestellt, wobei die Umgebung des (001)-Reflexes aufgrund dessen Überhöhung im Vergleich zu den restlichen Reflexintensitäten separat in (b) abgebildet ist. Die mit \* gekennzeichneten Peaks werden durch den Aluminiumnetz-Stromabnehmer verursacht. Im Diffraktogramm der unbehandelten Elektrode treten darüber hinaus nur Bragg-Reflexe auf, die den Referenzpositionen von  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  nach JCPDS #088-1473 [122] zugeordnet werden können. Neben der Abnahme der Peakintensitäten mit steigender Zyklenzahl ist in der Umgebung der (001)- und (002)-Reflexe jeweils ein zusätzlicher Bragg-Peak im lithiierten bzw. delithiierten Zustand zu erkennen. So treten nach der ersten Lithiierung L1 bei  $11,8^\circ$  und L2 bei  $23,7^\circ$  auf, die nach der anschließenden Delithiierung beide nicht mehr vorhanden sind. Dagegen führt die Delithiierung zum Auftreten von Peak D1 bei  $11,3^\circ$ , der als Schulter des (001)-Reflexes im Diffraktogramm in Abbildung 5.7b) zu erkennen ist. Außerdem nimmt

die Intensität der (001)- und (002)-Reflexe im Vergleich zum vorherig lithiierten Zustand wieder zu. Die beschriebenen Beobachtungen treten auf die gleiche Art und Weise sowohl bei der zweiten als auch bei der zehnten Lithiierung bzw. Delithiierung auf, wobei die Reflexintensitäten insgesamt abnehmen. Die weiteren Versuchsreihen bei unterschiedlichen Lithiierungsgraden, siehe Abbildung A.12 und A.13 sowie [282], legen nahe, dass sich der zusätzliche Peak L1 nach der Einlagerung von  $\sim 0,5 \text{ Li}^+/\text{f.u.}$  zunächst bei  $11,6^\circ$  als Schulter des (001)-Reflexes entwickelt und bei über  $\sim 1,5 \text{ Li}^+/\text{f.u.}$  die gezeigte Position bei  $11,8^\circ$  einnimmt. Bei zusätzlicher Lithiierung gewinnt er weiter an Intensität. Das anfängliche Auftreten von L1 als Schulter des (001)-Reflexes ist mit dem Ende des Reduktionsprozesses R2 bzw. dem Einsetzen von R3 verknüpft (vgl. Abb. 5.4).

Eine eindeutige Interpretation der bei der De-/Lithiierung zusätzlich auftretenden Bragg-Reflexe ist ohne die unterstützenden Berechnungen möglicher  $\text{Li}_x\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ -Strukturmodelle schwierig. Grundsätzlich würde man erwarten, dass die Einlagerung von  $\text{Li}^+$ -Ionen auf Zwischenschichtplätzen der entlang der kristallographischen c-Richtung geschichteten  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ -Struktur zu einer Vergrößerung dieser Schichtabstände führt. Dies würde mit einer Verschiebung der (00 $l$ )-Reflexe zu kleineren Beugungswinkeln mit steigendem Lithiierungsgrad einhergehen, wie es im Fall des (001)-Reflexes in [53] beobachtet wird.



**Abbildung 5.7:** (a) Röntgendiffraktogramme einer  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ -Elektrode *ex situ* mit vergrößertem Ausschnitt von  $10,5^\circ - 12,5^\circ$  in (b), jeweils nach vollständiger Lithiierung und Delithiierung bis 1,0 bzw. 4,0 V. Bragg-Positionen (schwarze Striche) resultieren aus LeBail-Fit des unzyklierten Materials auf Grundlage der Kristallstrukturdaten aus JCPDS #088-1473 [122] (vgl. Abb. 5.3). Mit L1/L2 und D1 sind Bragg-Reflexe gekennzeichnet, die bei Lithiierung bzw. Delithiierung zusätzlich zu denjenigen von  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  auftreten. Mit \* markierte Reflexe stammen vom Aluminiumnetz-Stromabnehmer. Angepasst aus [282].

Die durchgeführten *ex situ* XRD-Untersuchungen zeigen jedoch das Auftreten der zusätzlichen Bragg-Reflexe L1 und L2 bei größeren Beugungswinkeln, also kleineren Netzebenenabständen, als diejenigen der (001)- bzw. (002)-Reflexe. Die Beobachtung, dass sich L1 aus (001) entwickelt, spricht für ein Mischkristall<sup>1</sup>-Verhalten, d. h. dass die Gitterparameter sich kontinuierlich zur (vollständig) lithiierten Phase hin verändern. Für das Auftreten von einer von  $\text{Li}_x\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  abweichenden Phase, wie z. B.  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ , können keine Reflexe in den Diffraktogrammen erkannt werden. Mögliche Ursachen für eine Verkleinerung des Kristallschichtabstandes in c-Richtung sind zum einen eine stärkere anziehende Wechselwirkung zwischen  $(\text{Li}_x-\text{NH}_4)^{(1+x)+}$ - und  $(\text{V}_3\text{O}_7)^{(1+x)-}$ -Schichten im Vergleich zu  $(\text{NH}_4)^+-(\text{V}_3\text{O}_7)^-$ , zum anderen könnte die  $\text{Li}^+$ -Einlagerung zu einer Verzerrung des Gitters führen, die in einem geringeren monoklinen Winkel  $\beta$  resultiert. Der im delithiierten Zustand auftretende Reflex D1 könnte durch eine Art Relaxation über den ursprünglichen Zustand hinaus im Rahmen der  $\text{Li}^+$ -Extraktion verursacht werden.

Neben diesen spekulativen Erklärungsansätzen können folgende Rückschlüsse aus den *ex situ* XRD-Untersuchungen gezogen werden: Die (00l)-Reflexe von  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  verlieren zwar während der Lithiierung an Intensität, verschwinden jedoch nicht, was darauf hinweist, dass auch im vollständig lithiierten Zustand ein Teil des Materials noch als  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  vorliegt. Das Auftreten der zusätzlichen Beugungspeaks bei der Lithiierung bzw. Delithiierung ist vollständig reversibel, d. h. sie verschwinden beim jeweils umgekehrten Prozess wieder. Insgesamt ist jedoch mit steigender Zyklenzahl eine Abnahme der Kristallinität zu beobachten, was durch eine Verkleinerung der kristallinen Domänen bzw. vollständige Amorphisierung des  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ -Materials erklärt werden kann. Dies könnte in Verbindung mit den zunehmenden spezifischen Kapazitäten in den ersten Zyklen der GCPLs stehen (vgl. Abb. 5.5), da z. B. bei  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  eine schnellere  $\text{Li}^+$ -Diffusion und somit bessere elektrochemische Eigenschaften für die amorphe im Vergleich zur kristallinen Form festgestellt wurde [226].

---

<sup>1</sup> In der englischen Literatur *solid solution* genannt.

### 5.1.2 $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ aus mikrowellenunterstützter Hydrothermalsynthese

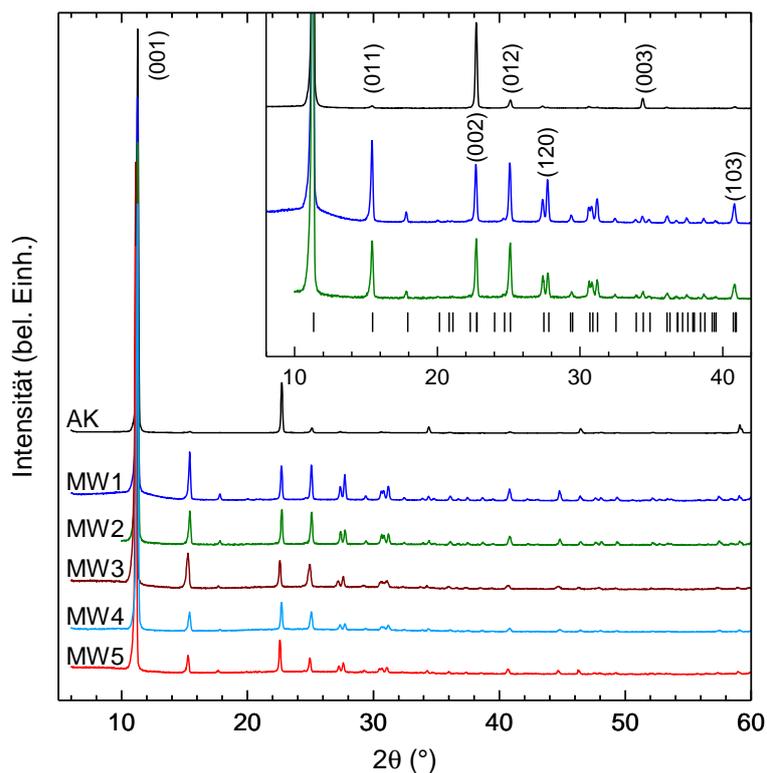
Der Syntheseansatz, der im vorherigen Abschnitt 5.1.1 beschrieben wurde (vgl. Abb. 5.2), kann anstatt in einem Autoklav auch durch Erhitzung in einem Mikrowellenreaktor (Typ Monowave 300 der Firma Anton Paar) abgeschlossen werden. Ein großer Vorteil der Mikrowellenunterstützung ist die erhebliche Verkürzung der Reaktionsdauer im Vergleich zur konventionellen Hydrothermalsynthese [26], was es ermöglicht, den Einfluss der zugänglichen Syntheseparameter, wie z. B. den pH-Wert der Reaktionslösung, effektiver zu untersuchen. Dieser Vorteil wurde genutzt, um  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ -Materialien unter folgenden Bedingungen herzustellen: Temperatur zwischen 140 und 220 °C; Heizdauer zwischen 0,5 und 20 min mit konstanter Aufheizdauer von 10 min; pH-Wert zwischen pH 2,5 und pH 5,5.

#### Physikalische Charakterisierung

XRD-Untersuchungen, wie in Abbildung 5.8 dargestellt, zeigen, dass im gesamten angegebenen Parameterraum phasenreine kristalline  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ -Materialien hergestellt werden können. Alle beispielhaft gezeigten Röntgenbeugungsmuster weisen ausschließlich Bragg-Reflexe auf, die auf Grundlage des  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ -Referenzmaterials JCPDS # 088-1473 [122] in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/m$  indiziert werden können. Leicht voneinander abweichende Reflexpositionen zwischen den unterschiedlich hergestellten Materialien weisen auf eine geringe Abhängigkeit der Gitterparameter von den Synthesebedingungen hin. Die mit Hilfe eines LeBail-Fit bestimmten Gitterparameter der Materialien AK (s. Kap. 5.1.1) und MW1, die sowohl konventionell (AK) als auch mikrowellenunterstützt (MW) mit gleichem pH-Wert 4 sowie identischer Synthesetemperatur von 140 °C hergestellt wurden, stimmen miteinander überein. Diejenigen von MW1 betragen  $a = 4,989(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,407(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,853(4) \text{ \AA}$  und  $\beta = 96,41(4)^\circ$ . Ansonsten fällt auf, dass die Diffraktogramme der MW-Materialien nicht die starke Überhöhung der (00 $l$ )-Intensitäten durch Vorzugsorientierung zeigen. Dies liegt an der Morphologie der Materialien, deren Mikrokristalle stärker agglomeriert sind und dadurch nicht parallel auf dem XRD-Probenträger ausgerichtet werden.

Probe	pH	T (°C)	Heizdauer (min)
AK	4	140	2880
MW1	4	140	20
MW2	4	220	20
MW3	2,5	140	20
MW4	2,5	220	0,5
MW5	5,5	140	20

**Tabelle 5.1:** Syntheseparameter der  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ -Materialien, deren Röntgendiffraktogramme in Abbildung 5.8 gezeigt sind.

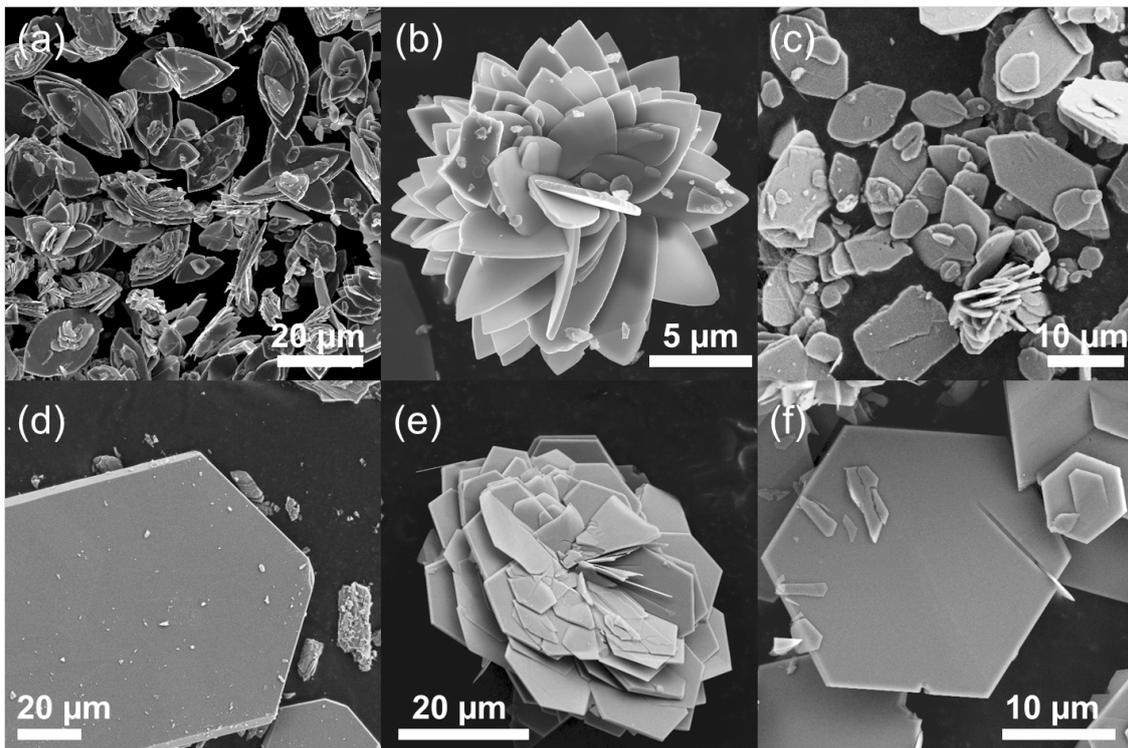


**Abbildung 5.8:** Röntgendiffraktogramme verschiedener  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ -Materialien, die mit konventioneller (AK) und mikrowellenunterstützter (MW) Hydrothermalsynthese unter in Tabelle 5.1 aufgelisteten Parametern hergestellt wurden. Bragg-Positionen (schwarze Striche) des AK-Materials im Inset aus Abbildung 5.3. Angepasst aus [361].

Im Folgenden wird der Einfluss der Syntheseparameter pH-Wert, Temperatur und Reaktionszeit auf die Morphologie der hergestellten MW- $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ -Materialien anhand der REM-Aufnahmen in Abbildung 5.9 diskutiert. Den stärksten Einfluss auf die Partikelmorphologie hat der Ausgangs-pH-Wert der Reaktionslösung. Dieser wurde im Bereich von pH 2,5 – 5,5 variiert, wobei die Synthese jeweils bei 140 °C für 20 min erfolgte. Bei einem pH-Wert von 2,5 – 3 entstehen Agglomerate aus blattförmigen Einzelpartikeln (s. Abb. 5.9 a)). Die Erhöhung des pH-Werts führt zu einem geringeren Anteil an agglomerierten Partikeln, deren Form sich hin zu Plättchen mit hexagonalem Umriss bei pH 5 entwickelt (s. Abb. 5.9 f)). Bei pH 4 sind hingegen noch blütenähnliche Agglomerate aus mikroskalierten Partikeln zu erkennen (s. Abb. 5.9 e)), die sich von denjenigen des AK-Materials bei ebenfalls pH 4 unterscheiden (s. Abb. 5.9 d)). Die hexagonalen Plättchen, die bei pH 5 wachsen, sind mit 0,1 – 0,7  $\mu\text{m}$  Dicke dünner als die Partikel bei niedrigeren pH-Werten mit 0,5 – 1,5  $\mu\text{m}$ . Die Abhängigkeit der Partikelmorphologie und -größe vom pH-Wert der Reaktionslösung ist durch dessen Einfluss auf die Nukleationsrate in Form des Oxidationszustands der V-Ionen in Lösung sowie der Konzentration der  $\text{H}^+$ -Ionen zu erklären [189]. Die Nukleationsrate wird zusätzlich von der Art und damit der Zeitdauer und der

Homogenität der Erhitzung beeinflusst. Dies zeigt sich in größeren Abmessungen der Partikel in den AK-Materialien in [364] im Vergleich zu den in dieser Arbeit untersuchten MW- $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ -Materialien.

Die Erhöhung der Synthesetemperatur auf bis zu  $220\text{ }^\circ\text{C}$  führt hauptsächlich zu weniger Agglomeration, was im Vergleich von Abbildung 5.9 a) zu c) deutlich wird, hat jedoch keinen feststellbaren Einfluss auf die Partikelmorphologie. Die Verkürzung der Heizdauer von 20 min (s. Abb. 5.9 a)) auf 1 min (b) bzw. 0,5 min (c) bewirkt geringere Einzelpartikelgrößen von mehrheitlich unter  $20\text{ }\mu\text{m}$ .



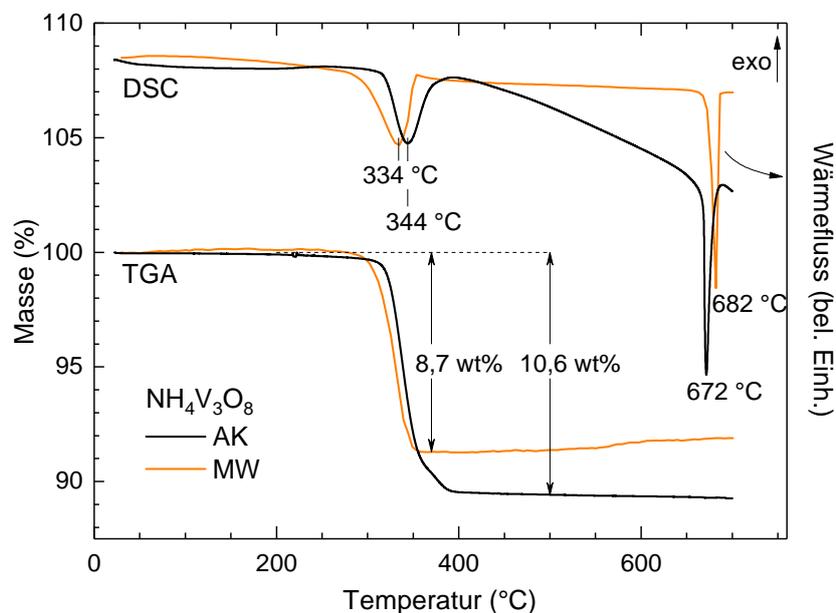
**Abbildung 5.9:** REM-Aufnahmen verschiedener  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ -Materialien, synthetisiert bei: (a) pH 2,5,  $140\text{ }^\circ\text{C}$  für 20 min (MW3); (b) pH 2,5,  $140\text{ }^\circ\text{C}$  für 1 min; (c) pH 2,5,  $220\text{ }^\circ\text{C}$  für 0,5 min (MW4); (d) pH 4,  $140\text{ }^\circ\text{C}$  für 48 h (AK); (e) pH 4,  $140\text{ }^\circ\text{C}$  für 20 min (MW1); (f) pH 5,  $140\text{ }^\circ\text{C}$  für 20 min.

Ein besonderes Merkmal der mikrowellenunterstützten Synthese wird beim Vergleich von TGA/DSC-Daten eines MW-Materials (pH 3,  $160\text{ }^\circ\text{C}$  für 20 min) mit denjenigen des AK-Materials in Abbildung 5.10 deutlich. Beide DSC-Kurven zeigen einen endothermischen Peak bei  $334$  bzw.  $344\text{ }^\circ\text{C}$ , der auf die folgende Zersetzungsreaktion zurückzuführen ist:



Der zugehörige Massenverlust lässt Rückschlüsse auf ursprünglich vorhandenes Kristallwasser zu. Der Massenverlust von  $8,7\text{ wt}\%$  im Fall des MW-Materials entspricht exakt der theoretischen Erwartung der genannten Reaktionsgleichung, weshalb im Gegensatz

zu den 0,35 mol / f.u. bei der AK-Probe in [364] wahrscheinlich kein Kristallwasser vorliegt. Ein weiterer endothermer Peak bei 672 bzw. 682 °C zeigt das Schmelzen von  $V_2O_5$  an. Die Abwesenheit von Kristallwasser konnte durch das Fehlen eines für  $H_2O$  charakteristischen Bandes bei FTIR-Messungen an der MW4-Probe (pH 2,5, 220 °C für 0,5 min) bestätigt werden, siehe Abbildung A.11.



**Abbildung 5.10:** TGA- bzw. DSC-Messungen an  $NH_4V_3O_8$ -Materialien, synthetisiert bei pH 4, 140 °C für 48 h (AK) und pH 3, 160 °C für 20 min (MW). Angepasst aus [361, 364].

### Elektrochemische Untersuchungen

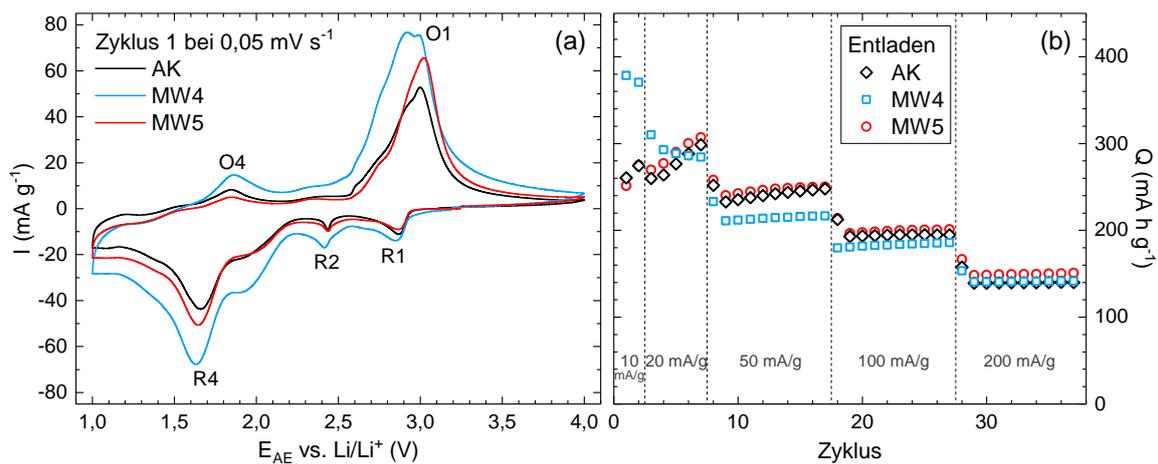
Die elektrochemischen Eigenschaften der beiden Materialien MW4 und MW5 wurden mittels zyklischer Voltammetrie und galvanostatischer Zyklierung im Potentialbereich von 1,0 – 4,0 V gegen  $Li/Li^+$  untersucht und sind in Abbildung 5.11 den in Abschnitt 5.1.1 beschriebenen Resultaten der AK-Probe gegenübergestellt. Die Materialien sind so ausgewählt, dass sowohl ein Unterschied in der Partikelmorphologie als auch -größe besteht, was sich in unterschiedlichen spezifischen Oberflächen äußert. Die folgende Tabelle fasst die Materialeigenschaften zusammen:

Probe	pH	T (°C)	Dauer (min)	Oberfläche ( $m^2 g^{-1}$ )	Morphologie
AK	4	140	2880	1,8(1)	riemenförmig (vgl. Abb. 5.3 b), 5.9 d))
MW4	2,5	220	0,5	11(1)	blattförmig (vgl. Abb. 5.9 c))
MW5	5,5	140	20	2,6(1)	hexagonal (vgl. Abb. 5.9 f))

**Tabelle 5.2:** Syntheseparameter und morphologische Eigenschaften der elektrochemisch untersuchten  $NH_4V_3O_8$ -Materialien.

Der erste Zyklus von CVs bei  $0,05 \text{ mV s}^{-1}$  in Abbildung 5.11 a) zeigt jeweils die gleichen Redoxmerkmale mit einem dominanten Reduktionspeak bei  $1,6 \text{ V}$  und einem dominanten Oxidationspeak um  $3 \text{ V}$ . Die elektrochemische Aktivität steht in Zusammenhang mit den Redoxpaaren  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$  und  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$  und zeigt die Interkalation und Deinterkalation von  $\text{Li}^+$ -Ionen in der  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ -Wirtsstruktur an. Im Vergleich der drei Materialien weist MW4 die höchsten Peakintensitäten auf, die auf die größte spezifische Oberfläche zurückgeführt werden können. In Übereinstimmung damit zeigt das MW4-Material auch die höchste spezifische Entladekapazität von  $378 \text{ mA h g}^{-1}$  im ersten Zyklus bei galvanostatischer Zyklierung mit  $10 \text{ mA g}^{-1}$ . Dies entspricht der Interkalation von  $4,2 \text{ Li}^+/\text{f.u.}$ , verglichen mit  $2,8$  bzw.  $2,9 \text{ Li}^+/\text{f.u.}$  für das MW5- bzw. das AK-Material. Im weiteren Verlauf der GCPLs mit jeweils fünf Zyklen bei  $20 \text{ mA g}^{-1}$  nehmen die spezifischen Kapazitäten des MW4-Materials im Gegensatz zu den anderen beiden zunächst ab. Alle Materialien verlieren bei Erhöhung der Ent-/Ladeströme auf  $50$ ,  $100$  und  $200 \text{ mA g}^{-1}$  an Kapazität. Letztendlich gleichen sich die spezifischen Ent-/Ladepkapazitäten aller drei Materialien bei Zyklierraten von  $100$  und  $200 \text{ mA g}^{-1}$  an und im 30. Zyklus werden ca.  $145 \text{ mA h g}^{-1}$  umgesetzt. Die Abnahme der Kapazitäten des MW4-Materials bereits in den ersten Zyklen könnte durch irreversible strukturelle Veränderungen aufgrund eines zu hohen Lithierungsgrades hervorgerufen werden.

Zusammengefasst kann keine anhaltende Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften durch eine Anpassung der Partikelmorphologie bzw. -größe beobachtet werden. Dies ließe sich durch ein mögliches Maximum der Lithiumspeicherfähigkeit von  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  erklären. Diese Interpretation würde bedeuten, dass eine übermäßige  $\text{Li}^+$ -Einlagerung zu irreversiblen Schäden am Material führt, die in Folge die erreichbaren spezifischen Kapazitäten beschränken.



**Abbildung 5.11:** Vergleich elektrochemischer Eigenschaften von unterschiedlich synthetisierten  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ -Materialien (s. Tab. 5.2): (a) Zykelvoltammogramme bei  $0,05 \text{ mV s}^{-1}$ ; (b) Spezifische Kapazitäten im Zyklenverlauf bei GCPLs mit Zyklierraten von  $10 - 200 \text{ mA g}^{-1}$ . Beide angepasst aus [361].



## 5.2 NH<sub>4</sub>V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>

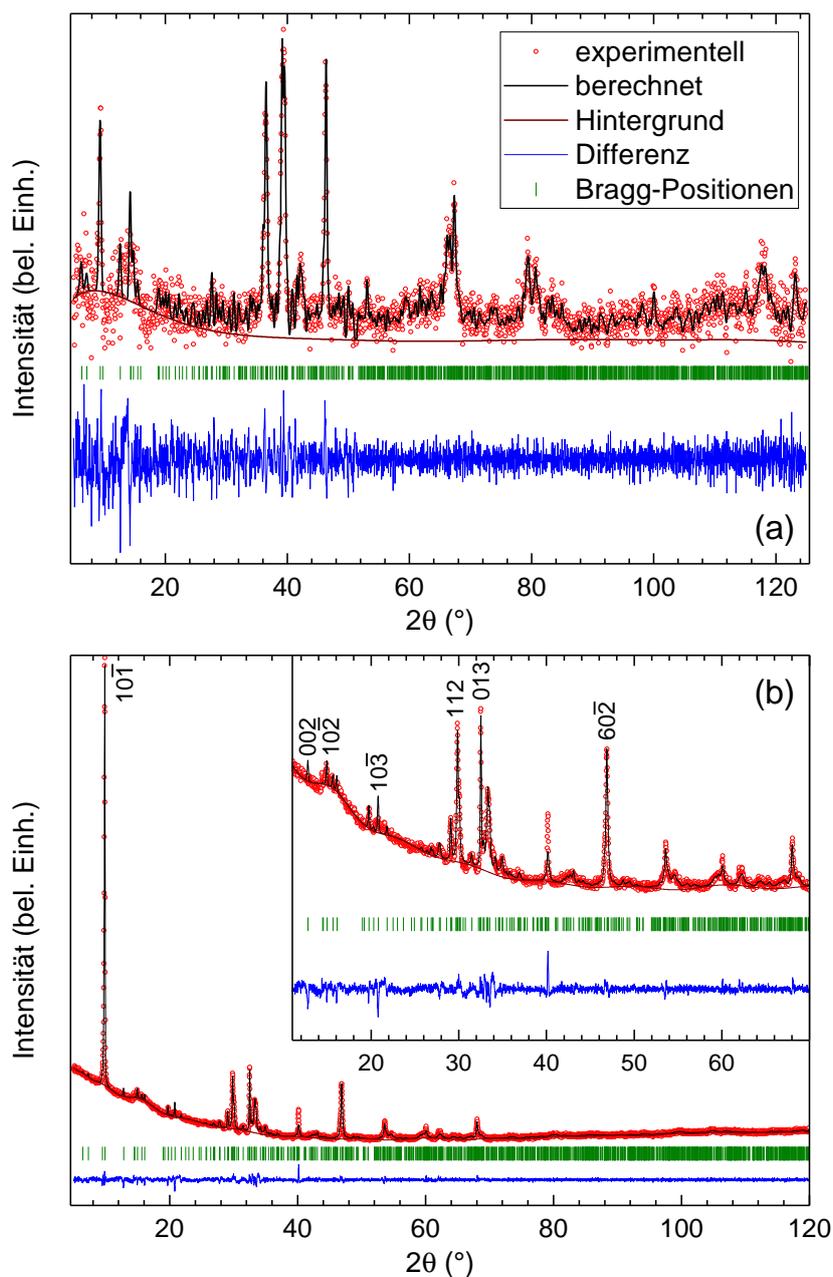
Bei den Untersuchungen zum Einfluss der Syntheseparameter auf das Material NH<sub>4</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, die unter anderem in Abschnitt 5.1.2 und [364] beschrieben sind, wurde ein bisher unbekannter Polymorph der Summenformel NH<sub>4</sub>V<sub>3</sub>O<sub>7</sub> gefunden. Dessen strukturelle, magnetische und elektrochemische Charakterisierung ist bereits in [362] veröffentlicht und wird im Folgenden vorgestellt.

### 5.2.1 Physikalische Charakterisierung

NH<sub>4</sub>V<sub>3</sub>O<sub>7</sub> wurde mittels konventioneller Hydrothermalsynthese unter Verwendung der Edukte Ammoniummetavanadat NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> und Citronensäure C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> hergestellt. Der pH-Wert der wässrigen Reaktionslösung wurde, falls nicht abweichend angegeben, auf pH 4 eingestellt und die Synthese fand bei 180 °C für mindestens 24 h in einem Autoklav statt. Die Struktur des hergestellten schwarzen Pulvermaterials wurde anhand von Neutronen- und Röntgenbeugung in kollaborierenden Arbeitsgruppen untersucht und von A. Tyutyunnik (Institut für Festkörperchemie, Russische Akademie der Wissenschaften) analysiert. Die Vorgehensweise ist im Zusatzmaterial von [362] ausführlich beschrieben.

Beide Diffraktogramme, die in Abbildung 5.12 dargestellt sind, zeigen Bragg-Reflexe, die vollständig auf Basis der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  indiziert werden können. Dabei ergeben sich durch die Anpassung mit LeBail-Fits Gitterparameter von  $a = 12,247(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,4233(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,899(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 87,72(3)^\circ$  und  $V = 582,3(4) \text{ \AA}^3$ . Eine andere NH<sub>4</sub>V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Struktur mit der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$ , deren Gitterparameter von den hier bestimmten abweichen, ist in [290] detailliert beschrieben. Ein ähnliches Einheitszellenvolumen der beiden Strukturen lässt jedoch auf die gleiche Anzahl von 4 f.u. NH<sub>4</sub>V<sub>3</sub>O<sub>7</sub> pro Einheitszelle schließen. Versuche, die untersuchte Kristallstruktur auf direktem Weg<sup>2</sup> rechnerisch zu lösen, ergaben ein unvollständiges Modell, dessen Ansätze auf eine geschichtete Kristallstruktur in  $(\bar{1}01)$ -Richtung hinweisen. Rietveld-Verfeinerungen der Diffraktogramme zur Vervollständigung des Strukturmodells ließen sich ebenfalls nicht durchführen, da die XRD-Daten von einem stark überhöhten  $(\bar{1}01)$ -Reflex, möglicherweise aufgrund von Vorzugsorientierung, dominiert werden und die Neutronenbeugungs-Daten sehr geringe Gesamtintensitäten zeigen und deshalb verrauscht sind. Dies ist durch einen beinahe verschwindenden Neutronen-Streuquerschnitt von Vanadium bedingt.

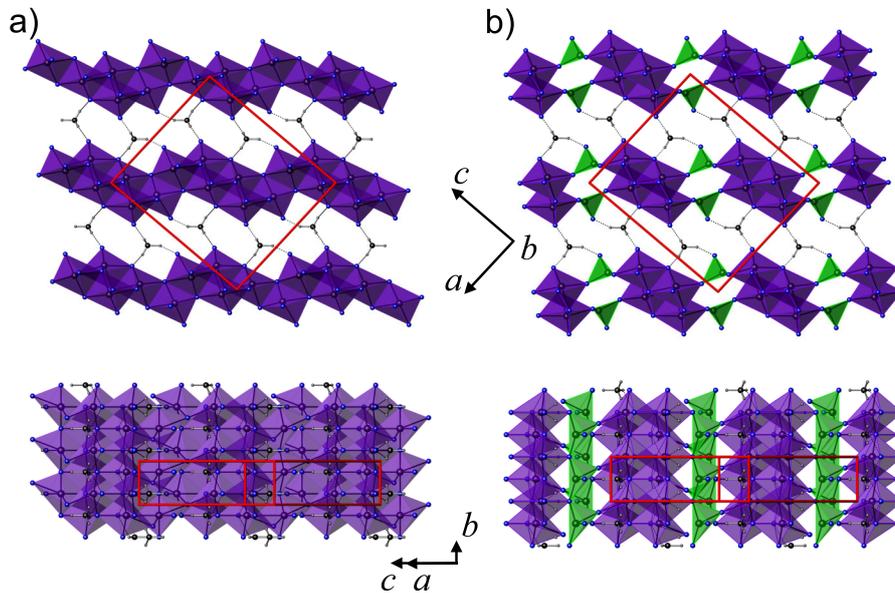
<sup>2</sup> In der englischen Literatur *direct methods* genannt.



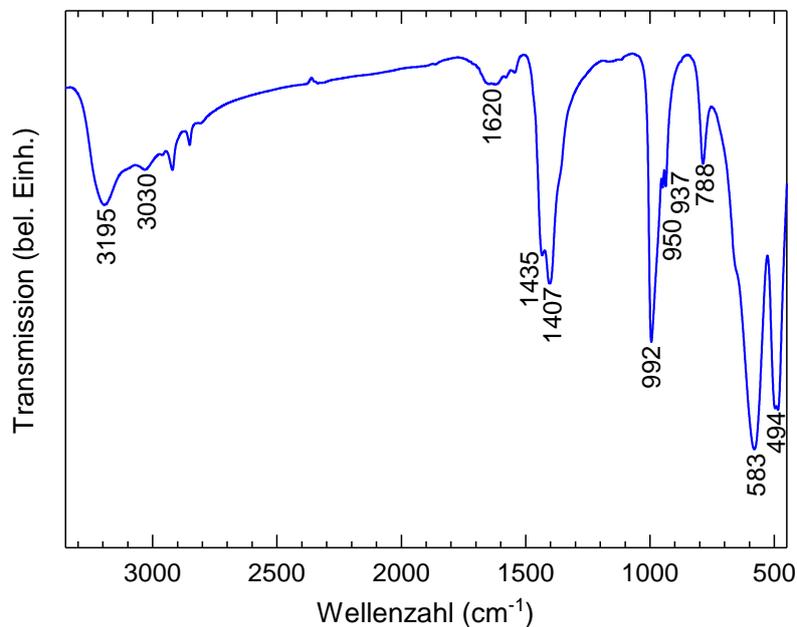
**Abbildung 5.12:** Diffraktogramme von  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$  aus in (a) Röntgen- und in (b) Neutronenbeugungsmessungen. Zusätzlich gezeigt sind jeweils angepasste Beugungs-, Hintergrund- und deren Differenzintensitäten sowie Bragg-Positionen, resultierend aus LeBail-Fits auf Basis der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$ . Beide angepasst aus [362].

Die beschriebenen Strukturlösungsversuche sowie andere Kristallstrukturen, die auf  $\text{V}_3\text{O}_7$  aufbauen [49, 186, 290, 367], deuten stark auf eine Struktur mit  $(\text{V}_3\text{O}_7)_\infty^-$ -Schichten hin. Dazu zeigt Abbildung 5.13 zwei mögliche geschichtete Kristallstrukturen für  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$ . Während diejenige in Abbildung 5.13 a) mit ausschließlich oktaedrischer Koordination der V-Ionen an die Struktur von [290] angelehnt ist, treten im Modell (b) auch tetraedrisch

koordinierte V-Ionen auf. Die  $\text{NH}_4^+$ -Gruppen sind jeweils in den Zwischenschichträumen vorzufinden.



**Abbildung 5.13:** Mögliche in  $(\bar{1}01)$ -Richtung geschichtete Strukturmodelle für  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$ : (a) Ausschließlich oktaedrische Koordination der V-Ionen, veranschaulicht mit lila Seitenflächen; angelehnt an [290]. (b) Sowohl oktaedrische (lila) als auch tetraedrische (grün) Koordination der V-Ionen. Beide aus [362].

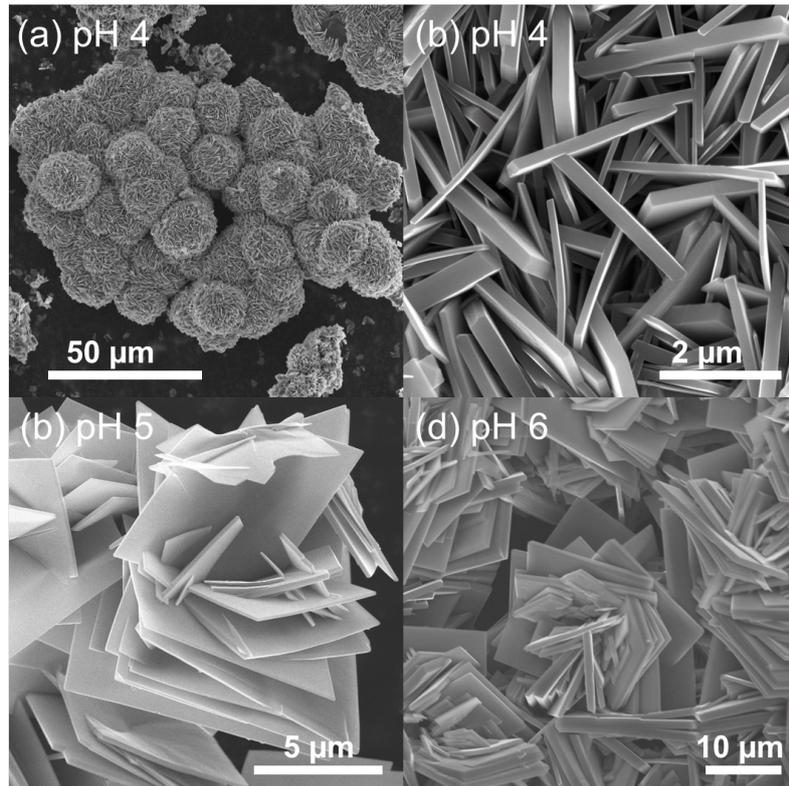


**Abbildung 5.14:** FTIR-Spektrum des  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$ -Materials, das bei pH 5 und  $200^\circ\text{C}$  synthetisiert wurde, im Wellenzahlbereich zwischen  $450$  und  $3350\text{ cm}^{-1}$  mit gekennzeichneten Absorptionsbanden in Bezug zum Text. Angepasst aus [362].

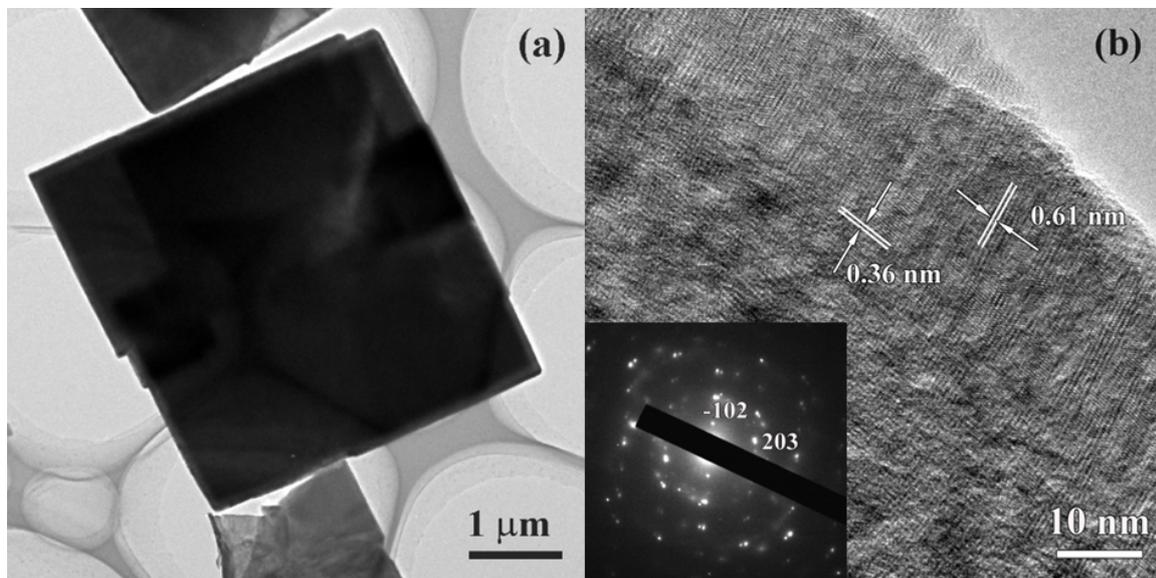
Zur Aufklärung der Koordination der V-Ionen wurde FTIR-Spektroskopie am  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$ -Material gemessen. Das resultierende Spektrum ist in Abbildung 5.14 zu sehen und zeigt bei  $400 - 1000 \text{ cm}^{-1}$  Absorptionsbanden, die Streckschwingungen von Vanadium-Sauerstoff-Bindungen zugewiesen werden können [364]. Die Absorptionspeaks bei  $992$ ,  $950$  und  $937 \text{ cm}^{-1}$  werden symmetrischen  $\text{V}=\text{O}$ -Streckschwingungen zugeordnet, wobei die beobachtete Aufteilung der  $\text{V}=\text{O}$ -Mode aus unterschiedlichen Bindungslängen dieses Typs resultiert [364]. Dies ist durch das Vorhandensein von sowohl  $\text{VO}_6$ -Oktaedern als auch  $\text{VO}_4$ -Tetraedern erklärbar [49, 186], was das Strukturmodell in Abbildung 5.13 a) ausschließen würde. Die Absorptionspeaks unterhalb von  $800 \text{ cm}^{-1}$  werden von  $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ -Moden verursacht. Zusätzlich treten Absorptionen bei  $3195$  und  $3030 \text{ cm}^{-1}$  auf, die asymmetrische bzw. symmetrische Streckschwingungen von  $\text{N}-\text{H}$ -Bindungen in  $\text{NH}_4^+$  symbolisieren [199]. Die Aufteilung der Biegeschwingungs-Mode von  $\text{NH}_4^+$  zu  $1435$  und  $1407 \text{ cm}^{-1}$  wird durch die Wechselwirkung mit Kalium im Einbettungsmittel  $\text{KBr}$  erklärt [222]. Schließlich wird das Auftreten von Kristallwasser anhand des breiten Absorptionspeaks um  $1620 \text{ cm}^{-1}$  angezeigt.

Die Morphologie der synthetisierten  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$ -Materialien ist durch agglomerierte vier-eckige Plättchen gekennzeichnet, wie anhand von REM-Aufnahmen in Abbildung 5.15 ersichtlich ist. Der pH-Wert der Reaktionslösung beeinflusst die Partikelmorphologie hauptsächlich in Form deren Größe und Agglomerationsgrad. Bei pH 4 entstehen kugelförmige Agglomerate (s. Abb. 5.15 a)) aus ineinander verwobenen rechteckigen Plättchen mit einer Breite bis zu  $2 \mu\text{m}$  und Dicke von  $50 - 200 \text{ nm}$  (s. Abb. 5.15 b)). Die kugelförmigen Agglomerate sind selbst zu übergeordneten Strukturen verbunden. Bei Erhöhung des pH-Werts auf pH 5 (s. Abb. 5.15 c)) bzw. pH 6 (s. Abb. 5.15 d)) bilden sich zunehmend größere quadratische Plättchen, die zu offeneren blütenähnlichen Gebilden agglomerieren. Die Abmessungen der Einzelpartikel bei pH 6 betragen  $4 - 15 \mu\text{m} \times 250 - 950 \text{ nm}$ .

Weiterhin wurde das  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$ -Material, das bei pH 6 synthetisiert wurde, im TEM betrachtet. Die TEM-Aufnahme in Abbildung 5.16 a) bestätigt eine plättchenartige Morphologie der Einzelpartikel mit quadratischem Umriss. In der HRTEM-Aufnahme in Abbildung 5.16 b) dieses Mikrokristalls sind kristalline Schichten mit Abständen von  $0,36$  und  $0,61 \text{ nm}$  zu finden, welche mit den Positionen des  $(203)$ - bzw.  $(\bar{1}02)$ -Reflexes in den XRD-Daten übereinstimmen. Die SAED-Aufnahme im Inset zeigt diskrete Reflexe, die der  $[010]$ -Zonenachse zugeordnet werden können und die Kristallinität des  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$ -Partikels zusätzlich bestätigen.

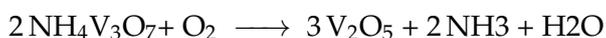


**Abbildung 5.15:** REM-Aufnahmen verschiedener  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$ -Materialien, die ausgehend von pH 4–6 bei  $180^\circ\text{C}$  synthetisiert wurden. Angepasst aus [362].



**Abbildung 5.16:** TEM-Aufnahmen des  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$ -Materials, das ausgehend von pH 6 bei  $180^\circ\text{C}$  synthetisiert wurde, in (a) und in (b) hochauflösend mit SAED-Muster im Inset. Aus [362].

Die Summenformel bzw. Stöchiometrie des Materials wurde durch verschiedene Methoden untersucht und in Übereinstimmung dieser als  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$  identifiziert. Bei TGA-Messungen in Luft, die in [365] veröffentlicht sind, wurde ein Gesamtmassenverlust von 5,5 wt% beobachtet, der gut mit der theoretischen Erwartung der folgenden Zersetzungsreaktion übereinstimmt:



Die thermische Stabilität von  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$  wurde ebenfalls anhand von *in situ* XRD-Messungen untersucht, die die Zersetzung zu  $\text{V}_2\text{O}_5$  an Luft bestätigen [365].

Die schwarze Farbe des Pulvermaterials deutet bereits darauf hin, dass überwiegend  $\text{V}^{4+}$ -Ionen im Material vorhanden sind. Die Anteile von  $\text{V}^{4+}$  und  $\text{V}^{5+}$  wurden durch Titration mit  $\text{KMnO}_4$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  zu 36,2(2) bzw. 18,2(2) wt% bestimmt. Dies passt zum erwarteten 2:1 Verhältnis von  $\text{V}^{4+}:\text{V}^{5+}$  in  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$ . Auch der mit einem Analysator der Firma ELTRA (Typ ONH 2000) ermittelte N-Gehalt von 4,5(3) wt% lässt sich mit der theoretischen Erwartung von 4,9 wt% vereinbaren. Weiterhin wurde die Dichte zu 3,17(2)  $\text{g cm}^{-3}$  bestimmt, was nahe am berechneten Wert von 3,23  $\text{g cm}^{-3}$  auf Grundlage des Einheitszellenvolumens von 582  $\text{Å}^3$  und 4 f.u. pro Einheitszelle liegt. Zusammenfassend ist  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$ , insbesondere im Vergleich mit anderen  $(\text{NH}_4)_x\text{V}_y\text{O}_z$ -Konfigurationen, in Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten die wahrscheinlichste Summenformel.

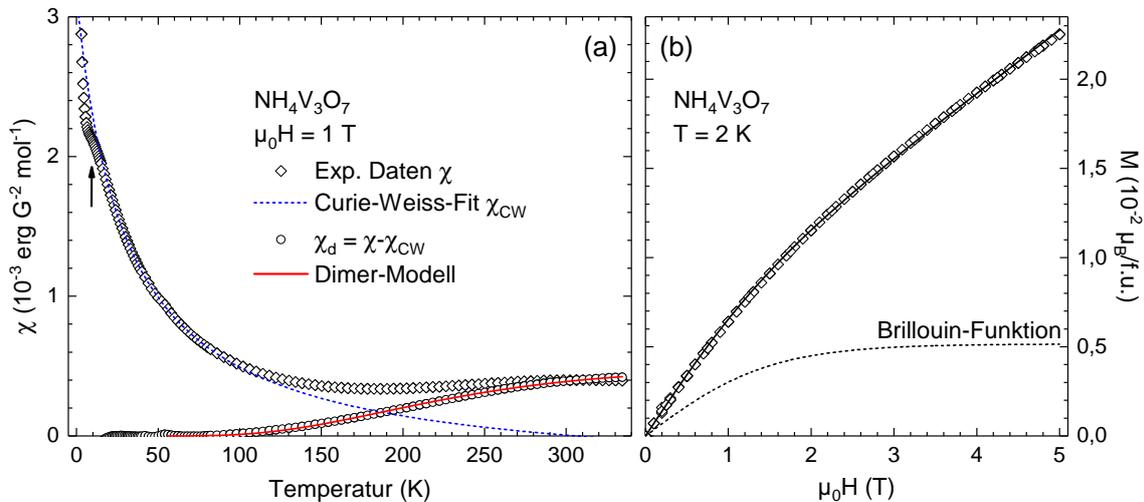
Der Bildungsmechanismus von  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$  und der Einfluss der Citronensäure auf diesen sind noch unbekannt. Generell enthält Citronensäure drei Carboxylgruppen ( $-\text{COOH}$ ) und kann folglich Chelatkomplexe mit Metallionen über  $-\text{O}-\text{M}-\text{O}-$ -Bindungen bilden [316]. Auf die gleiche Art und Weise könnten die Citrationen an die Oberfläche von  $\text{V}-\text{O}$ -Polyedern binden und damit den Wachstumsprozess hin zur plättchenartigen Morphologie beeinflussen. Folgende Reaktionsschritte werden für die Bildung von  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$  vorgeschlagen:

- (1)  $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HVO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$
- (2)  $\text{HVO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{VO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- (3)  $2 \text{VO}_3^- + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{V}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$
- (4)  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + 3 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{3-} + 3 \text{H}_3\text{O}^+$
- (5)  $\text{V}_2\text{O}_5 + 2 (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{3-} + 2 \text{H}^+ \longrightarrow [\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{4-} + \text{H}_2\text{O}$
- (6)  $4 \text{NH}_4\text{OH} + [\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{4-} + 4 \text{H}^+ \longrightarrow (\text{NH}_4)_4[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] + 4 \text{H}_2\text{O}$
- (7)  $3 (\text{NH}_4)_4[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] + 26 \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7 + 36 \text{CO}_2 + 10 \text{NH}_3 + 20 \text{H}_2\text{O}$

Die Hydrolysereaktionen (1–3) gleichen denjenigen bei der Bildung von  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  (vgl. Kap. 5.1.1). Die zugegebene Citronensäure dissoziiert in Wasser (4), was zur vermehrten Bildung von  $\text{V}_2\text{O}_5$  nach Reaktionsgleichgewicht (3) führt. Anschließend wirken die

Citrationen sowohl als Reduktionsmittel als auch als Liganden in verschiedenen Chelatkomplexen (5–6), die als Zwischenprodukte zur Bildung von  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$  führen (7). Das Kristallwachstum der  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$ -Partikel läuft über einen sog. Ostwald-Reifungsprozess ab [211].

Die magnetischen Eigenschaften des  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$ -Materials, das ausgehend von pH 4 bei  $180^\circ\text{C}$  synthetisiert wurde, wurden durch temperatur- ( $\mu_0 H = 1\text{ T}$ ,  $T = 2 - 335\text{ K}$ ) und feldabhängige Magnetisierungsmessungen ( $\mu_0 H = 0 - 5\text{ T}$ ,  $T = 2\text{ K}$ ) untersucht. Die magnetischen Eigenschaften werden durch die  $\text{V}^{4+}$ -Ionen mit Spin  $S = 1/2$  bestimmt, da die  $\text{V}^{5+}$ -Ionen mit (Ar)-Elektronenkonfiguration von  $S = 0$  unmagnetisch sind. Die statische magnetische Suszeptibilität  $\chi$  ist in Abbildung 5.17 a) in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen und zeigt ausgehend von einem Minimum bei  $186\text{ K}$  sowohl mit zunehmender als auch mit abnehmender Temperatur einen leichten bzw. deutlichen Anstieg. Bei  $9\text{ K}$  wird eine Anomalie beobachtet, die auf das Einsetzen von antiferromagnetischer Ordnung hindeutet. Es sind jedoch keine Anzeichen der Phasenübergänge möglicher Fremdphasen, wie  $\text{VO}_2$  [360] oder  $\text{V}_3\text{O}_7$  [366], erkennbar. Im Temperaturbereich von  $\sim 20 - 90\text{ K}$  verhält sich die Suszeptibilität Curie-Weiss-artig und kann nach Gleichung 1.5, erweitert mit einem temperaturunabhängigen Beitrag  $\chi_0$ , angepasst werden. Dabei ergibt sich un-



**Abbildung 5.17:** (a) Molare statische magnetische Suszeptibilität von  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$  (pH 4,  $180^\circ\text{C}$ ) in Abhängigkeit der Temperatur, aufgenommen bei  $\mu_0 H = 1\text{ T}$ ; der Pfeil markiert eine Anomalie bei  $T = 9\text{ K}$ ; die experimentellen Daten (Rauten) wurden in Kombination des um  $\chi_0$  erweiterten Curie-Weiss-Gesetzes (Gl. 1.5) und des freien Dimer-Modells (Gl. 1.6) angepasst, wobei die resultierenden Verläufe getrennt als gestrichelte blaue (Curie-Weiss) bzw. durchgezogene rote Linie (Dimer) eingezeichnet sind. (b) Magnetisierung von  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$  in Abhängigkeit des externen Magnetfeldes, aufgenommen bei  $T = 2\text{ K}$ ; die experimentellen Daten (Rauten) wurden mit der um  $\chi_{\text{lin}}$  erweiterten Brillouin-Funktion (Gl. 1.3) angepasst, wobei der Beitrag der Brillouin-Funktion separat als gestrichelte Linie eingezeichnet ist. Beide angepasst aus [362].

ter Annahme eines  $g$ -Faktors von 1,96 [284] und  $S = 1/2$  die Anzahl von 0,92(5) /f.u.  $V^{4+}$ -Ionen, die Curie-Weiss-Verhalten zeigen. Außerdem werden die Weiss-Temperatur zu  $\Theta \approx -30$  K und  $\chi_0 = 3 \cdot 10^{-4}$  erg G<sup>-2</sup> mol<sup>-1</sup> bestimmt.

Ein weiterer Beitrag zur magnetischen Suszeptibilität wird ersichtlich, wenn man den Curie-Weiss-Beitrag  $\chi_{CW}$  von den experimentellen Daten abzieht. Der daraus resultierende Beitrag nimmt ab  $\sim 100$  K mit steigenden Temperaturen zu und ist für den Anstieg der Gesamtsuszeptibilität oberhalb von 186 K verantwortlich. Dies spricht für eine Anregungslücke zwischen zwei Spinzuständen und kann mit dem Modell freier Dimere nach Gleichung 1.6 beschrieben werden. Eine Anpassung der Daten  $\chi_D = \chi - \chi_{CW}$  mittels des Dimer-Modells ergibt, dass 1,1(1)  $V^{4+}$  /f.u. mit  $S = 1/2$  antiferromagnetisch über die Intradimer-Austauschkonstante  $\mathcal{J}_D = 730(20)$  K zu Dimeren gekoppelt sind. Diese befinden sich bei tiefen Temperaturen im Singulett-Zustand, sodass  $\chi_D$  unterhalb von  $\sim 100$  K vernachlässigbar ist, womit die Anpassung der Daten in diesem Temperaturbereich durch lediglich den Curie-Weiss-Beitrag  $\chi_{CW}$  gerechtfertigt ist.

Neben der antiferromagnetischen Kopplung zu Dimeren deutet die Anomalie bei 9 K sowie die Weiss-Temperatur von  $\Theta \approx -30$  K auf antiferromagnetische Wechselwirkungen der  $V^{4+}$ -Ionen hin, die bei  $\sim 20 - 90$  K das Curie-Weiss-Verhalten bestimmen. Dies kann durch die Magnetisierungsdaten in Abbildung 5.17b) bestätigt werden. Diese können gut mit der Brillouin-Funktion  $B_{1/2}$  nach Gleichung 1.3 für  $S = 1/2$ , erweitert mit einem linear-feldabhängigen Term  $\chi_{lin}$  beschrieben werden. Die Anpassung ergibt  $\chi_{lin} = 1,9 \cdot 10^{-3}$  erg G<sup>-2</sup> mol<sup>-1</sup> und die Anzahl von  $5 \cdot 10^{-3}$  /f.u. nicht-wechselwirkender Momente mit  $S = 1/2$ . Diese ist erheblich kleiner als die 0,92(5)  $V^{4+}$  /f.u., die zum Curie-Weiss-Verhalten beitragen. Die Differenz lässt sich als bei 2 K antiferromagnetisch gekoppelte Momente interpretieren, deren Suszeptibilität zu  $\chi_{lin}$  beiträgt.

Zusammenfassend zeigt die Analyse der Magnetisierungsmessungen, dass insgesamt zwei  $V^{4+}$ -Ionen mit  $S = 1/2$  pro f.u. vorliegen, wie es in  $NH_4V_3O_7$  erwartet wird. Knapp die Hälfte (46%) davon wechselwirkt nur schwach antiferromagnetisch und bestimmt das bei  $\sim 20 - 90$  K dominierende Curie-Weiss-Verhalten. Die andere Hälfte (54%) ist stark antiferromagnetisch zu Dimeren mit  $\mathcal{J}_D = 730(20)$  K gekoppelt. Die Schlüsse hinsichtlich der magnetischen Wechselwirkungen können genutzt werden, um zu beurteilen, wie realistisch die beiden entworfenen Kristallstrukturmodelle in Abbildung 5.13 sind. In diesem Zusammenhang weisen die FTIR-Daten (Abb. 5.14) auf sowohl oktaedrische als auch tetraedrische Koordination der V-Ionen hin, was für das Modell (b) in Abbildung 5.13 spricht. In der Kristallstruktur rein oktaedrischer V-Koordination (a), wie auch in [290] vorgeschlagen ist, sind jeweils sechs  $VO_6$ -Oktaeder über geteilte Kanten aneinanderhängend, aufgeteilt in zwei linear angeordnete Dreiergruppen (s. Abb. 5.13 a)). In [290] wird vermutet, dass jeweils das dritte Zentrum der Dreiergruppen mit einem  $V^{5+}$ -Ion besetzt ist und somit alle  $V^{4+}$  identische direkte Nachbarn wären. Folglich müssten bei Vorhanden-

sein einer starken antiferromagnetischen Wechselwirkung alle  $\text{V}^{4+}$  mit  $S = 1/2$  zu Dimeren koppeln. Die Beobachtung eines deutlichen Curie-Weiss-Beitrags zur Suszeptibilität schließt dieses Szenario und dementsprechend das Strukturmodell (a) aus. Dahingegen könnten zwei mögliche  $\text{V}^{4+}$ -Koordinationen besser mit den beiden beobachteten unterschiedlich starken antiferromagnetischen Wechselwirkungen in Einklang gebracht werden. So könnten die Momente mit  $S = 1/2$  an tetraedrisch koordinierten  $\text{V}^{4+}$ -Positionen nur schwach antiferromagnetisch miteinander wechselwirken. Die verbleibenden oktaedrisch koordinierten V-Gitterpositionen wären zu gleichen Teilen mit  $\text{V}^{4+}$  und  $\text{V}^{5+}$  besetzt. Diese  $\text{VO}_6$ -Oktaeder sind teilweise über Eckpunkte miteinander verbunden, wobei die zugehörige  $-\text{V}-\text{O}-\text{V}-$ -Bindung einen Winkel von annähernd  $180^\circ$  aufweist. Diese könnte für die starke Intradimer-Austauschwechselwirkung verantwortlich sein. Demnach könnte das Strukturmodell in Abbildung 5.13 b) im Gegensatz zu demjenigen in (a) realisiert sein.

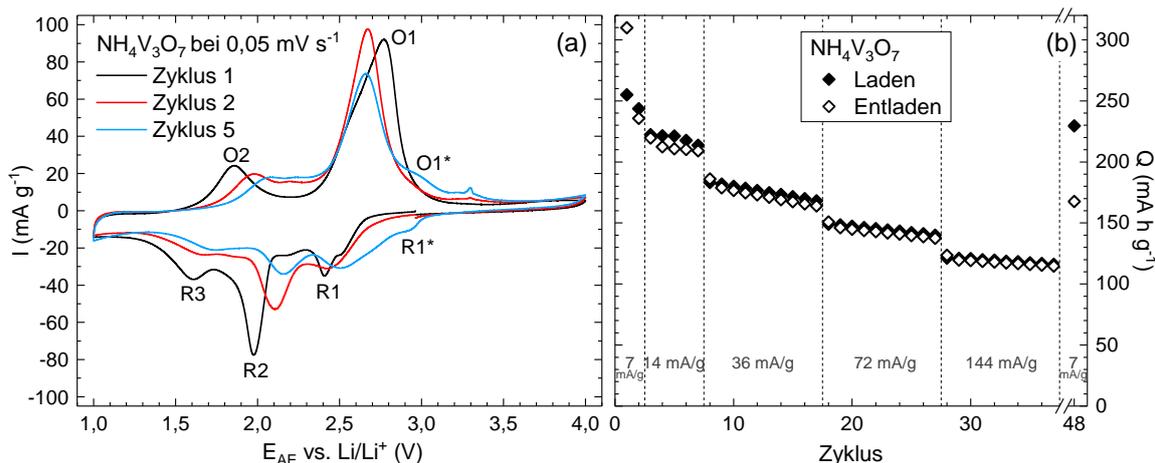
### 5.2.2 Elektrochemische Untersuchungen

Aufgrund der geschichteten Kristallstruktur von  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$  wird erwartet, dass es sich ähnlich wie  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  zur elektrochemischen Energiespeicherung mittels  $\text{Li}^+$ -Interkalation eignet. Demnach wurden Untersuchungen am  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$ -Material, das ausgehend von pH 4 bei  $180^\circ\text{C}$  synthetisiert wurde, mittels zyklischer Voltammetrie und galvanostatischer Zyklisierung im Potentialbereich von 1,0 – 4,0 V gegen  $\text{Li}/\text{Li}^+$  durchgeführt. Die Elektroden wurden im Rührverfahren (vgl. Kap. 1.2.3) aus einer Mischung von Aktivmaterial, Leitruß und PVDF-Binder im Massenverhältnis 80:15:5 hergestellt.

Das CV, dargestellt in Abbildung 5.18 a), wurde bei  $0,05 \text{ mV s}^{-1}$  mit einem reduktiven Scan bei einer Klemmspannung von 2,96 V gestartet. Im ersten Zyklus sind drei deutliche Reduktionspeaks R1-R3 bei 2,41, 1,98 und 1,61 V sowie zwei Oxidationspeaks O1-O2 bei 1,86 und 2,76 V zu beobachten. Im weiteren Zyklusverlauf verschiebt sich der dominierende Oxidationspeak O1 zu leicht geringeren Potentialen und verliert nach einer Zunahme im zweiten Zyklus an Intensität. Alle anderen Redoxpeakintensitäten nehmen bereits ab Zyklus 2 ab, wobei die Peakpositionen zu höheren Potentialen wandern. Zusätzlich tauchen weitere Redoxmerkmale in Form der reduktiven R1\* sowie oxidativen Schulter O1\* und des sehr gering ausgeprägten Oxidationspeaks bei 3,3 V auf. Die beobachtete elektrochemische Aktivität kann, insbesondere im Vergleich mit  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  (Kap. 5.1.1), auf die Redoxpaare  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$  und  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$  und die damit verbundene Interkalation bzw. Deinterkalation von  $\text{Li}^+$ -Ionen zurückgeführt werden. Dabei werden niedrigere Redoxpeakpotentiale als im CV von  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  (Abb. 5.4) festgestellt, was die durchschnittlich geringere V-Valenz in  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$ , nämlich +4,33 anstatt +5, widerspiegelt. Außerdem zeigt sich anhand von stetig abnehmenden Peakintensitäten eine schlechtere Zyklusstabilität im Vergleich zu  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ .

Dies verdeutlicht sich bei GCPL-Messungen, die bei unterschiedlichen Ent-/Ladestromstärken von  $7 - 144 \text{ mA g}^{-1}$  durchgeführt wurden. Die dabei erreichten spezifischen Kapazitäten des  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$ -Materials sind in Abbildung 5.18 b) aufgetragen. Im anfänglichen Entladezyklus bei  $7 \text{ mA g}^{-1}$  wird eine Kapazität von  $310 \text{ mA h g}^{-1}$  erreicht, was der Interkalation von  $3,3 \text{ Li}^+ / \text{f.u.}$  und somit einer minimalen V-Durchschnittsvalenz von  $+3,24$  entspricht. Der darauffolgende Ladevorgang zeigt mit  $255 \text{ mA h g}^{-1}$  einen deutlichen Kapazitätsverlust. Im weiteren Zyklenverlauf nehmen die spezifischen Kapazitäten kontinuierlich ab, wobei die Erhöhung des Ent-/Ladestroms jeweils zu einem moderaten Abfall von ca.  $20 \text{ mA h g}^{-1}$  führt. Im letzten Zyklus der jeweiligen Zyklierrate werden Entladekapazitäten von 209, 164, 137 und  $115 \text{ mA h g}^{-1}$  bei 14, 36, 72 bzw.  $144 \text{ mA g}^{-1}$  erreicht. Der Kapazitätserhalt nach der Rückkehr zu  $7 \text{ mA g}^{-1}$  mit einer Entladekapazität von  $168 \text{ mA h g}^{-1}$  im 48. Zyklus beträgt 71% von derjenigen im zweiten Zyklus.

Insgesamt zeigen die elektrochemischen Untersuchungen, dass die Ein- und Auslagerung von  $\text{Li}^+$ -Ionen in der  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$ -Struktur möglich ist. Kontinuierliche Verluste während der elektrochemischen Zyklierung sowohl im CV als auch während der GCPL (Abb. 5.18) weisen jedoch darauf hin, dass die zugrunde liegenden Prozesse nicht vollständig reversibel sind. Diesbezüglich wird vermutet, dass die  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$ -Struktur eine geringere Stabilität in Bezug auf die Aufnahme von Fremdionen wie  $\text{Li}^+$  als ähnliche Materialien, wie z. B.  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ , aufweist. Dies könnte in Zusammenhang mit der Reduktion zu  $\text{V}^{3+}$  stehen, da eine zu starke Lithiierung auch bei  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  zu einer schlechteren Zyklenstabilität führt (vgl. Kap. 5.1.2). Auch die Untersuchungen an weiteren  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$ -Materialien, die unter anderen Synthesebedingungen hergestellt wurden, zeigen, dass große anfängliche Ent-/Ladekapazitäten zu einer schlechteren Zyklenstabilität und somit letztlich vergleichbaren spezifischen Kapazitäten wie die hier gezeigten führen [82].



**Abbildung 5.18:** Elektrochemische Eigenschaften von  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$ : (a) Zyklovoltammogramm bei  $0,05 \text{ mV s}^{-1}$ ; (b) Spezifische Kapazitäten im Zyklenverlauf bei einer GCPL mit Zyklierraten von  $7 - 144 \text{ mA g}^{-1}$ . Beide angepasst aus [362].

## 5.3 Zusammenfassung und Diskussion

Im diesem Kapitel wurden die Ammoniumvanadate  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  und  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$  charakterisiert und auf ihre Eignung als Kathodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien untersucht. Die Materialien wurden mittels Hydrothermalsynthese hergestellt, wobei der Austausch des Säuerungsmittels von Essigsäure bei  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  gegen Citronensäure zur Bildung eines bisher in der Literatur unbekanntes  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$ -Polymorphs führte. Weitere Syntheseparameter, insbesondere der pH-Wert der Reaktionslösung, haben einen deutlichen Einfluss auf die Größe und Morphologie der in beiden Fällen kristallinen, mikroskaligen Partikel.

Beim  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$ -Material stand zunächst die Identifikation der Kristallstruktur und Summenformel im Vordergrund. Die Summenformel wurde anhand der Kombination von TGA, Titration, N-Analyse und Pyknometrie zu  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$  bestimmt. Trombe *et al.* berichten in [290] ebenfalls von der Herstellung von  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$ , das jedoch eine andere Kristallstruktur wie der hier vorgestellte Polymorph aufweist. Die Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten des hier untersuchten  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$ -Materials können in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  indiziert werden, wobei eine geschichtete Kristallstruktur mit  $(\text{V}_3\text{O}_7)_\infty^-$ -Schichten wahrscheinlich ist. FTIR-Spektroskopie und Magnetisierungsmessungen deuten auf das Vorhandensein von sowohl tetraedrischer als auch oktaedrischer Koordination der V-Ionen hin. Letztere zeigen weiterhin, dass zwei  $\text{V}^{4+}$ /f.u. vorliegen, von denen etwa die Hälfte antiferromagnetisch mit  $\mathcal{T}_D = 720 \text{ K}$  zu Dimeren gekoppelt ist. Ähnliche antiferromagnetische Wechselwirkungen, inklusive dem Auftreten von Dimeren, wurden ebenso in  $\text{VO}_x$ -Nanotubes beobachtet [296].

Die elektrochemische Charakterisierung des  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$ -Materials zeigt das Potential der Interkalation von bis zu  $3,3 \text{ Li}^+$ /f.u. bei galvanostatischer Zyklisierung mit  $7 \text{ mA g}^{-1}$ . Die Zyklenstabilität ist jedoch gering, was durch strukturelle Veränderungen, möglicherweise durch die Beteiligung des  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ -Redoxpaares erklärt werden kann. Bessere elektrochemische Eigenschaften zeigt  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ , das über 100 Zyklen bei  $90 \text{ mA g}^{-1}$  einen Erhalt von 90% der maximalen Entladekapazität von  $201 \text{ mA h g}^{-1}$ ,  $2,2 \text{ Li}^+$ /f.u. entsprechend, aufweist. Die erweiterte Analyse der CV-Messungen anhand der Randles-Sevcik-Beziehung zeigt, dass der elektrochemische  $\text{Li}^+$ -Ein- und -Auslagerungsprozess in jeweils diffusionskontrollierten Schritten abläuft. Der Diffusionskoeffizient des ersten Lithiierungsschrittes wurde zu  $\sim 5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  abgeschätzt. XRD-Untersuchungen an zyklisierten Proben *ex situ* bestätigen die Reversibilität der zugrunde liegenden Prozesse, die ohne Strukturmodell-Rechnungen allerdings nicht näher identifiziert werden können. Der Ansatz, die Morphologie der Mikrokristalle durch Variation der Syntheseparameter hinsichtlich ihrer Lithiumspeicherfähigkeit zu optimieren, brachte keine Verbesserungen. Dabei erreichen sowohl  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ - als auch  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$ -Materialien mit den kleinsten Partikelgrößen die höchsten anfänglichen spezifischen Kapazitäten, die der Einlagerung von mehr als

$3 \text{Li}^+$  /f.u. entsprechen, was allerdings in schlechten Zyklenstabilitäten resultiert. Als mögliche Ursachen hierfür werden zum einen irreversible Strukturveränderungen durch einen zu hohen Lithiierungsgrad vermutet, zum anderen könnte die Beteiligung des  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ -Redoxpaares und somit das Auftreten von  $\text{V}^{3+}$  zu schlechteren elektrochemischen Eigenschaften führen. Für  $\text{V}^{3+}$  sind Jahn-Teller-ähnliche Gitterverzerrungen bekannt [274], die ähnlich wie  $\text{Mn}^{3+}$  im  $\text{LiMnPO}_4/\text{MnPO}_4$ -System zur kinetischen Hemmung der  $\text{Li}^+$ -Diffusion führen könnten [71, 353].

Insgesamt kann festgehalten werden, dass das untersuchte  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  durch seine hohe Lithiumspeicherfähigkeit von dauerhaft über  $2 \text{Li}^+$  /f.u. zusammen mit einer guten Zyklenstabilität ein potentielles Kathodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien darstellt. Die spezifischen Kapazitäten der in Abschnitt 5.1.1 ausführlich untersuchten riemenförmigen  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ -Mikrokristalle um  $200 \text{ mA h g}^{-1}$  bei  $90 \text{ mA g}^{-1}$  können mit vergleichbaren  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ -Materialien in der Literatur mithalten [43, 308, 310]. In anderen veröffentlichten Untersuchungen wurde ebenfalls die Variation des pH-Wertes der Reaktionslösung genutzt, um den Einfluss der Partikelmorphologie auf die elektrochemischen Eigenschaften zu untersuchen [53, 298]. Dabei stellten sich nanoskalige streifenförmige  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ -Partikel, die im Rahmen der vorliegenden Arbeiten nicht realisiert wurden, als beste Modifikation heraus. Diese erreichen beispielsweise in [42] nach 100 Zyklen bei  $150 \text{ mA g}^{-1}$  noch eine Entladekapazität von  $234 \text{ mA h g}^{-1}$ , was einem Kapazitätserhalt von 98% entspricht.

## Gesamtzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden potentielle Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien mittels physikalischer und elektrochemischer Methoden untersucht. Die Untersuchungen haben sich insbesondere mit der Fragestellung beschäftigt, inwiefern die elektrochemischen Eigenschaften von Konversions- und Legierungsmaterialien durch die Herstellung Kohlenstoff-basierter Komposite verbessert werden können. Eine weitere Zielsetzung dieser Arbeit bestand im Aufbau und der Anwendung eines Mikro-Hall-Magnetometers zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften einzelner mikro- bis nanoskaliger Partikel.

Als elektrochemische Charakterisierungsmethoden kamen die zyklische Voltammetrie und die galvanostatische Zyklisierung in Zwei-Elektroden-Zellen gegen eine metallische Lithium-Elektrode, d. h. dem Redoxpaar  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , zum Einsatz. Die Struktur und Morphologie der pulverförmigen Materialien wurden anhand von Röntgendiffraktometrie bzw. Elektronenmikroskopie untersucht. Magnetisierungsmessungen gaben Aufschluss über materialcharakteristische magnetische Ordnungsphänomene oder die Valenz der enthaltenen Übergangsmetallionen. Mit der Hilfe von Kooperationspartnern konnte zudem auf thermische Analysen, Spezifische-Oberflächen-Bestimmung, Infrarot- und Raman-Spektroskopie sowie Neutronenbeugung zurückgegriffen werden.

Für den Aufbau des Mikro-Hall-Magnetometers wurde ein Hall-Sensor der Firma Attocube eingesetzt, der auf dem 2DEG einer  $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Heterostruktur mit einer sensitiven Fläche von  $400 \times 400 \text{ nm}^2$  basiert. Charakterisierungsmessungen des Hall-Sensors bei Temperaturen bis minimal 1,5 K zeigen Shubnikov-de-Haas-Oszillationen bzw. Anzeichen des Quanten-Hall-Effekts, wie sie für ein 2DEG zu erwarten sind. Die Quanteneffekte schränken den Bereich eines linearen Zusammenhangs zwischen dem Messsignal, d. h. der Hall-Spannung, und dem Magnetfeld auf ca. 0,4 T ein. Deshalb wird der Hall-Sensor in paralleler Ausrichtung der 2DEG-Ebene zum externen Magnetfeld verwendet, womit das Signal makroskopischer Proben eindeutig von dessen linearem Hintergrundsignal unterschieden werden kann. Die Messung an einer einzelnen mit Nanopartikeln der Heusler-Legierung  $\text{Co}_2\text{FeGa}$  gefüllten CNT zeigten kein detektierbares Signal. Dies ist durch einen sehr geringen Füllgrad der CNT mit  $\text{Co}_2\text{FeGa}$  zu erklären, für welchen die Sensitivität des eingesetzten Hall-Sensors grundlegend nicht ausreicht. Das Signal einer über einen größeren Bereich vollständig gefüllten CNT, wie sie in einer früheren Arbeit untersucht wurde [172, 173], wäre hingegen gut detektierbar.

In den Untersuchungen der Elektrodenmaterialien erwiesen sich mehrwandige CNTs als geeignete Kohlenstoffmodifikation für Komposite mit Konversions- und Legierungsmaterialien, die vielversprechende elektrochemische Eigenschaften zeigen. Ein bedeutender Vorteil der CNT-basierten Kompositmaterialien ist es, dass mit ihnen mechanisch und elektrochemisch stabile Elektroden ohne den Zusatz von Leitruß präpariert werden können. Außerdem tragen die CNTs, analog zum Interkalationsmechanismus von graphitischem Kohlenstoff, mit spezifischen Kapazitäten von ca.  $300 \text{ mA h g}^{-1}$  bei GCPLs mit  $100 \text{ mA g}^{-1}$  zur reversiblen Lithiumspeicherung bei.

Unter den untersuchten Kompositen weisen die mit  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -gefüllten CNTs in  $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{CNT}$  insgesamt die besten elektrochemischen Eigenschaften auf. Neben mehrwandigen CNTs besteht  $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{CNT}$  mit einem Massenanteil von 29,5 wt% aus  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 15 nm, die größtenteils im Inneren der CNTs vorliegen. Die elektrochemischen Untersuchungen zeigen, dass die erwartete Konversionsreaktion von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  vollständig und reversibel umgesetzt werden kann. Der Beitrag von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  zu den spezifischen Kapazitäten des Komposits  $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{CNT}$  führt zu einer Steigerung um ca. 40% im Vergleich zu den Kapazitäten ungefüllter CNTs mit sehr ähnlicher Zyklenstabilität. Dies resultiert in einer maximalen Entladekapazität von  $463 \text{ mA h g}^{-1}$  bei  $100 \text{ mA g}^{-1}$ , was für den  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Anteil einen spezifischen Beitrag von  $820 \text{ mA h g}^{-1}$  bedeutet. Dieser Wert übertrifft die theoretische Erwartung des reversiblen Konversionsreaktionsschrittes von  $\text{MnO}$  zu  $\text{Mn}$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  von  $703 \text{ mA h g}^{-1}$ , was in Übereinstimmung mit der Beobachtung eines zusätzlichen Oxidationspeaks im CV auf die teilweise Rückbildung von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  hindeutet. Dies kann auf eine verbesserte Reaktionskinetik im Verbund mit dem leitfähigen CNT-Netzwerk zurückgeführt werden. Anhand von *ex situ* Magnetisierungsmessungen konnte der Konversionsmechanismus im ersten Zyklus von ferrimagnetisch ordnendem  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  über antiferromagnetisch ordnendes  $\text{MnO}$  zu amorphem Material nachvollzogen werden. Zusammenfassend kann die reversible Konversionsreaktion in  $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{CNT}$  für mehr als 50 Zyklen vollständig umgesetzt werden, wodurch das große Potential von gefüllten CNT-Kompositen als Anodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien eindeutig aufgezeigt wird.

Mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CNT}$  und  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CNT}$  wurden zwei weitere CNT-Komposite mit oxidischen Konversionsmaterialien untersucht. Beide Materialien zeigen im Vergleich mit  $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{CNT}$  eine schlechtere Zyklenstabilität, was auf einen hohen Anteil nicht-nanoskaliger Partikel außerhalb der CNTs zurückzuführen ist.  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CNT}$  enthält mehrere kristalline Eisenoxidphasen, die mittels XRD und Magnetisierungsmessungen zu  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sowie möglicherweise  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  identifiziert wurden. Unter Abschätzung eines Eisenoxidanteils von ca. 60 wt% wird im ersten Zyklus mit einer Entladekapazität von  $624 \text{ mA h g}^{-1}$  bei  $100 \text{ mA g}^{-1}$  die Konversion zu  $\text{Fe}$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  wie auch zurück annähernd reversibel umgesetzt. Davon bleiben im 50. Zyklus jedoch nur 26% erhalten. Im Komposit  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CNT}$  führt die Einbindung von  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Nanopartikeln mit einem Massenanteil

---

teil von 11 wt% zu einer deutlichen Verbesserung der Zyklenstabilität von deren Beitrag zu den Kompositkapazitäten im Vergleich zu unmodifizierten  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Nanopartikeln. Der  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Beitrag in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{CNT}$  entspricht mit  $670 \text{ mA h g}^{-1}$  im ersten Entladezyklus 73% der theoretischen Erwartung, wovon nach 20 Zyklen mit  $475 \text{ mA h g}^{-1}$  noch 71% erreicht werden.

Die Füllung von CNTs mit den legierungsbildenden Elementen Germanium bzw. Zinn wurde anhand der Komposite  $\text{Ge}@\text{CNT}$ ,  $\text{Sn}@\text{CNT}$  und  $\text{CoSn}@\text{CNT}$  untersucht. Die CVs aller drei Materialien zeigen elektrochemische Aktivität, die den mehrstufigen Legierungsbildungs- und auflösungsprozessen zugeordnet werden können. Das  $\text{Ge}@\text{CNT}$ -Komposit weist mit einem Massenanteil von ca. 3 wt% an Ge-Nanopartikeln nur einen geringen Füllgrad auf, der jedoch zu den spezifisch größten Kapazitätsbeiträgen in allen untersuchten Kompositmaterialien führt. Diese übertreffen die bereits hohe theoretische Erwartung von  $1568 \text{ mA h g}^{-1}$ , basierend auf der Einlagerung von  $4,25 \text{ Li}^+/\text{f.u.}$  in der Legierung  $\text{Li}_{17}\text{Ge}_4$ . Für das Komposit  $\text{Ge}@\text{CNT}$  ergibt sich eine maximale Entladekapazität von  $343 \text{ mA h g}^{-1}$  bei  $100 \text{ mA g}^{-1}$ , wovon 89% im 50. Zyklus erhalten bleiben. Im Fall von  $\text{Sn}@\text{CNT}$  wird nach 50 Zyklen eine ähnliche Zyklenstabilität mit 87% der maximalen Entladekapazität von  $327 \text{ mA h g}^{-1}$  bei  $100 \text{ mA g}^{-1}$  beobachtet. In diesem Kompositmaterial liegen Nanopartikel der  $\beta$ -Sn-Phase mit einem Massenanteil von 20 wt% vor, für die sich eine maximale reversible Lithium-Ein- und -Auslagerung von  $2,6 \text{ Li}^+/\text{f.u.}$  ergibt, die hinter dem theoretischen Maximum von  $4,25 \text{ Li}^+/\text{f.u.}$  zurückbleibt. Das  $\text{CoSn}@\text{CNT}$ -Material zeigt mit einem ähnlichen Sn-Anteil von 17 wt% vergleichbare anfängliche Kapazitätswerte, die mit einer Zyklenstabilität von 61% bis Zyklus 50 allerdings schneller abnehmen. Dies wird vermutlich durch elektrochemisch inaktive Co-Bereiche verursacht, welche nicht wie angedacht eine zusätzliche Pufferfunktion für die Volumenänderungen während der Legierungsbildung und -auflösung übernehmen.

Weitere untersuchte Komposite basieren auf Kohlenstoffhohlkugeln, die zur Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften einerseits mit Zinn- bzw. Manganoxid funktionalisiert oder andererseits mit Stickstoff dotiert wurden. Das unmodifizierte Material HCS1 mit einem mittleren Durchmesser der HCS von 100 nm weist im Vergleich zum Material HCS2 mit 200 nm eine bessere reversible Lithiumspeicherfähigkeit auf. Dies äußert sich beispielsweise in den Entladekapazitäten nach 10 Zyklen bei  $100 \text{ mA g}^{-1}$ , die für HCS1  $286 \text{ mA h g}^{-1}$  und für HCS2  $189 \text{ mA h g}^{-1}$  betragen. Die N-Dotierung in HCS-N führt ausgehend von HCS1 zu einer weiteren Steigerung der spezifischen Kapazitäten bei höheren Zyklierraten, wie z. B.  $186 \text{ mA h g}^{-1}$  bei  $1000 \text{ mA g}^{-1}$ . Die funktionalisierten HCS in Form der Kompositmaterialien  $\text{HCS-SnO}_2$  und  $\text{HCS-MnO}_2$  zeigen im Vergleich zum Ausgangsmaterial HCS2 ebenfalls vielversprechende Kapazitätssteigerungen. Während das  $\text{HCS-SnO}_2$ -Komposit  $\text{SnO}_2$ -Nanopartikel mit einem Massenanteil von 37 wt% enthält, liegt der manganoxidische Anteil von 24 wt% in  $\text{HCS-MnO}_2$  nur teilweise als kristalline  $\text{MnO}_2$ -Phase vor. Der manganoxidische Anteil trägt in einer reversiblen Konversi-

onsreaktion mit stabilen spezifischen Kapazitäten um  $500 \text{ mA h g}^{-1}$  zur Kompositkapazität von  $257 \text{ mA h g}^{-1}$  bei  $100 \text{ mA g}^{-1}$  nach 45 Zyklen bei. Das Komposit HCS-SnO<sub>2</sub> weist die höchsten spezifischen Kapazitäten der untersuchten HCS-Materialien auf, so z. B. eine Entladekapazität von  $364 \text{ mA h g}^{-1}$  bei  $100 \text{ mA g}^{-1}$  im 45. Zyklus. Daran ist das enthaltene SnO<sub>2</sub> mit noch  $677 \text{ mA h g}^{-1}$  beteiligt, was ungefähr der theoretischen Erwartung der Legierungsbildung von Li<sub>17</sub>Sn<sub>4</sub> entspricht. Die Tatsache, dass die vorausgehende Konversionsreaktion auch im Verbund mit den HCS größtenteils irreversibel ist, hat negative Auswirkungen auf die Zyklenstabilität des Kompositmaterials HCS-SnO<sub>2</sub>, welches zwischen Zyklus 60 und 100 bei  $100 \text{ mA g}^{-1}$  einen Kapazitätsverlust von 12% im Vergleich zu 5% im Fall von HCS-MnO<sub>2</sub> aufweist. Insgesamt können die HCS als vielversprechende Grundlage für Komposite mit Konversions- und Legierungsmaterialien beurteilt werden.

Das Interkalationsmaterial TiO<sub>2</sub> und das Konversions-/Legierungsmaterial ZnO wurden in Kompositen mit amorphem Kohlenstoff untersucht, die beim Tempern entsprechender Alkoxide entstehen. Die repräsentativen Materialien mit jeweils den besten elektrochemischen Eigenschaften sind TiO<sub>2</sub>/C-600(A), in dem TiO<sub>2</sub> hauptsächlich als Anatas-Phase vorliegt, bzw. ZnO/C-400 mit kristallinen ZnO-Nanopartikeln. Für TiO<sub>2</sub>/C-600(A) ermöglicht der Kohlenstoffanteil von 26 wt% die Präparation stabiler Elektroden ohne Zusatz von Leitruß, die sich insbesondere durch geringe Kapazitätsverluste bei höheren Zyklieraten auszeichnen. Es ergeben sich spezifische Entladekapazitäten von  $294 \text{ mA h g}^{-1}$  nach 10 Zyklen bei  $100 \text{ mA g}^{-1}$  und im weiteren Verlauf  $186 \text{ mA h g}^{-1}$  bei  $1000 \text{ mA g}^{-1}$  im 31. Zyklus. Im Gegensatz zu TiO<sub>2</sub>/C-600(A) enthält das Komposit ZnO/C-400 einen Kohlenstoffanteil von lediglich 9 wt%, was nicht ausreicht, um die reversible Umsetzung weder der Konversionsreaktion noch der Legierungsbildung zyklensstabil zu ermöglichen.

Die Klasse der Ammoniumvanadate kommt aufgrund einer interkalationsfähigen schichtartigen Kristallstruktur als Kathodenmaterial in Frage. Bei der Hydrothermalsynthese von NH<sub>4</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>- und NH<sub>4</sub>V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Materialien kann die Morphologie bzw. der Agglomerationsgrad der resultierenden mikroskaligen Partikel vorrangig durch die Variation des pH-Wertes der Reaktionslösung beeinflusst werden. Der bisher in der Literatur unbekannt Polymorph der Verbindung NH<sub>4</sub>V<sub>3</sub>O<sub>7</sub> mit Raumgruppe *P*2<sub>1</sub> zeigt interessante magnetische Eigenschaften, die unter anderem durch freie Dimere aus antiferromagnetisch gekoppelten V<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ionen mit  $S = 1/2$  beschrieben werden können. Dabei ergibt sich eine Intradimer-Austauschkonstante von  $\mathcal{J}_D = 720 \text{ K}$ . In die NH<sub>4</sub>V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Struktur können elektrochemisch mehr als  $3 \text{ Li}^+/\text{f.u.}$  eingelagert werden, was im Vergleich zu NH<sub>4</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> aufgrund einer geringeren durchschnittlichen Valenz der V-Ionen mit niedrigeren Potentialen sowie einer größeren Irreversibilität verbunden ist. NH<sub>4</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> zeigt vielversprechende elektrochemische Eigenschaften, wie die reversible De-/Interkalation von mehr als  $2 \text{ Li}^+/\text{f.u.}$ , d. h.  $180 \text{ mA h g}^{-1}$ , über 100 Zyklen bei  $90 \text{ mA g}^{-1}$ , basierend auf der Aktivität des Redoxpaares V<sup>5+</sup>/V<sup>4+</sup>. Der schrittweise Interkalationsmechanismus wurde mittels Randles-Sevcik-Analysen der CVs und *ex situ* XRD-Messungen im Detail untersucht. Ers-

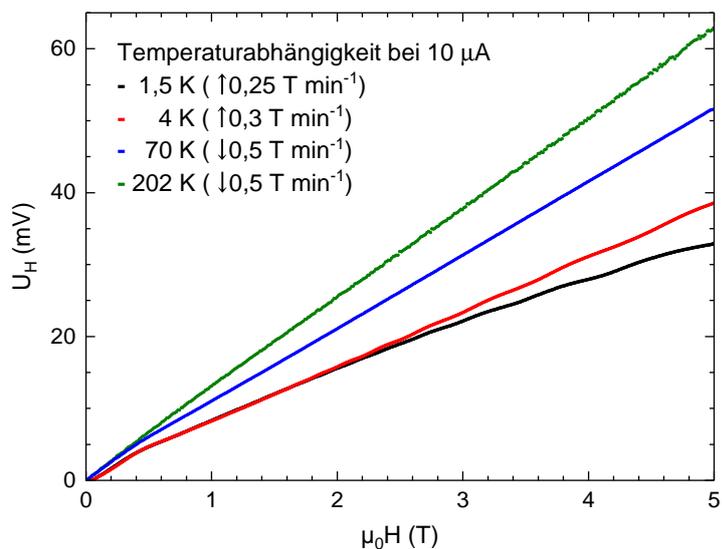
---

tere bestätigen diffusionskontrollierte Prozesse, wobei die Diffusionskonstante des ersten Lithiierungsschrittes zu  $\sim 5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  abgeschätzt wurde. Letztere weisen die Reversibilität der Interkalations- und Deinterkalationsprozesse nach, die im Zyklusverlauf vermutlich zur Amorphisierung des  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ -Aktivmaterials führen.

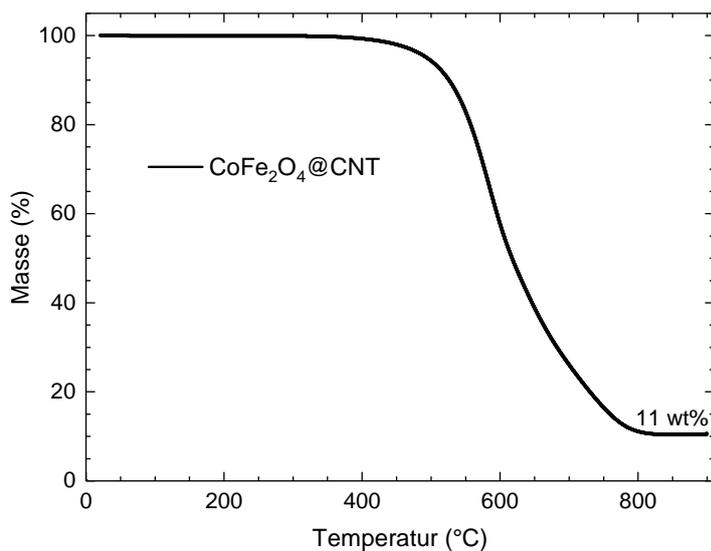
Insgesamt zeigen die Ergebnisse der vorgestellten Untersuchungen, dass die elektrochemischen Eigenschaften von Konversion- und Legierungsmaterialien durch Nanoskalierung in Kompositen mit Kohlenstoffmodifikationen signifikant verbessert werden können. Letztere gewährleisten bei geeignetem Materialdesign, dass auch bei strukturellen Veränderungen der Aktivmaterialien deren elektrisch leitfähige Anbindung in der Elektrode vorhanden bleibt und somit weniger elektrochemisch inaktive Bereiche entstehen. In diesem Zusammenhang können gefüllte CNT-Kompositmaterialien hervorgehoben werden. Die CNTs bieten als stabile und leitfähige Hüllen optimale Voraussetzungen, um in ihrem Inneren reversible Lithiumspeicherprozesse am theoretischem Maximum zu ermöglichen, wie es am Beispiel von  $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{CNT}$  gezeigt werden konnte. Ein wichtiger Schritt in Richtung der kommerziellen Anwendung dieser Komposite ist die Optimierung der Füllgrade, um die Anteile der Materialien mit hohen spezifischen Kapazitäten im Inneren der CNTs zu maximieren.



## Anhang



**Abbildung A.1:** Zu Kapitel 1.4.3: In horizontaler Ausrichtung des Hall-Sensors: Hall-Spannung  $U_H$ , auf die angelegte Stromstärke  $I$  normiert, in Abhängigkeit des externen Magnetfeldes bei verschiedenen Temperaturen.



**Abbildung A.2:** Zu Kapitel 2.2.2: TGA-Messung an CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@CNT in synthetischer Luft [98].

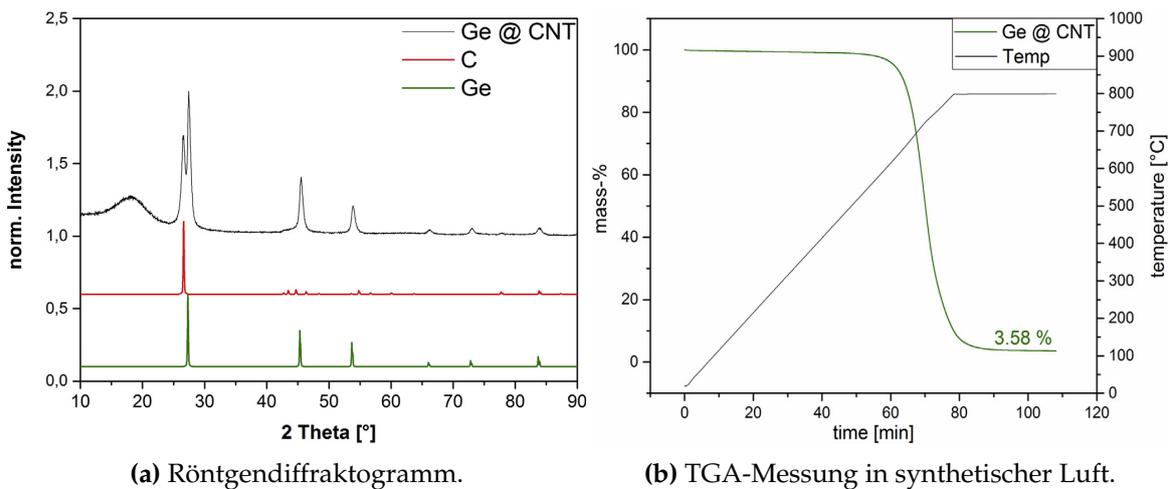


Abbildung A.3: Zu Kapitel 2.3: Physikalische Charakterisierung von Ge@CNT aus [112].

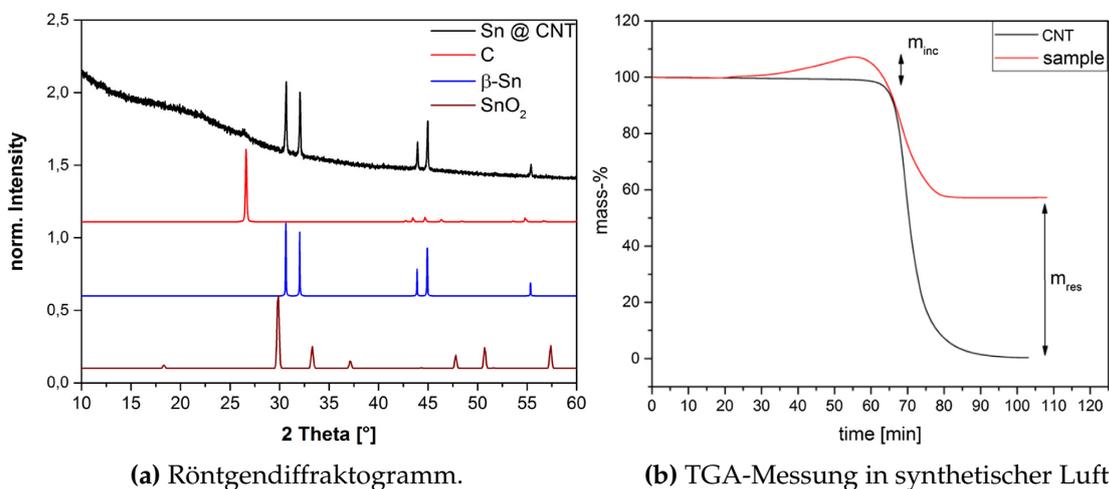


Abbildung A.4: Zu Kapitel 2.3: Physikalische Charakterisierung von Sn@CNT aus [112].

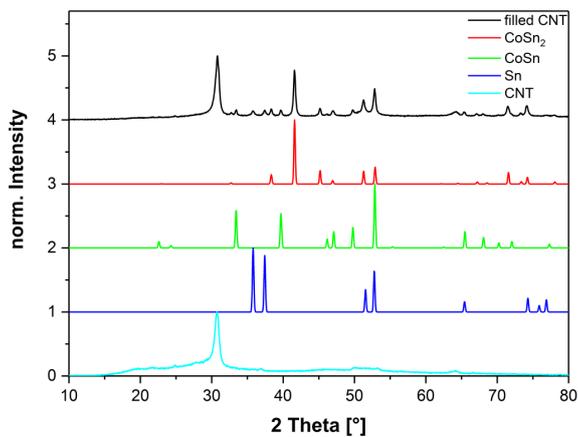
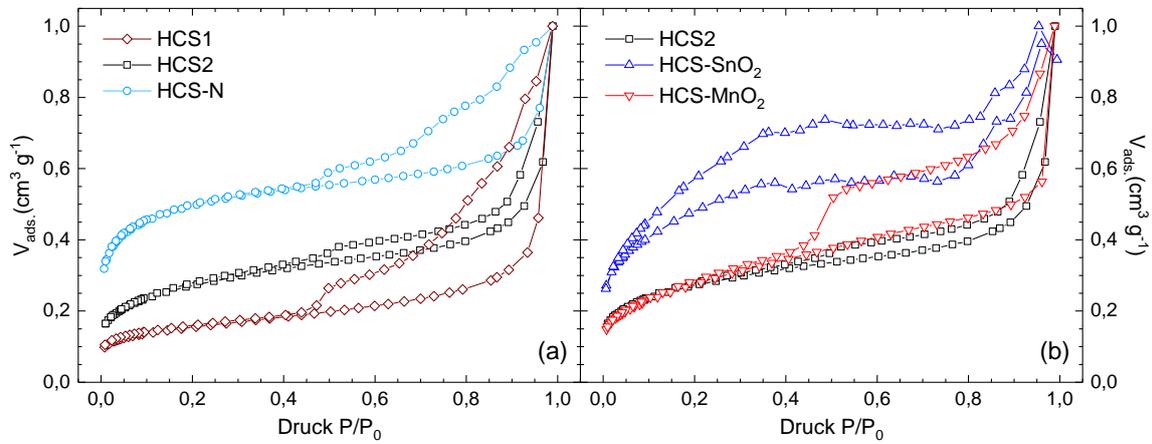
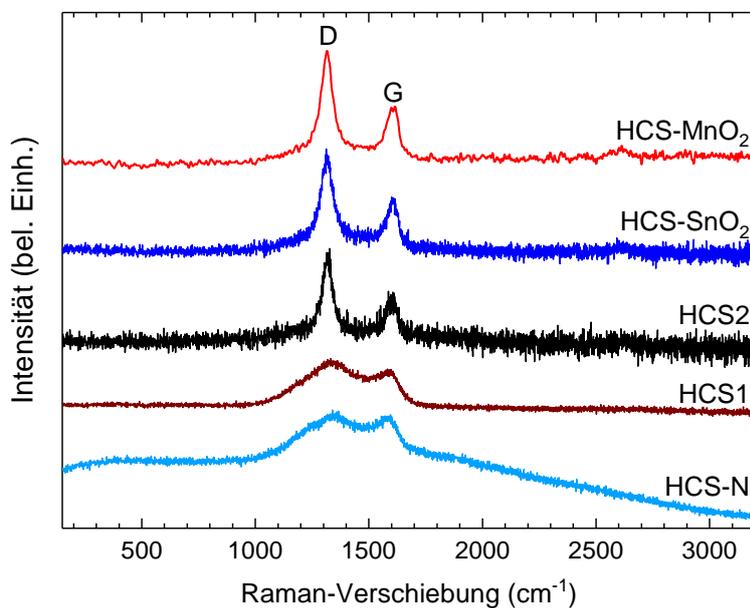


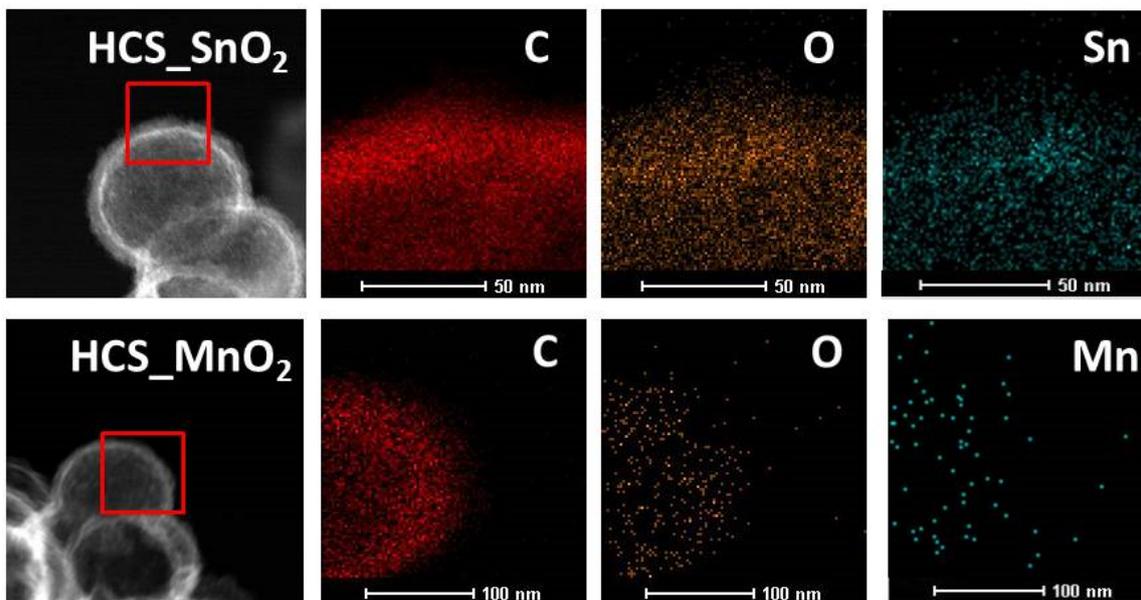
Abbildung A.5: Zu Kapitel 2.3: Röntgendiffraktogramm von CoSn@CNT [116].



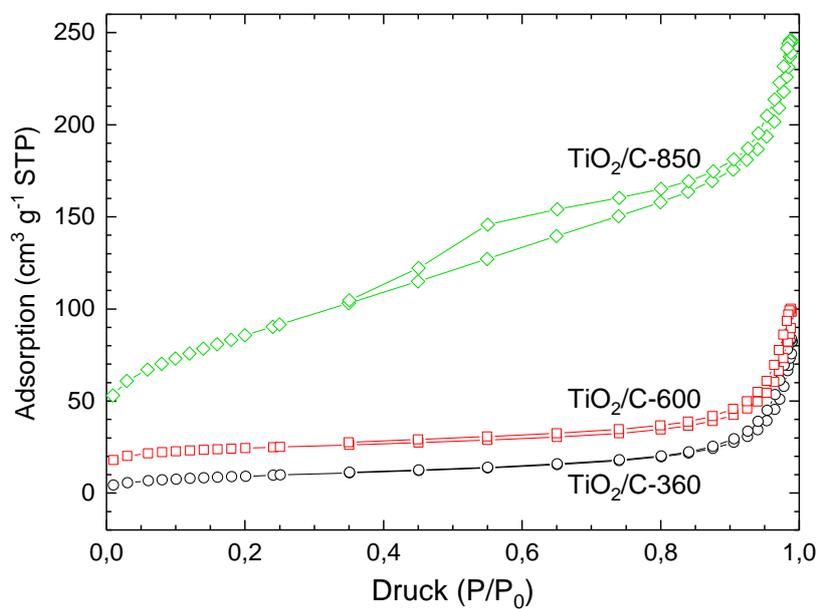
**Abbildung A.6:** Zu Kapitel 3: N<sub>2</sub>-Adsorptions-Desorptions-Messungen verschiedener HCS-Materialien, zusammengesetzt aus [323, 324].



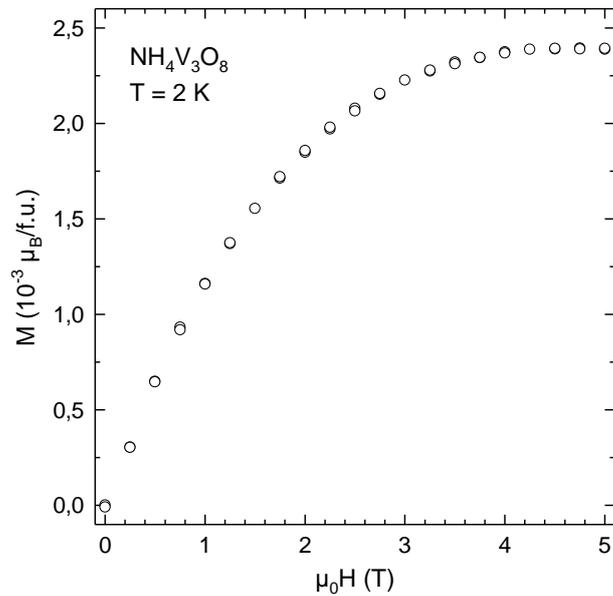
**Abbildung A.7:** Zu Kapitel 3: Raman-Spektren verschiedener HCS-Materialien im Wellenzahlbereich von 150 – 3200 cm<sup>-1</sup>, zusammengesetzt aus [323, 324].



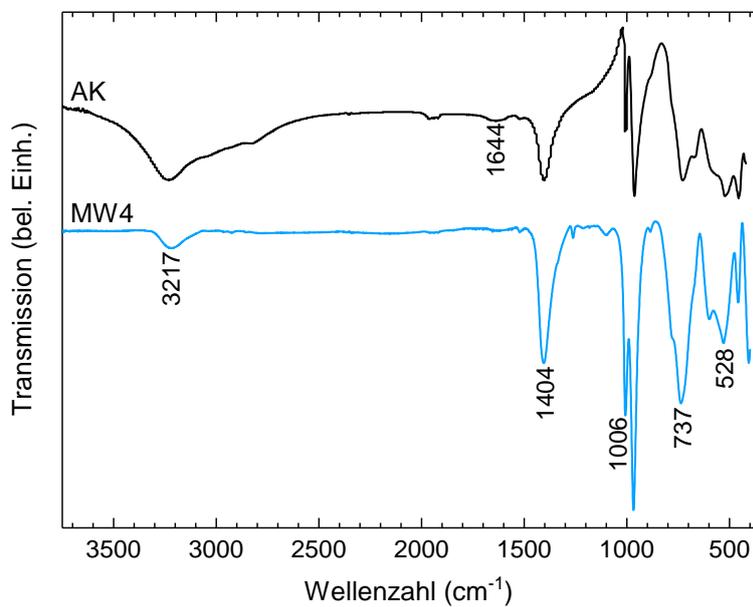
**Abbildung A.8:** Zu Kapitel 3: Ortsaufgelöste energiedispersive Röntgenspektroskopie-Aufnahmen der in den TEM-Aufnahmen links gekennzeichneten Bereiche jeweils einer funktionalisierten HCS der Materialien HCS-SnO<sub>2</sub> und HCS-MnO<sub>2</sub> aus [324].



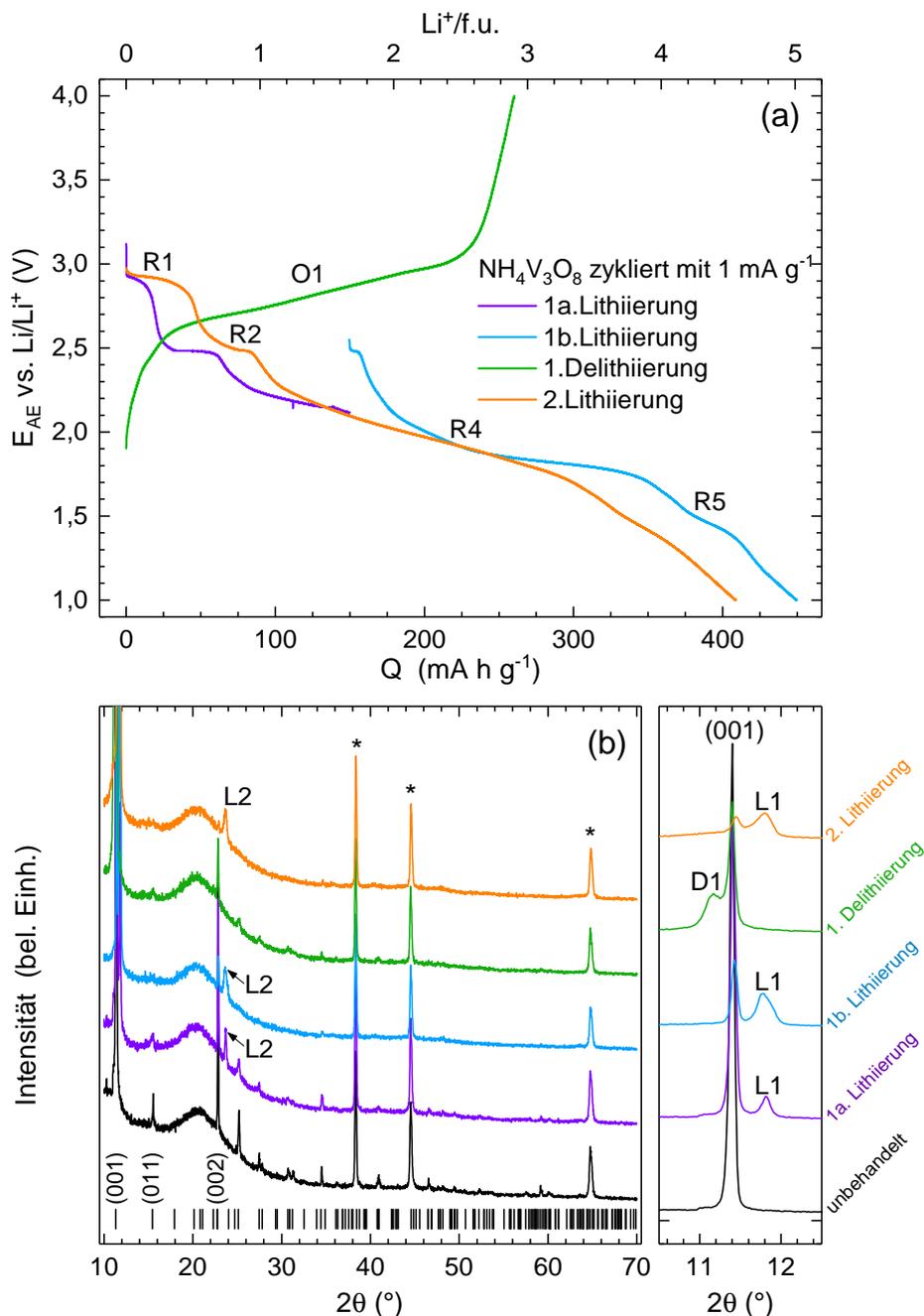
**Abbildung A.9:** Zu Kapitel 4.1: N<sub>2</sub>-Adsorptions-Desorptions-Messungen verschiedener TiO<sub>2</sub>/C-Materialien, angepasst aus [363].



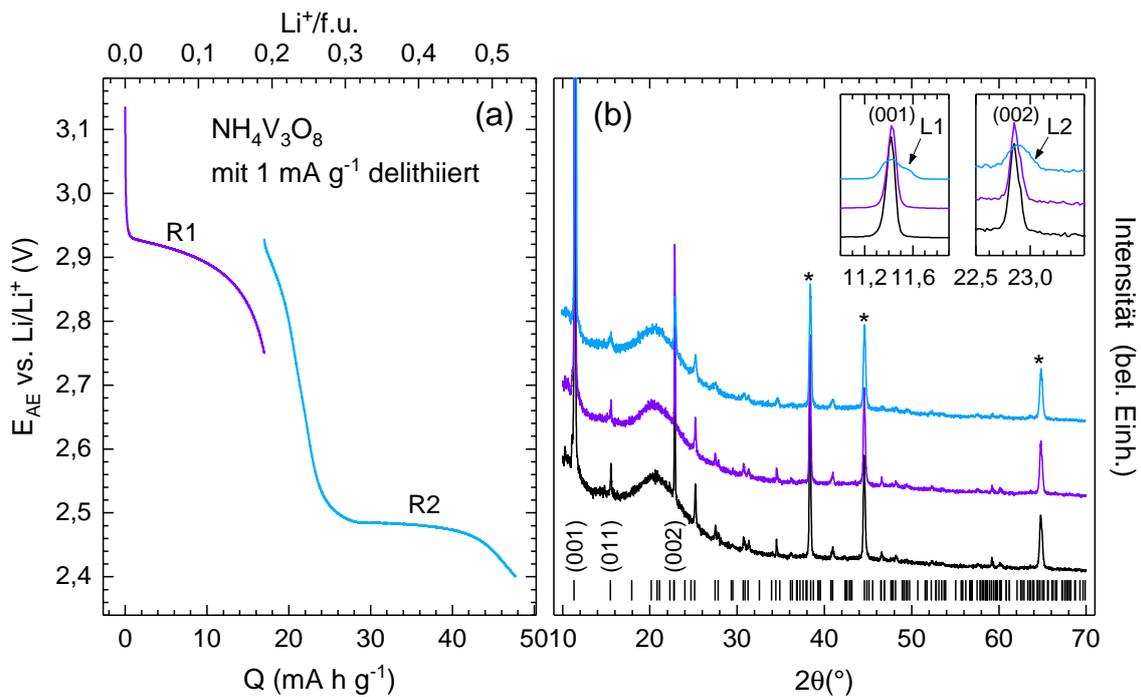
**Abbildung A.10:** Zu Kapitel 5.1: Magnetisierung von  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  (AK) in Abhängigkeit des externen Magnetfeldes, aufgenommen bei  $T = 2$  K.



**Abbildung A.11:** Zu Kapitel 5.1: FTIR-Spektren von  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ -Materialien, synthetisiert bei pH 4,  $140^\circ\text{C}$  für 48 h (AK) und pH 2,5,  $220^\circ\text{C}$  für 0,5 min (MW4). Angepasst aus [361].



**Abbildung A.12:** Zu Kapitel 5.1: (a) Potentialverläufe der galvanostatischen Lithiierung und Delithiierung einer  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ -Elektrode mit  $1 \text{ mA g}^{-1}$ , die nach Ende des jeweiligen De-/Lithiierungsschrittes zur *ex situ* XRD-Messung extrahiert wurde; mit  $R_i$  und  $O_i$  sind Redoxmerkmale entsprechend des CVs (Abb. 5.4) gekennzeichnet. (b) Resultierende Diffraktogramme, die farblich identisch mit den zugehörigen Potentialverläufen aus (a) sind; Bragg-Positionen (schwarze Striche) resultieren aus LeBail-Fit des unzyklierten Materials auf Grundlage der Kristallstrukturdaten aus JCPDS #088-1473 [122] (vgl. Abb. 5.3); mit L1/L2 und D1 sind Bragg-Reflexe gekennzeichnet, die bei Lithiierung bzw. Delithiierung zusätzlich zu denjenigen von  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  auftreten; mit \* markierte Reflexe stammen vom Aluminiumnetz-Stromabnehmer. Angepasst aus [282].



**Abbildung A.13:** Zu Kapitel 5.1: (a) Potentialverläufe der galvanostatischen Lithiierung einer  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ -Elektrode mit  $1 \text{ mA g}^{-1}$ , die nach Ende des jeweiligen Lithiierungsschrittes zur *ex situ* XRD-Messung extrahiert wurde; mit Ri sind reduktive Merkmale entsprechend des CVs (Abb. 5.4) gekennzeichnet. (b) Resultierende Diffraktogramme, die farblich identisch mit den zugehörigen Potentialverläufen aus (a) sind; Bragg-Positionen (schwarze Striche) resultieren aus LeBail-Fit des unzyklierten Materials auf Grundlage der Kristallstrukturdaten aus JCPDS #088-1473 [122] (vgl. Abb. 5.3); in den Insets sind mit L1 und L2 Bragg-Reflexe gekennzeichnet, die bei der Lithiierung zusätzlich zu denjenigen von  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  auftreten; mit \* markierte Reflexe stammen vom Aluminiumnetz-Stromabnehmer. Angepasst aus [282].



## Publikationsliste

An den folgenden nach dem Peer-Review-Verfahren veröffentlichten Artikeln hat der Autor der vorliegenden Arbeit maßgeblich mitgearbeitet und jeweils mindestens die Beiträge zur experimentellen Durchführung und den Ergebnissen der elektrochemischen Untersuchungen verfasst. Inhalte dieser Veröffentlichungen wurden in der vorliegenden Arbeit verwendet und sind an den entsprechenden Stellen gekennzeichnet.

In umgekehrt chronologischer Reihenfolge:

**A. Ottmann**, M. Scholz, M. Haft, E. Thauer, P. Schneider, M. Gellesch, C. Nowka, S. Wurmehl, S. Hampel und R. Klingeler:

„Electrochemical Magnetization Switching and Energy Storage in Manganese Oxide filled Carbon Nanotubes“.

In: *Scientific reports* 7 (2017), S. 13625. [215]

K. Wenelska, **A. Ottmann**, D. Moszyński, P. Schneider, R. Klingeler und E. Mijowska:

„Facile synthesis N-doped hollow carbon spheres from spherical solid silica“.

In: *Journal of Colloid and Interface Science* 511 (2017), S. 203–208. [323]

G. S. Zakharova, **A. Ottmann**, B. Ehrstein, A. P. Tyutyunnik, Q. Zhu, S. Lu, V. I. Voronin, A. N. Enyashin und R. Klingeler:

„A new polymorph of  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$ : Synthesis, structure, magnetic and electrochemical properties“.

In: *Solid State Sciences* 61 (2016), S. 225–231. [362]

G.S. Zakharova, **A. Ottmann**, B. Ehrstein und R. Klingeler:

„Microwave-assisted hydrothermal synthesis of  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  microcrystals with controllable morphology“.

In: *Materials Research Bulletin* 83 (2016), S. 225–229. [361]

K. Wenelska, **A. Ottmann**, P. Schneider, E. Thauer, R. Klingeler und E. Mijowska:

„Hollow carbon sphere/metal oxide nanocomposites anodes for lithium-ion batteries“.

In: *Energy* 103 (2016), S. 100–106. [324]

**A. Ottmann**, G. S. Zakharova, B. Ehrstein und R. Klingeler:

„Electrochemical performance of single crystal belt-like  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  as cathode material for lithium-ion batteries“.

In: *Electrochimica Acta* 174 (2015), S. 682–687. [213]

Weitere Veröffentlichungen in Peer-Review-Journalen mit Beiträgen des Autors, die als Doktorand angefertigt, aber nicht für die vorliegende Arbeit verwendet wurden:

Z. Li, **A. Ottmann**, T. Zhang, Q. Sun, H.-P. Meyer, Y. Vaynzof, J. Xiang und R. Klingeler:  
„Preparation of hierarchical C@MoS<sub>2</sub>@C sandwiched hollow spheres for lithium ion batteries“.

In: *Journal of Materials Chemistry A* 5 (2017), S. 3987–3994. [167]

Z. Li, **A. Ottmann**, E. Thauer, C. Neef, H. Sai, Q. Sun, K. Cendrowski, H.-P. Meyer, Y. Vaynzof, E. Mijowska, J. Xiang und R. Klingeler:  
„A facile synthesis method and electrochemical studies of a hierarchical structured MoS<sub>2</sub>/C-nanocomposite“.

In: *RSC Advances* 6 (2016), S. 76084–76092. [166]

K. Wang, **A. Ottmann**, J. Zhang, H.-P. Meyer und R. Klingeler:  
„Synthesis, growth mechanism, and morphology control of LiFe<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>PO<sub>4</sub> via a microwave-assisted hydrothermal method“.

In: *Journal of Materials Research* 30 (2015), S. 914–923. [314]

**A. Ottmann**, C. Jähne, H.-P. Meyer und R. Klingeler:  
„Structural, magnetic, and electrochemical properties of LiMn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>“.

In: *Materials Research Bulletin* 63 (2015), S. 6–12. [212]

## Literaturverzeichnis

- [1] M. Ahmad, S. Yingying, A. Nisar, H. Sun, W. Shen, M. Wei und J. Zhu: „Synthesis of hierarchical flower-like ZnO nanostructures and their functionalization by Au nanoparticles for improved photocatalytic and high performance Li-ion battery anodes“. In: *Journal of Materials Chemistry* 21, 21 (2011), S. 7723–7729. DOI: 10.1039/c1jm10720h.
- [2] N. Amin und S. Arajs: „Morin temperature of annealed submicronic  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles“. In: *Physical Review B* 35, 10 (1987), S. 4810–4811. DOI: 10.1103/PhysRevB.35.4810.
- [3] R. Amin, P. Balaya und J. Maier: „Anisotropy of Electronic and Ionic Transport in LiFePO<sub>4</sub> Single Crystals“. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 10, 1 (2007), S. A13–A16. DOI: 10.1149/1.2388240.
- [4] K. Amine, H. Yasuda und M. Yamachi: „Olivine LiCoPO<sub>4</sub> as 4.8 V Electrode Material for Lithium Batteries“. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 3, 4 (2000), S. 178–179. DOI: 10.1149/1.1390994.
- [5] Amprius Inc.: *Amprius Demonstrates a Revolutionary New Tool for Roll-to-Roll Manufacturing of High-Energy Batteries*. URL: [http://www.amprius.com/news/news\\_amprius\\_20160523.htm](http://www.amprius.com/news/news_amprius_20160523.htm).
- [6] G. An, P. Yu, M. Xiao, Z. Liu, Z. Miao, K. Ding und L. Mao: „Low-temperature synthesis of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles loaded on multi-walled carbon nanotubes and their application in electrochemical capacitors“. In: *Nanotechnology* 19, 27 (2008), S. 275709. DOI: 10.1088/0957-4484/19/27/275709.
- [7] A. Anane, C. Dupas, K. Le Dang, J. P. Renard, P. Veillet, A. M. d. L. Guevara, F. Millot, L. Pinsard und A. Revcolevschi: „Transport properties and magnetic behaviour of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> single crystals“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 7, 35 (1995), S. 7015–7021. DOI: 10.1088/0953-8984/7/35/008.
- [8] A. S. Andersson, B. Kalska, L. Häggström und J. O. Thomas: „Lithium extraction/insertion in LiFePO<sub>4</sub>: an X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study“. In: *Solid State Ionics* 130, 1-2 (2000), S. 41–52. DOI: 10.1016/S0167-2738(00)00311-8.
- [9] V. Aravindan, Y.-S. Lee und S. Madhavi: „Research Progress on Negative Electrodes for Practical Li-Ion Batteries: Beyond Carbonaceous Anodes“. In: *Advanced Energy Materials* 5, 13 (2015), S. 1402225. DOI: 10.1002/aenm.201402225.
- [10] A. S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon und W. van Schalkwijk: „Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices“. In: *Nature Materials* 4, 5 (2005), S. 366–377. DOI: 10.1038/nmat1368.
- [11] P. W. Atkins und J. de Paula: *Physikalische Chemie*. 4. Auflage. Jon Wiley & Sons, 2006.

- [12] D. Aurbach, Z. Lu, A. Schechter, Y. Gofer, H. Gizbar, R. Turgeman, Y. Cohen, M. Moshkovich und E. Levi: „Prototype systems for rechargeable magnesium batteries“. In: *Nature* 407, 6805 (2000), S. 724–727. DOI: 10.1038/35037553.
- [13] D. Aurbach, Y. Talyosef, B. Markovsky, E. Markevich, E. Zinigrad, L. Asraf, J. S. Gnanaraj und H.-J. Kim: „Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review“. In: *Electrochimica Acta* 50, 2-3 (2004), S. 247–254. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.01.090.
- [14] D. Aurbach und Y. Cohen: „The Application of Atomic Force Microscopy for the Study of Li Deposition Processes“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 143, 11 (1996), S. 3525–3532. DOI: 10.1149/1.1837248.
- [15] P. Ayala, R. Arenal, M. Rummeli, A. Rubio und T. Pichler: „The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications“. In: *Carbon* 48, 3 (2010), S. 575–586. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.10.009.
- [16] S. Ayyappan, S. Mahadevan, P. Chandramohan, M. P. Srinivasan, J. Philip und B. Raj: „Influence of  $\text{Co}^{2+}$  Ion Concentration on the Size, Magnetic Properties, and Purity of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Spinel Ferrite Nanoparticles“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 114, 14 (2010), S. 6334–6341. DOI: 10.1021/jp911966p.
- [17] Z. Bai, X. Zhang, Y. Zhang, C. Guo und B. Tang: „Facile synthesis of mesoporous  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanorods as a promising anode material for high performance lithium-ion batteries“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 2, 39 (2014), S. 16755–16760. DOI: 10.1039/c4ta03532a.
- [18] A. Bajpai. Unveröffentlichte Messergebnisse. Center for Energy Science, Indian Institute of Science Education und Research Pune (Indien), 2016.
- [19] U. Balachandran und N. G. Eror: „Raman spectra of titanium dioxide“. In: *Journal of Solid State Chemistry* 42, 3 (1982), S. 276–282. DOI: 10.1016/0022-4596(82)90006-8.
- [20] A. J. Bard und L. R. Faulkner: *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd edition. Jon Wiley & Sons, 2001.
- [21] W. H. Baur: „Rutile-type compounds. V. Refinement of  $\text{MnO}_2$  and  $\text{MgF}_2$ “. In: *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 32, 7 (1976), S. 2200–2204. DOI: 10.1107/S0567740876007371.
- [22] L. Y. Beaulieu, K. W. Eberman, R. L. Turner, L. J. Krause und J. R. Dahn: „Colossal Reversible Volume Changes in Lithium Alloys“. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 4, 9 (2001), S. A137–A140. DOI: 10.1149/1.1388178.
- [23] S. J. Bending und A. Oral: „Hall effect in a highly inhomogeneous magnetic field distribution“. In: *Journal of Applied Physics* 81, 8 (1997), S. 3721–3725. DOI: 10.1063/1.365494.
- [24] J. O. Besenhard, M. Winter, J. Yang und W. Biberacher: „Filming mechanism of lithium-carbon anodes in organic and inorganic electrolytes“. In: *Journal of Power Sources* 54, 2 (1995), S. 228–231. DOI: 10.1016/0378-7753(94)02073-C.
- [25] J. O. Besenhard und H. P. Fritz: „The Electrochemistry of Black Carbons“. In: *Angewandte Chemie International Edition in English* 22, 12 (1983), S. 950–975. DOI: 10.1002/anie.198309501.
- [26] I. Bilecka und M. Niederberger: „Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis“. In: *Nanoscale* 2, 8 (2010), S. 1358–1374. DOI: 10.1039/b9nr00377k.

- [27] S. Blundell: *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press, 2001.
- [28] F. Bødker, M. F. Hansen, C. B. Koch, K. Lefmann und S. Mørup: „Magnetic properties of hematite nanoparticles“. In: *Physical Review B* 61, 10 (2000), S. 6826–6838. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.6826.
- [29] A. A. Bolzan, C. Fong, B. J. Kennedy und C. J. Howard: „Structural Studies of Rutile-Type Metal Dioxides“. In: *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 53, 3 (1997), S. 373–380. DOI: 10.1107/S0108768197001468.
- [30] W. J. H. Borghols, D. Lützenkirchen-Hecht, U. Haake, W. Chan, U. Lafont, E. M. Kelder, E. R. H. van Eck, A. P. M. Kentgens, F. M. Mulder und M. Wagemaker: „Lithium Storage in Amorphous TiO<sub>2</sub> Nanoparticles“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 157, 5 (2010), S. A582–A588. DOI: 10.1149/1.3332806.
- [31] W. J. H. Borghols, M. Wagemaker, U. Lafont, E. M. Kelder und F. M. Mulder: „Impact of Nanosizing on Lithiated Rutile TiO<sub>2</sub>“. In: *Chemistry of Materials* 20, 9 (2008), S. 2949–2955. DOI: 10.1021/cm703376e.
- [32] F. Bosi, U. Halenius und H. Skogby: „Crystal chemistry of the magnetite-ulvospinel series“. In: *American Mineralogist* 94, 1 (2009), S. 181–189. DOI: 10.2138/am.2009.3002.
- [33] C. Brissot, M. Rosso, J.-N. Chazalviel, P. Baudry und S. Lascaud: „In situ study of dendritic growth in lithium/PEO-salt/lithium cells“. In: *Electrochimica Acta* 43, 10-11 (1998), S. 1569–1574. DOI: 10.1016/S0013-4686(97)10055-X.
- [34] D. A. C. Brownson, D. K. Kampouris und C. E. Banks: „An overview of graphene in energy production and storage applications“. In: *Journal of Power Sources* 196, 11 (2011), S. 4873–4885. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.02.022.
- [35] P. G. Bruce, B. Scrosati und J.-M. Tarascon: „Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries“. In: *Angewandte Chemie International Edition* 47, 16 (2008), S. 2930–2946. DOI: 10.1002/anie.200702505.
- [36] S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller: „Adsorption of Gases in Multimolecular Layers“. In: *Journal of the American Chemical Society* 60, 2 (1938), S. 309–319. DOI: 10.1021/ja01269a023.
- [37] Bundesregierung Deutschland: *Der Weg zur Energie der Zukunft - sicher, bezahlbar und umweltfreundlich* -. URL: [https://web.archive.org/web/20111116042621/http://www.bundesregierung.de/Content/DE/\\_\\_\\_Anlagen/2011/06/2011-06-06-energiekonzept-eckpunkte\\_property=publicationFile.pdf](https://web.archive.org/web/20111116042621/http://www.bundesregierung.de/Content/DE/___Anlagen/2011/06/2011-06-06-energiekonzept-eckpunkte_property=publicationFile.pdf).
- [38] R. Bussamara, Melo, Wellington W. M., J. D. Scholten, P. Migowski, G. Marin, Zapata, Maximiliano J. M., G. Machado, S. R. Teixeira, M. A. Novak und J. Dupont: „Controlled synthesis of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in ionic liquids“. In: *Dalton Transactions* 42, 40 (2013), S. 14473–14479. DOI: 10.1039/c3dt32348j.
- [39] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher und M. R. Palacín: „Beyond intercalation-based Li-ion batteries: the state of the art and challenges of electrode materials reacting through conversion reactions“. In: *Advanced Energy Materials* 22, 35 (2010), S. E170–E192. DOI: 10.1002/adma.201000717.

- [40] D. Cai, P. Lian, X. Zhu, S. Liang, W. Yang und H. Wang: „High specific capacity of TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposite as an anode material for lithium-ion batteries in an enlarged potential window“. In: *Electrochimica Acta* 74 (2012), S. 65–72. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.03.170.
- [41] S.-S. Cao, J.-F. Huang, H.-B. Ouyang, L.-Y. Cao, J.-Y. Li und J.-P. Wu: „A simple method to prepare NH<sub>4</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> nanorods as cathode material for Li-ion batteries“. In: *Materials Letters* 126 (2014), S. 20–23. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.03.156.
- [42] S. Cao, J. Huang, Y. Cheng, R. Li, J. Li, Z. Xu, H. Ouyang, L. Cao und J. Wu: „Facile synthesis of ultralong NH<sub>4</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> nanobelts cathode material for lithium ion battery“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 752 (2015), S. 12–16. DOI: 10.1016/j.jelechem.2015.06.004.
- [43] S. Cao, J. Huang, J. Li, Z. Xu, H. Ouyang und L. Zheng: „Low-temperature synthesis of nanosheet-structured NH<sub>4</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> with superior lithium storage property“. In: *Materials Letters* 148 (2015), S. 192–195. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.02.012.
- [44] R. L. Carlin: *Magnetochemistry*. Springer Science & Business Media, 1986.
- [45] C. de las Casas und W. Li: „A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material“. In: *Journal of Power Sources* 208 (2012), S. 74–85. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.02.013.
- [46] R. J. Cava, D. W. Murphy, S. Zahurak, A. Santoro und R. S. Roth: „The crystal structures of the lithium-inserted metal oxides Li<sub>0.5</sub>TiO<sub>2</sub> anatase, LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel, and Li<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>4</sub>“. In: *Journal of Solid State Chemistry* 53, 1 (1984), S. 64–75. DOI: 10.1016/0022-4596(84)90228-7.
- [47] M. Cerchez und T. Heinzl: „Correction factor in nondiffusive Hall magnetometry“. In: *Applied Physics Letters* 98, 23 (2011), S. 232111. DOI: 10.1063/1.3597619.
- [48] J. S. Chen und X. W. D. Lou: „SnO<sub>2</sub>-Based Nanomaterials: Synthesis and Application in Lithium-Ion Batteries“. In: *Small* 9, 11 (2013), S. 1877–1893. DOI: 10.1002/smll.201202601.
- [49] R. Chen, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham, J. E. Greedan, N. P. Raju und M. Bieringer: „The hydrothermal synthesis of the new manganese and vanadium oxides, NiMnO<sub>3</sub>H, MAV<sub>3</sub>O<sub>7</sub> and MA<sub>0.75</sub>V<sub>4</sub>O<sub>10</sub> · 0.67 H<sub>2</sub>O (MA=CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)“. In: *Journal of Materials Chemistry* 9, 1 (1999), S. 93–100. DOI: 10.1039/A805312J.
- [50] X. Chen und S. S. Mao: „Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications“. In: *Chemical Reviews* 107, 7 (2007), S. 2891–2959. DOI: 10.1021/cr0500535.
- [51] X. Chen. Unveröffentlichte Messergebnisse. Institute of Chemical und Environmental Engineering, West Pomeranian University of Technology (Szczecin, Poland), 2016.
- [52] Z. Chen, Y. Yuan, H. Zhou, X. Wang, Z. Gan, F. Wang und Y. Lu: „3D nanocomposite architectures from carbon-nanotube-threaded nanocrystals for high-performance electrochemical energy storage“. In: *Advanced Materials* 26, 2 (2014), S. 339–345. DOI: 10.1002/adma.201303317.

- [53] Y. Cheng, J. Huang, J. Li, L. Cao, Z. Xu, J. Wu, S. Cao und H. Hu: „Structure-controlled synthesis and electrochemical properties of  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  as cathode material for Lithium ion batteries“. In: *Electrochimica Acta* 212 (2016), S. 217–224. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.07.008.
- [54] C. T. Cherian, J. Sundaramurthy, M. Kalaivani, P. Ragupathy, P. S. Kumar, V. Thavasi, M. V. Reddy, C. H. Sow, S. G. Mhaisalkar, S. Ramakrishna und B. V. R. Chowdari: „Electrospun  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanorods as a stable, high capacity anode material for Li-ion batteries“. In: *Journal of Materials Chemistry* 22, 24 (2012), S. 12198–12204. DOI: 10.1039/c2jm31053h.
- [55] N. A. Chernova, M. Roppolo, A. C. Dillon und M. S. Whittingham: „Layered vanadium and molybdenum oxides: batteries and electrochromics“. In: *Journal of Materials Chemistry* 19, 17 (2009), S. 2526–2552. DOI: 10.1039/b819629j.
- [56] S. Y. Chew, S. H. Ng, J. Wang, P. Novák, F. Krumeich, S. L. Chou, J. Chen und H. K. Liu: „Flexible free-standing carbon nanotube films for model lithium-ion batteries“. In: *Carbon* 47, 13 (2009), S. 2976–2983. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.06.045.
- [57] J. S. Cho, Y. J. Hong und Y. C. Kang: „Design and Synthesis of Bubble-Nanorod-Structured  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Carbon Nanofibers as Advanced Anode Material for Li-Ion Batteries“. In: *ACS Nano* 9, 4 (2015), S. 4026–4035. DOI: 10.1021/acsnano.5b00088.
- [58] Y.-Q. Chu, Z.-W. Fu und Q.-Z. Qin: „Cobalt ferrite thin films as anode material for lithium ion batteries“. In: *Electrochimica Acta* 49, 27 (2004), S. 4915–4921. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.06.012.
- [59] Y. G. Cornelissens und F. M. Peeters: „Response function of a Hall magnetosensor in the diffusive regime“. In: *Journal of Applied Physics* 92, 4 (2002), S. 2006–2012. DOI: 10.1063/1.1487909.
- [60] I. A. Courtney, J. S. Tse, O. Mao, J. Hafner und J. R. Dahn: „*Ab initio* calculation of the lithium-tin voltage profile“. In: *Physical Review B* 58, 23 (1998), S. 15583–15588. DOI: 10.1103/PhysRevB.58.15583.
- [61] I. A. Courtney und J. R. Dahn: „Electrochemical and *In Situ* X-Ray Diffraction Studies of the Reaction of Lithium with Tin Oxide Composites“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 144, 6 (1997), S. 2045–2052. DOI: 10.1149/1.1837740.
- [62] *Crystallography Open Database*. URL: <http://www.crystallography.net/cod/>.
- [63] G. Cui, L. Gu, N. Kaskhedikar, P. A. van Aken und J. Maier: „A novel germanium/carbon nanotubes nanocomposite for lithium storage material“. In: *Electrochimica Acta* 55, 3 (2010), S. 985–988. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.08.056.
- [64] J. R. Dahn: „Phase diagram of  $\text{Li}_x\text{C}_6$ “. In: *Physical Review B* 44, 17 (1991), S. 9170–9177. DOI: 10.1103/PhysRevB.44.9170.
- [65] J. R. Dahn, A. K. Sleight, H. Shi, J. N. Reimers, Q. Zhong und B. M. Way: „Dependence of the electrochemical intercalation of lithium in carbons on the crystal structure of the carbon“. In: *Electrochimica Acta* 38, 9 (1993), S. 1179–1191. DOI: 10.1016/0013-4686(93)80048-5.
- [66] J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu und J. S. Xue: „Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials“. In: *Science* 270, 5236 (1995), S. 590–593. DOI: 10.1126/science.270.5236.590.

- [67] J. Dahn, I. A. Courtney und O. Mao: „Short-range Sn ordering and crystal structure of  $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$  prepared by ambient temperature electrochemical methods“. In: *Solid State Ionics* 111, 3-4 (1998), S. 289–294. DOI: 10.1016/S0167-2738(98)00175-1.
- [68] J. Das, F. S. Freitas, I. R. Evans, A. F. Nogueira und D. Khushalani: „A facile nonaqueous route for fabricating titania nanorods and their viability in quasi-solid-state dye-sensitized solar cells“. In: *Journal of Materials Chemistry* 20, 21 (2010), S. 4425–4431. DOI: 10.1039/b921373b.
- [69] S. Datta: *Electronic transport in mesoscopic systems*. First paperback edition. Cambridge University Press, 1997.
- [70] R. Dedryvère, S. Laruelle, S. Grugeon, P. Poizot, D. Gonbeau und J.-M. Tarascon: „Contribution of X-ray Photoelectron Spectroscopy to the Study of the Electrochemical Reactivity of CoO toward Lithium“. In: *Chemistry of Materials* 16, 6 (2004), S. 1056–1061. DOI: 10.1021/cm0311269.
- [71] C. Delacourt, L. Laffont, R. Bouchet, C. Wurm, J.-B. Leriche, M. Morcrette, J.-M. Tarascon und C. Masquelier: „Toward Understanding of Electrical Limitations (Electronic, Ionic) in  $\text{LiMPO}_4$  (M=Fe, Mn) Electrode Materials“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 152, 5 (2005), S. A913–A921. DOI: 10.1149/1.1884787.
- [72] C. Delacourt, P. Poizot, M. Morcrette, J.-M. Tarascon und C. Masquelier: „One-Step Low-Temperature Route for the Preparation of Electrochemically Active  $\text{LiMnPO}_4$  Powders“. In: *Chemistry of Materials* 16, 1 (2004), S. 93–99. DOI: 10.1021/cm030347b.
- [73] F. Delahaye: „Technical Guidelines for Reliable Measurements of the Quantized Hall Resistance“. In: *Metrologia* 26, 1 (1989), S. 63–68. DOI: 10.1088/0026-1394/26/1/005.
- [74] F. Delahaye und B. Jeckelmann: „Revised technical guidelines for reliable dc measurements of the quantized Hall resistance“. In: *Metrologia* 40, 5 (2003), S. 217–223. DOI: 10.1088/0026-1394/40/5/302.
- [75] R. Demir-Cakan, Y.-S. Hu, M. Antonietti, J. Maier und M.-M. Titirici: „Facile One-Pot Synthesis of Mesoporous  $\text{SnO}_2$  Microspheres via Nanoparticles Assembly and Lithium Storage Properties“. In: *Chemistry of Materials* 20, 4 (2008), S. 1227–1229. DOI: 10.1021/cm7031288.
- [76] H. Deng, X. Li, Q. Peng, X. Wang, J. Chen und Y. Li: „Monodisperse Magnetic Single-Crystal Ferrite Microspheres“. In: *Angewandte Chemie International Edition* 44, 18 (2005), S. 2782–2785. DOI: 10.1002/anie.200462551.
- [77] Y. Deng, L. Wan, Y. Xie, X. Qin und G. Chen: „Recent advances in Mn-based oxides as anode materials for lithium ion batteries“. In: *RSC Advances* 4, 45 (2014), S. 23914–23935. DOI: 10.1039/c4ra02686a.
- [78] R. Dingle, H. L. Störmer, A. C. Gossard und W. Wiegmann: „Electron mobilities in modulation-doped semiconductor heterojunction superlattices“. In: *Applied Physics Letters* 33, 7 (1978), S. 665–667. DOI: 10.1063/1.90457.
- [79] I. Djerdj, D. Arçon, Z. Jagličić und M. Niederberger: „Nonaqueous Synthesis of Manganese Oxide Nanoparticles, Structural Characterization, and Magnetic Properties“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 111, 9 (2007), S. 3614–3623. DOI: 10.1021/jp067302t.

- [80] N. Dupré, J. Gaubicher, D. Guyomard und C. P. Grey: „ $^7\text{Li}$  and  $^{51}\text{V}$  MAS NMR Study of the Electrochemical Behavior of  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ “. In: *Chemistry of Materials* 16, 14 (2004), S. 2725–2733. DOI: 10.1021/cm034845w.
- [81] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi und T. Thio: „Electrical conductivity of individual carbon nanotubes“. In: *Nature* 382, 6586 (1996), S. 54–56. DOI: 10.1038/382054a0.
- [82] B. Ehrstein: „Magnetische und elektrochemische Untersuchungen an Ammonium-trivanadat“. Bachelorarbeit. Universität Heidelberg, 2014.
- [83] A. Einstein: „Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen [AdP 17, 549 (1905)]“. In: *Annalen der Physik* 14, S1 (2005), S. 182–193. DOI: 10.1002/andp.200590005.
- [84] C. Elliott, V. Vijayakumar, W. Zink und R. Hansen: „National Instruments LabVIEW. A Programming Environment for Laboratory Automation and Measurement“. In: *Journal of the Association for Laboratory Automation* 12, 1 (2007), S. 17–24. DOI: 10.1016/j.jala.2006.07.012.
- [85] T. Erdely-Grúz und M. Volmer: „Zur Theorie der Wasserstoff Überspannung“. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 150, 1 (1930), S. 203–213. DOI: 10.1515/zpch-1930-15020.
- [86] X. Fang, X. Lu, X. Guo, Y. Mao, Y.-S. Hu, J. Wang, Z. Wang, F. Wu, H. Liu und L. Chen: „Electrode reactions of manganese oxides for secondary lithium batteries“. In: *Electrochemistry Communications* 12, 11 (2010), S. 1520–1523. DOI: 10.1016/j.elecom.2010.08.023.
- [87] J. W. Fergus: „Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 195, 4 (2010), S. 939–954. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.08.089.
- [88] A. C. Ferrari und J. Robertson: „Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon“. In: *Physical Review B* 61, 20 (2000), S. 14095–14107. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.14095.
- [89] T. Ferreira, J. C. Waerenborgh, M. H. R. M. Mendonça, M. R. Nunes und F. M. Costa: „Structural and morphological characterization of  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  spinels prepared by a coprecipitation method“. In: *Solid State Sciences* 5, 2 (2003), S. 383–392. DOI: 10.1016/S1293-2558(03)00011-6.
- [90] M. Fichtner: „Konversionsmaterialien für die Energiespeicherung“. In: *Chemie in unserer Zeit* 47, 4 (2013), S. 230–238. DOI: 10.1002/ciuz.201300604.
- [91] S. Flandrois und B. Simon: „Carbon materials for lithium-ion rechargeable batteries“. In: *Carbon* 37, 2 (1999), S. 165–180. DOI: 10.1016/S0008-6223(98)00290-5.
- [92] E. Frackowiak, S. Gautier, H. Gaucher, S. Bonnamy und F. Beguin: „Electrochemical storage of lithium in multiwalled carbon nanotubes“. In: *Carbon* 37, 1 (1999), S. 61–69. DOI: 10.1016/S0008-6223(98)00187-0.
- [93] Z.-W. Fu, F. Huang, Y. Zhang, Y. Chu und Q.-Z. Qin: „The Electrochemical Reaction of Zinc Oxide Thin Films with Lithium“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 150, 6 (2003), S. A714–A720. DOI: 10.1149/1.1570410.

- [94] C. S. Fuller und J. C. Severiens: „Mobility of Impurity Ions in Germanium and Silicon“. In: *Physical Review* 96, 1 (1954), S. 21–25. DOI: 10.1103/PhysRev.96.21.
- [95] J. Gao, M. A. Lowe und H. D. Abruña: „Spongelike Nanosized  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  as a High-Capacity Anode Material for Rechargeable Lithium Batteries“. In: *Chemistry of Materials* 23, 13 (2011), S. 3223–3227. DOI: 10.1021/cm201039w.
- [96] J. Geck, B. Büchner, M. Hücker, R. Klingeler, R. Gross, L. Pinsard-Gaudart und A. Revcolevschi: „Evidence for canted antiferromagnetism in lightly doped  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ “. In: *Physical Review B* 64, 14 (2001), S. 144430. DOI: 10.1103/PhysRevB.64.144430.
- [97] M. Gellesch, M. Dimitrakopoulou, M. Scholz, C. G. F. Blum, M. Schulze, J. van den Brink, S. Hampel, S. Wurmehl und B. Büchner: „Facile Nanotube-Assisted Synthesis of Ternary Intermetallic Nanocrystals of the Ferromagnetic Heusler Phase  $\text{Co}_2\text{FeGa}$ “. In: *Crystal Growth & Design* 13, 7 (2013), S. 2707–2710. DOI: 10.1021/cg400405k.
- [98] R. Ghunaim. Unveröffentlichte Messergebnisse. Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden, 2016.
- [99] P. Gibot, M. Casas-Cabanas, L. Laffont, S. Levasseur, P. Carlach, S. Hamelet, J.-M. Tarascon und C. Masquelier: „Room-temperature single-phase Li insertion/extraction in nanoscale  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ “. In: *Nature Materials* 7 (2008), S. 741–747. DOI: 10.1038/nmat2245.
- [100] G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson und W. Wilcke: „Lithium–Air Battery: Promise and Challenges“. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1, 14 (2010), S. 2193–2203. DOI: 10.1021/jz1005384.
- [101] R. Gnanamuthu und C. W. Lee: „Electrochemical properties of Super P carbon black as an anode active material for lithium-ion batteries“. In: *Materials Chemistry and Physics* 130, 3 (2011), S. 831–834. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.08.060.
- [102] W. Gonschorek: „X-ray charge density study of rutile ( $\text{TiO}_2$ )“. In: *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 160, 1-4 (1982), S. 187–203. DOI: 10.1524/zkri.1982.160.14.187.
- [103] J. B. Goodenough: „Cathode materials: A personal perspective“. In: *Journal of Power Sources* 174, 2 (2007), S. 996–1000. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.217.
- [104] G. R. Goward, N. J. Taylor, D. C. S. Souza und L. F. Nazar: „The true crystal structure of  $\text{Li}_{17}\text{M}_4$  (M=Ge, Sn, Pb) – revised from  $\text{Li}_{22}\text{M}_5$ “. In: *Journal of Alloys and Compounds* 329, 1-2 (2001), S. 82–91. DOI: 10.1016/S0925-8388(01)01567-5.
- [105] G. Goyal, A. Dogra, S. Rayaprol, S. D. Kaushik, V. Siruguri und H. Kishan: „Structural and magnetization studies on nanoparticles of Nd doped  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ “. In: *Materials Chemistry and Physics* 134, 1 (2012), S. 133–138. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2012.02.041.
- [106] J. Graetz, C. C. Ahn, R. Yazami und B. Fultz: „Highly Reversible Lithium Storage in Nanostructured Silicon“. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 6, 9 (2003), S. A194–A197. DOI: 10.1149/1.1596917.
- [107] J. Graetz, C. C. Ahn, R. Yazami und B. Fultz: „Nanocrystalline and Thin Film Germanium Electrodes with High Lithium Capacity and High Rate Capabilities“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 151, 5 (2004), S. A698–A702. DOI: 10.1149/1.1697412.

- [108] M. Grigorova, H. J. Blythe, V. Blaskov, V. Rusanov, V. Petkov, V. Masheva, D. Nihtianova, L. Martinez, J. S. Muñoz und M. Mikhov: „Magnetic properties and Mössbauer spectra of nanosized  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  powders“. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 183, 1-2 (1998), S. 163–172. DOI: 10.1016/S0304-8853(97)01031-7.
- [109] S. Grugeon, S. Laruelle, R. Herrera-Urbina, L. Dupont, P. Poizot und J.-M. Tarascon: „Particle Size Effects on the Electrochemical Performance of Copper Oxides toward Lithium“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 148, 4 (2001), S. A285–A292. DOI: 10.1149/1.1353566.
- [110] S. Grugeon, S. Laruelle, L. Dupont und J.-M. Tarascon: „An update on the reactivity of nanoparticles Co-based compounds towards Li“. In: *Solid State Sciences* 5, 6 (2003), S. 895–904. DOI: 10.1016/S1293-2558(03)00114-6.
- [111] M. Haft. Unveröffentlichte Messergebnisse. Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden, 2015.
- [112] M. Haft, M. Grönke, M. Gellesch, S. Wurmehl, B. Büchner, M. Mertig und S. Hampel: „Tailored nanoparticles and wires of Sn, Ge and Pb inside carbon nanotubes“. In: *Carbon* 101 (2016), S. 352–360. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.01.098.
- [113] E. H. Hall: „On a New Action of the Magnet on Electric Currents“. In: *American Journal of Mathematics* 2, 3 (1879), S. 287–292. DOI: 10.2307/2369245.
- [114] C. H. Hamann, A. Hamnett und W. Vielstich: *Electrochemistry*. 2nd edition. WILEY-VCH Verlag, 2007.
- [115] S. Hariharan, K. Saravanan und P. Balaya: „Lithium Storage Using Conversion Reaction in Maghemite and Hematite“. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 13, 9 (2010), S. A132–A134. DOI: 10.1149/1.3458648.
- [116] R. Heider. Unveröffentlichte Messergebnisse. Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden, 2015.
- [117] H. Heli, H. Yadegari und A. Jabbari: „Investigation of the Lithium Intercalation Behavior of Nanosheets of  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  in an Aqueous Solution“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 115, 21 (2011), S. 10889–10897. DOI: 10.1021/jp201382n.
- [118] A. Henningsson, H. Rensmo, A. Sandell, H. Siegbahn, S. Södergren, H. Lindström und A. Hagfeldt: „Electronic structure of electrochemically Li-inserted  $\text{TiO}_2$  studied with synchrotron radiation electron spectroscopies“. In: *The Journal of Chemical Physics* 118, 12 (2003), S. 5607–5612. DOI: 10.1063/1.1545086.
- [119] A. F. Holleman, E. Wiberg und N. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 102. Auflage. Walter de Gruyter & Co., 2007.
- [120] Y.-S. Hu, L. Kienle, Y.-G. Guo und J. Maier: „High Lithium Electroactivity of Nanometer-Sized Rutile  $\text{TiO}_2$ “. In: *Advanced Materials* 18, 11 (2006), S. 1421–1426. DOI: 10.1002/adma.200502723.
- [121] H. Huang, S.-C. Yin und L. F. Nazar: „Approaching Theoretical Capacity of  $\text{LiFePO}_4$  at Room Temperature at High Rates“. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 4, 10 (2001), S. A170–A172. DOI: 10.1149/1.1396695.
- [122] S. D. Huang und Y. Shan: „ $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ : a novel sinusoidal layered compound formed by the cation templating effect“. In: *Chemical Communications*, 10 (1998), S. 1069–1070. DOI: 10.1039/A800743H.

- [123] S. Hunklinger: *Festkörperphysik*. 1. Auflage. Oldenbourg Verlag, 2007.
- [124] I. S. Ibrahim, V. A. Schweigert und F. M. Peeters: „Diffusive transport in a Hall junction with a microinhomogeneous magnetic field“. In: *Physical Review B* 57, 24 (1998), S. 15416–15427. DOI: 10.1103/PhysRevB.57.15416.
- [125] S. Iijima: „Helical microtubules of graphitic carbon“. In: *Nature* 354, 6348 (1991), S. 56–58. DOI: 10.1038/354056a0.
- [126] S. Iijima und T. Ichihashi: „Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter“. In: *Nature* 363, 6430 (1993), S. 603–605. DOI: 10.1038/363603a0.
- [127] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung: *GESTIS-Stoffdatenbank*. URL: <http://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp>.
- [128] International Centre for Diffraction Data: *The Powder Diffraction File*. URL: <http://www.icdd.com/products/>.
- [129] C. M. Ionica-Bousquet, P. E. Lippens, L. Aldon, J. Olivier-Fourcade und J. C. Jumas: „In situ  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer Effect Study of Li–CoSn<sub>2</sub> Electrochemical System“. In: *Chemistry of Materials* 18, 26 (2006), S. 6442–6447. DOI: 10.1021/cm062132i.
- [130] Z. R. Ismagilov, A. E. Shalagina, O. Y. Podyacheva, A. V. Ischenko, L. S. Kibis, A. I. Boronin, Y. A. Chesalov, D. I. Kochubey, A. I. Romanenko, O. B. Anikeeva, T. I. Buryakov und E. N. Tkachev: „Structure and electrical conductivity of nitrogen-doped carbon nanofibers“. In: *Carbon* 47, 8 (2009), S. 1922–1929. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.02.034.
- [131] C. Jähne: „Synthese und Charakterisierung von nano- und mikroskalierten Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien“. Dissertation. Universität Heidelberg, 2013.
- [132] D. Jarosch: „Crystal structure refinement and reflectance measurements of hausmannite, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>“. In: *Mineralogy and Petrology* 37, 1 (1987), S. 15–23. DOI: 10.1007/BF01163155.
- [133] N. Jayaprakash, S. K. Das und L. A. Archer: „The rechargeable aluminum-ion battery“. In: *Chemical Communications* 47, 47 (2011), S. 12610–12612. DOI: 10.1039/c1cc15779e.
- [134] L. Ji, Z. Lin, M. Alcoutlabi und X. Zhang: „Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries“. In: *Energy & Environmental Science* 4, 8 (2011), S. 2682–2699. DOI: 10.1039/c0ee00699h.
- [135] C. Jiang, M. Wei, Z. Qi, T. Kudo, I. Honma und H. Zhou: „Particle size dependence of the lithium storage capability and high rate performance of nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub> electrode“. In: *Journal of Power Sources* 166, 1 (2007), S. 239–243. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.01.004.
- [136] W. D. Johnston, R. R. Heikes und D. Sestrich: „The preparation, crystallography, and magnetic properties of the Li<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O system“. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 7, 1 (1958), S. 1–13. DOI: 10.1016/0022-3697(58)90175-6.
- [137] K. Kanamura, H. Tamura und Z. Takehara: „XPS analysis of a lithium surface immersed in propylene carbonate solution containing various salts“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 333, 1-2 (1992), S. 127–142. DOI: 10.1016/0022-0728(92)80386-I.

- [138] N. A. Kaskhedikar und J. Maier: „Lithium Storage in Carbon Nanostructures“. In: *Advanced Materials* 21, 25-26 (2009), S. 2664–2680. DOI: 10.1002/adma.200901079.
- [139] J. Kawakita, T. Miura und T. Kishi: „Lithium insertion and extraction kinetics of  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ “. In: *Journal of Power Sources* 83, 1-2 (1999), S. 79–83. DOI: 10.1016/S0378-7753(99)00270-0.
- [140] T. Kawamura, S. Okada und J. Yamaki: „Decomposition reaction of  $\text{LiPF}_6$ -based electrolytes for lithium ion cells“. In: *Journal of Power Sources* 156, 2 (2006), S. 547–554. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.05.084.
- [141] K. R. Kganyago und P. E. Ngoepe: „Structural and electronic properties of lithium intercalated graphite  $\text{LiC}_6$ “. In: *Physical Review B* 68, 20 (2003), S. 205111. DOI: 10.1103/PhysRevB.68.205111.
- [142] S.-W. Kim, H.-W. Lee, P. Muralidharan, D.-H. Seo, W.-S. Yoon, D. K. Kim und K. Kang: „Electrochemical performance and ex situ analysis of  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  nanowires as anode materials for lithium rechargeable batteries“. In: *Nano Research* 4, 5 (2011), S. 505–510. DOI: 10.1007/s12274-011-0106-0.
- [143] K. Kisu, M. Iijima, E. Iwama, M. Saito, Y. Orikasa, W. Naoi und K. Naoi: „The origin of anomalous large reversible capacity for  $\text{SnO}_2$  conversion reaction“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 2, 32 (2014), S. 13058–13068. DOI: 10.1039/C4TA01994F.
- [144] R. Klingeler, J. Geck, R. Gross, L. Pinsard-Gaudart, A. Revcolevschi, S. Uhlenbruck und B. Büchner: „Magnetism and the charge order transition in lightly doped  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ “. In: *Physical Review B* 65, 17 (2002), S. 174404. DOI: 10.1103/PhysRevB.65.174404.
- [145] K. v. Klitzing, G. Dorda und M. Pepper: „New Method for High-Accuracy Determination of the Fine-Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance“. In: *Physical Review Letters* 45, 6 (1980), S. 494–497. DOI: 10.1103/PhysRevLett.45.494.
- [146] K. von Klitzing: „The quantized Hall effect“. In: *Reviews of Modern Physics* 58, 3 (1986), S. 519–531. DOI: 10.1103/RevModPhys.58.519.
- [147] T. Kolb: „Strukturelle und magnetische Untersuchungen an Lithium-mangan-nickel-phosphaten und Ammoniumvanadaten“. Diplomarbeit. Universität Heidelberg, 2013.
- [148] R. Kosteci und F. McLarnon: „Microprobe study of the effect of Li intercalation on the structure of graphite“. In: *Journal of Power Sources* 119-121 (2003), S. 550–554. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00287-8.
- [149] P. Kubiak, M. Pfanzelt, J. Geserick, U. Hörmann, N. Hüsing, U. Kaiser und M. Wohlfahrt-Mehrens: „Electrochemical evaluation of rutile  $\text{TiO}_2$  nanoparticles as negative electrode for Li-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 194, 2 (2009), S. 1099–1104. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.06.021.
- [150] S. G. Kumar und L. G. Devi: „Review on modified  $\text{TiO}_2$  photocatalysis under UV/visible light. Selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 115, 46 (2011), S. 13211–13241. DOI: 10.1021/jp204364a.
- [151] B. J. Landi, M. J. Ganter, C. D. Cress, R. A. DiLeo und R. P. Raffaele: „Carbon nanotubes for lithium ion batteries“. In: *Energy & Environmental Science* 2, 6 (2009), S. 638–654. DOI: 10.1039/b904116h.

- [152] S. Lany: „Band-structure calculations for the 3d transition metal oxides in GW“. In: *Physical Review B* 87, 8 (2013), S. 085112. DOI: 10.1103/PhysRevB.87.085112.
- [153] D. Larcher, D. Bonnin, R. Cortes, I. Rivals, L. Personnaz und J.-M. Tarascon: „Combined XRD, EXAFS, and Mössbauer Studies of the Reduction by Lithium of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Various Particle Sizes“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 150, 12 (2003), S. A1643–A1650. DOI: 10.1149/1.1622959.
- [154] D. Larcher, C. Masquelier, D. Bonnin, Y. Chabre, V. Masson, J.-B. Leriche und J.-M. Tarascon: „Effect of Particle Size on Lithium Intercalation into  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 150, 1 (2003), S. A133–A139. DOI: 10.1149/1.1528941.
- [155] S. Laruelle, S. Grugeon, P. Poizot, M. Dollé, L. Dupont und J.-M. Tarascon: „On the Origin of the Extra Electrochemical Capacity Displayed by MO/Li Cells at Low Potential“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 149, 5 (2002), S. A627–A634. DOI: 10.1149/1.1467947.
- [156] P. Lavela, G. F. Ortiz, J. L. Tirado, E. Zhecheva, R. Stoyanova und S. Ivanova: „High-Performance Transition Metal Mixed Oxides in Conversion Electrodes: A Combined Spectroscopic and Electrochemical Study“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 111, 38 (2007), S. 14238–14246. DOI: 10.1021/jp074142s.
- [157] Z. Lei, J. Zhang und X. S. Zhao: „Ultrathin MnO<sub>2</sub> nanofibers grown on graphitic carbon spheres as high-performance asymmetric supercapacitor electrodes“. In: *Journal of Materials Chemistry* 22, 1 (2012), S. 153–160. DOI: 10.1039/c1jm13872c.
- [158] Z. Lei, Y. Zhang, H. Wang, Y. Ke, J. Li, F. Li und J. Xing: „Fabrication of wellordered macroporous active carbon with a microporous framework“. In: *Journal of Materials Chemistry* 11, 8 (2001), S. 1975–1977. DOI: 10.1039/b103722f.
- [159] Leibniz-Institut für Informationsinfrastruktur Karlsruhe: *Inorganic Crystal Structure Database*. URL: [http://www2.fiz-karlsruhe.de/icsd\\_home.html](http://www2.fiz-karlsruhe.de/icsd_home.html).
- [160] M. D. Levi und D. Aurbach: „The mechanism of lithium intercalation in graphite film electrodes in aprotic media. Part 1. High resolution slow scan rate cyclic voltammetric studies and modeling“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 421, 1-2 (1997), S. 79–88. DOI: 10.1016/S0022-0728(96)04832-2.
- [161] H. Li, X. Huang und L. Chen: „Anodes based on oxide materials for lithium rechargeable batteries“. In: *Solid State Ionics* 123, 1-4 (1999), S. 189–197. DOI: 10.1016/S0167-2738(99)00081-8.
- [162] L. Li, Z. Guo, A. Du und H. Liu: „Rapid microwave-assisted synthesis of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-graphene nanocomposite and its lithium storage properties“. In: *Journal of Materials Chemistry* 22, 8 (2012), S. 3600–3605. DOI: 10.1039/c2jm15075a.
- [163] S. Li, A. Pasc, V. Fierro und A. Celzard: „Hollow carbon spheres, synthesis and applications – a review“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 4, 33 (2016), S. 12686–12713. DOI: 10.1039/C6TA03802F.
- [164] X. Q. Li, F. M. Peeters und A. K. Geim: „The Hall effect of an inhomogeneous magnetic field in mesoscopic structures“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 9 (1997), S. 8065–8073. DOI: 10.1088/0953-8984/9/38/012.
- [165] Y. Li, P. Xiong, S. von Molnár, S. Wirth, Y. Ohno und H. Ohno: „Hall magnetometry on a single iron nanoparticle“. In: *Applied Physics Letters* 80, 24 (2002), S. 4644–4646. DOI: 10.1063/1.1487921.

- [166] Z. Li, A. Ottmann, E. Thauer, C. Neef, H. Sai, Q. Sun, K. Cendrowski, H.-P. Meyer, Y. Vaynzof, E. Mijowska, J. Xiang und R. Klingeler: „A facile synthesis method and electrochemical studies of a hierarchical structured MoS<sub>2</sub>/C-nanocomposite“. In: *RSC Advances* 6, 79 (2016), S. 76084–76092. DOI: 10.1039/C6RA11214E.
- [167] Z. Li, A. Ottmann, T. Zhang, Q. Sun, H.-P. Meyer, Y. Vaynzof, J. Xiang und R. Klingeler: „Preparation of hierarchical C@MoS<sub>2</sub>@C sandwiched hollow spheres for lithium ion batteries“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 5, 8 (2017), S. 3987–3994. DOI: 10.1039/C6TA10439H.
- [168] Y. Liao, L. Gao, X. Zhang und J. Chen: „Nitrogen-doped hollow carbon spheres with enhanced electrochemical capacitive properties“. In: *Materials Research Bulletin* 47, 7 (2012), S. 1625–1629. DOI: 10.1016/j.materresbull.2012.03.047.
- [169] L. Y. Lim, N. Liu, Y. Cui und M. F. Toney: „Understanding Phase Transformation in Crystalline Ge Anodes for Li-Ion Batteries“. In: *Chemistry of Materials* 26, 12 (2014), S. 3739–3746. DOI: 10.1021/cm501233k.
- [170] B.-Z. Lin und S.-X. Liu: „Ammonium trivanadate(V), NH<sub>4</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>“. In: *Acta Crystallographica C* 55 (1999), S. 1961–1963. DOI: 10.1107/S0108270199007702.
- [171] H. Lindström, S. Södergren, A. Solbrand, H. Rensmo, J. Hjelm, A. Hagfeldt und S.-E. Lindquist: „Li<sup>+</sup> Ion Insertion in TiO<sub>2</sub> (Anatase). 2. Voltammetry on Nanoporous Films“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 101, 39 (1997), S. 7717–7722. DOI: 10.1021/jp970490q.
- [172] K. Lipert, S. Bahr, F. Wolny, P. Atkinson, U. Weißker, T. Mühl, O. G. Schmidt, B. Büchner und R. Klingeler: „An individual iron nanowire-filled carbon nanotube probed by micro-Hall magnetometry“. In: *Applied Physics Letters* 97, 21 (2010), S. 212503. DOI: 10.1063/1.3520146.
- [173] K. Lipert: „Development of a micro-Hall magnetometer and studies of individual Fe-filled carbon nanotubes“. Dissertation. Universität Heidelberg, 2011.
- [174] G. Q. Liu, C. L. Zeng und K. Yang: „Study on the synthesis and properties of LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> rechargeable lithium batteries cathode“. In: *Electrochimica Acta* 47, 20 (2002), S. 3239–3243. DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00174-3.
- [175] L. Liu, F. Xie, J. Lyu, T. Zhao, T. Li und B. G. Choi: „Tin-based anode materials with well-designed architectures for next-generation lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 321 (2016), S. 11–35. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.04.105.
- [176] S. Liu, H. Guillou, A. D. Kent, G. W. Stupian und M. S. Leung: „Effect of probe geometry on the Hall response in an inhomogeneous magnetic field. A numerical study“. In: *Journal of Applied Physics* 83, 11 (1998), S. 6161–6165. DOI: 10.1063/1.367485.
- [177] X.-M. Liu, Z. d. Huang, S. w. Oh, B. Zhang, P.-C. Ma, M. M. Yuen und J.-K. Kim: „Carbon nanotube (CNT)-based composites as electrode material for rechargeable Li-ion batteries: A review“. In: *Composites Science and Technology* 72, 2 (2012), S. 121–144. DOI: 10.1016/j.compscitech.2011.11.019.
- [178] J. Livage: „Synthesis of polyoxovanadates via “chimie douce”“. In: *Coordination Chemistry Reviews* 178-180 (1998), S. 999–1018. DOI: 10.1016/S0010-8545(98)00105-2.

- [179] A. López-Ortega, D. Tobia, E. Winkler, I. V. Golosovsky, G. Salazar-Alvarez, S. Estradé, M. Estrader, J. Sort, M. A. González, S. Suriñach, J. Arbiol, F. Peiró, R. D. Zysler, M. D. Baró und J. Nogués: „Size-dependent passivation shell and magnetic properties in antiferromagnetic/ferrimagnetic core/shell MnO nanoparticles“. In: *Journal of the American Chemical Society* 132, 27 (2010), S. 9398–9407. DOI: 10.1021/ja1021798.
- [180] X. W. Lou, J. S. Chen, P. Chen und L. A. Archer: „One-Pot Synthesis of Carbon-Coated SnO<sub>2</sub> Nanocolloids with Improved Reversible Lithium Storage Properties“. In: *Chemistry of Materials* 21, 13 (2009), S. 2868–2874. DOI: 10.1021/cm900613d.
- [181] X. W. Lou, D. Deng, J. Y. Lee und L. A. Archer: „Preparation of SnO<sub>2</sub>/Carbon Composite Hollow Spheres and Their Lithium Storage Properties“. In: *Chemistry of Materials* 20, 20 (2008), S. 6562–6566. DOI: 10.1021/cm801607e.
- [182] X. W. Lou, C. M. Li und L. A. Archer: „Designed Synthesis of Coaxial SnO<sub>2</sub>@carbon Hollow Nanospheres for Highly Reversible Lithium Storage“. In: *Advanced Materials* 21, 24 (2009), S. 2536–2539. DOI: 10.1002/adma.200803439.
- [183] M. A. Lowe, J. Gao und H. D. Abruña: „In operando X-ray studies of the conversion reaction in Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> lithium battery anodes“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 1, 6 (2013), S. 2094–2103. DOI: 10.1039/c2ta01270g.
- [184] S. Luo, H. Wu, Y. Wu, K. Jiang, J. Wang und S. Fan: „Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles anchored on continuous carbon nanotube network as superior anodes for lithium ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 249 (2014), S. 463–469. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.10.133.
- [185] C. Lupu, J.-G. Mao, J. W. Rabalais, A. M. Guloy und J. W. Richardson: „X-ray and neutron diffraction studies on "Li<sub>4</sub>Sn"“. In: *Inorganic Chemistry* 42, 12 (2003), S. 3765–3771. DOI: 10.1021/ic026235o.
- [186] S. T. Lutta, N. A. Chernova, P. Y. Zavalij und M. S. Whittingham: „Synthesis, crystal structures and magnetic properties of organically templated new layered vanadates: [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, [C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>7</sub> and [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>“. In: *Journal of Materials Chemistry* 14, 19 (2004), S. 2922–2928. DOI: 10.1039/b405150e.
- [187] F. Ma, A. Yuan und J. Xu: „Nanoparticulate Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/VGCF Composite Conversion-Anode Material with Extraordinarily High Capacity and Excellent Rate Capability for Lithium Ion Batteries“. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 6, 20 (2014), S. 18129–18138. DOI: 10.1021/am505022u.
- [188] A. Mabuchi, K. Tokumitsu, H. Fujimoto und T. Kasuh: „Charge-Discharge Characteristics of the Mesocarbon Microbeads Heat-Treated at Different Temperatures“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 142, 4 (1995), S. 1041–1046. DOI: 10.1149/1.2044128.
- [189] L. Q. Mai, C. S. Lao, B. Hu, J. Zhou, Y. Y. Qi, W. Chen, E. D. Gu und Z. L. Wang: „Synthesis and Electrical Transport of Single-Crystal NH<sub>4</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> Nanobelts“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 110, 37 (2006), S. 18138–18141. DOI: 10.1021/jp0645216.
- [190] A. Manthiram, Y. Fu, S.-H. Chung, C. Zu und Y.-S. Su: „Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries“. In: *Chemical Reviews* 114, 23 (2014), S. 11751–11787. DOI: 10.1021/cr500062v.

- [191] G. Maurin, C. Bousquet, F. Henn, P. Bernier, R. Almairac und B. Simon: „Electrochemical intercalation of lithium into multiwall carbon nanotubes“. In: *Chemical Physics Letters* 312, 1 (1999), S. 14–18. DOI: 10.1016/S0009-2614(99)00886-6.
- [192] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman und J. B. Goodenough: „ $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x < 1$ ): A new cathode material for batteries of high energy density“. In: *Materials Research Bulletin* 15, 6 (1980), S. 783–789. DOI: 10.1016/0025-5408(80)90012-4.
- [193] L. Möller: „Ferrite filled Carbon Nanotubes and Titanium Dioxide Carbon Composites as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries“. Bachelorarbeit. Universität Heidelberg, 2017.
- [194] J. Morales, L. Sánchez, F. Martín, F. Berry und X. Ren: „Synthesis and Characterization of Nanometric Iron and Iron-Titanium Oxides by Mechanical Milling: Electrochemical Properties as Anodic Materials in Lithium Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 152, 9 (2005), S. A1748–A1754. DOI: 10.1149/1.1972812.
- [195] M. P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, M. I. Montero, C. J. Serna, A. Roig, L. Casas, B. Martínez und F. Sandiumenge: „Surface and Internal Spin Canting in  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Nanoparticles“. In: *Chemistry of Materials* 11, 11 (1999), S. 3058–3064. DOI: 10.1021/cm991018f.
- [196] F. J. Morin: „Magnetic Susceptibility of  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  with Added Titanium“. In: *Physical Review* 78, 6 (1950), S. 819–820. DOI: 10.1103/PhysRev.78.819.2.
- [197] S.-T. Myung, Y. Sasaki, S. Sakurada, Y.-K. Sun und H. Yashiro: „Electrochemical behavior of current collectors for lithium batteries in non-aqueous alkyl carbonate solution and surface analysis by ToF-SIMS“. In: *Electrochimica Acta* 55, 1 (2009), S. 288–297. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.08.051.
- [198] T. Nagaura und K. Tozawa: „Lithium ion rechargeable battery“. In: *Prog. Batteries Solar Cells* 9 (1990), S. 209.
- [199] K. Nakamoto: *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. 5th edition. Jon Wiley & Sons, 1997.
- [200] C. Neef: „Synthese und Untersuchung mikro- und nanoskaliger  $\text{LiMPO}_4$  (M = Mn, Co) Kathodenmaterialien“. Diplomarbeit. Universität Heidelberg, 2012.
- [201] R. S. Nicholson und I. Shain: „Theory of Stationary Electrode Polarography: Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems“. In: *Analytical Chemistry* 36, 4 (1964), S. 706–723. DOI: 10.1021/ac60210a007.
- [202] J.-H. Nölke: „Elektrochemische Charakterisierung von  $\text{ZnO-C}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-C}$  und  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  Nano- und Mikromaterialien für Lithium-Ionen-Batterien“. Bachelorarbeit. Universität Heidelberg, 2017.
- [203] B. O'Regan und M. Grätzel: „A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal  $\text{TiO}_2$  films“. In: *Nature* 353, 6346 (1991), S. 737–740. DOI: 10.1038/353737a0.
- [204] M. N. Obrovac und V. L. Chevrier: „Alloy negative electrodes for Li-ion batteries“. In: *Chemical Reviews* 114, 23 (2014), S. 11444–11502. DOI: 10.1021/cr500207g.
- [205] M. N. Obrovac und L. Christensen: „Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction“. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 7, 5 (2004), S. A93–A96. DOI: 10.1149/1.1652421.

- [206] T. Ohzuku, T. Kodama und T. Hirai: „Electrochemistry of anatase titanium dioxide in lithium nonaqueous cells“. In: *Journal of Power Sources* 14, 1-3 (1985), S. 153–166. DOI: 10.1016/0378-7753(85)88026-5.
- [207] T. Ohzuku und Y. Makimura: „Layered Lithium Insertion Material of  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ : A Possible Alternative to  $\text{LiCoO}_2$  for Advanced Lithium-Ion Batteries“. In: *Chemistry Letters* 30, 8 (2001), S. 744–745. DOI: 10.1246/cl.2001.744.
- [208] T. Ohzuku, A. Ueda und N. Yamamoto: „Zero-Strain Insertion Material of  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$  for Rechargeable Lithium Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 142, 5 (1995), S. 1431–1435. DOI: 10.1149/1.2048592.
- [209] T. Ohzuku, A. Ueda und M. Kouguchi: „Synthesis and Characterization of  $\text{LiAl}_{1/4}\text{Ni}_{3/4}\text{O}_2$  (R3m) for Lithium-Ion (Shuttlecock) Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 142, 12 (1995), S. 4033–4039. DOI: 10.1149/1.2048458.
- [210] M. Onoda, S. Miyasaka, T. Mutoh und K. Nichogi: „Li local environments and the dynamics in the  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  insertion electrode“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 17, 26 (2005), S. 4057–4071. DOI: 10.1088/0953-8984/17/26/006.
- [211] W. Ostwald: „Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper“. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 34 (1900), S. 495–503. DOI: 10.1515/zpch-1900-3431.
- [212] A. Ottmann, C. Jähne, H.-P. Meyer und R. Klingeler: „Structural, magnetic, and electrochemical properties of  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ “. In: *Materials Research Bulletin* 63 (2015), S. 6–12. DOI: 10.1016/j.materresbull.2014.11.008.
- [213] A. Ottmann, G. S. Zakharova, B. Ehrstein und R. Klingeler: „Electrochemical performance of single crystal belt-like  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  as cathode material for lithium-ion batteries“. In: *Electrochimica Acta* 174 (2015), S. 682–687. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.06.027.
- [214] A. Ottmann: „Synthese und Charakterisierung von  $\text{LiMPO}_4$  (M = Mn, Fe, Ni) Kathodenmaterialien für Lithiumionen-Batterien“. Diplomarbeit. Universität Heidelberg, 2012.
- [215] A. Ottmann, M. Scholz, M. Haft, E. Thauer, P. Schneider, M. Gellesch, C. Nowka, S. Wurmehl, S. Hampel und R. Klingeler: „Electrochemical Magnetization Switching and Energy Storage in Manganese Oxide filled Carbon Nanotubes“. In: *Scientific Reports* 7, 1 (2017), S. 13625. DOI: 10.1038/s41598-017-14014-7.
- [216] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho und H. Morkoç: „A comprehensive review of ZnO materials and devices“. In: *Journal of Applied Physics* 98, 4 (2005), S. 041301. DOI: 10.1063/1.1992666.
- [217] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy und J. B. Goodenough: „Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 144, 4 (1997), S. 1188–1194. DOI: 10.1149/1.1837571.
- [218] S. Panero, M. Pasquali und G. Pistoia: „Rechargeable  $\text{Li}/\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 130, 5 (1983), S. 1225–1227. DOI: 10.1149/1.2119923.
- [219] C.-M. Park, J.-H. Kim, H. Kim und H.-J. Sohn: „Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries“. In: *Chemical Society Reviews* 39, 8 (2010), S. 3115–3141. DOI: 10.1039/b919877f.

- [220] F. M. Peeters und X. Q. Li: „Hall magnetometer in the ballistic regime“. In: *Applied Physics Letters* 72, 5 (1998), S. 572–574. DOI: 10.1063/1.120759.
- [221] K. Persson, V. A. Sethuraman, L. J. Hardwick, Y. Hinuma, Y. S. Meng, A. van der Ven, V. Srinivasan, R. Kostecki und G. Ceder: „Lithium Diffusion in Graphitic Carbon“. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1, 8 (2010), S. 1176–1180. DOI: 10.1021/jz100188d.
- [222] S. Petit, D. Righi und J. Madejová: „Infrared spectroscopy of  $\text{NH}_4^+$ -bearing and saturated clay minerals. A review of the study of layer charge“. In: *Applied Clay Science* 34, 1-4 (2006), S. 22–30. DOI: 10.1016/j.clay.2006.02.007.
- [223] V. Petkov, P. D. Cozzoli, R. Buonsanti, R. Cingolani und Y. Ren: „Size, shape, and internal atomic ordering of nanocrystals by atomic pair distribution functions: A comparative study of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanosized spheres and tetrapods“. In: *Journal of the American Chemical Society* 131, 40 (2009), S. 14264–14266. DOI: 10.1021/ja9067589.
- [224] M. Pfanzelt, P. Kubiak, M. Fleischhammer und M. Wohlfahrt-Mehrens: „ $\text{TiO}_2$  rutile - An alternative anode material for safe lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 196, 16 (2011), S. 6815–6821. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.09.109.
- [225] G. Pistoia, S. Panero, M. Tocci, R. V. Moshitev und V. Manev: „Solid solutions  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  as cathodes for high rate secondary Li batteries“. In: *Solid State Ionics* 13, 4 (1984), S. 311–318. DOI: 10.1016/0167-2738(84)90073-0.
- [226] G. Pistoia, M. Pasquali, G. Wang und L. Li: „Li/ $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  Secondary Batteries: Synthesis and Characterization of an Amorphous Form of the Cathode“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 137, 8 (1990), S. 2365–2370. DOI: 10.1149/1.2086945.
- [227] M. Pohlit, I. Stockem, F. Porrati, M. Huth, C. Schröder und J. Müller: „Experimental and theoretical investigation of the magnetization dynamics of an artificial square spin ice cluster“. In: *Journal of Applied Physics* 120, 14 (2016), S. 142103. DOI: 10.1063/1.4961705.
- [228] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont und J. M. Tarascon: „Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries“. In: *Nature* 407, 6803 (2000), S. 496–499. DOI: 10.1038/35035045.
- [229] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont und J.-M. Tarascon: „Searching for new anode materials for the Li-ion technology: time to deviate from the usual path“. In: *Journal of Power Sources* 97-98 (2001), S. 235–239. DOI: 10.1016/S0378-7753(01)00508-0.
- [230] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon und J.-M. Tarascon: „Rationalization of the Low-Potential Reactivity of 3d-Metal-Based Inorganic Compounds toward Li“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 149, 9 (2002), S. A1212–A1217. DOI: 10.1149/1.1497981.
- [231] A. Ponrouch, C. Frontera, F. Bardé und M. R. Palacín: „Towards a calcium-based rechargeable battery“. In: *Nature Materials* 15, 2 (2016), S. 169–172. DOI: 10.1038/nmat4462.
- [232] T. Prem Kumar, R. Ramesh, Y. Y. Lin und G. T.-K. Fey: „Tin-filled carbon nanotubes as insertion anode materials for lithium-ion batteries“. In: *Electrochemistry Communications* 6, 6 (2004), S. 520–525. DOI: 10.1016/j.elecom.2004.03.009.

- [233] L. Qie, W.-M. Chen, Z.-H. Wang, Q.-G. Shao, X. Li, L.-X. Yuan, X.-L. Hu, W.-X. Zhang und Y.-H. Huang: „Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanofiber Webs as Anodes for Lithium Ion Batteries with a Superhigh Capacity and Rate Capability“. In: *Advanced Materials* 24, 15 (2012), S. 2047–2050. DOI: 10.1002/adma.201104634.
- [234] A. L. M. Reddy, M. M. Shaijumon, S. R. Gowda und P. M. Ajayan: „Coaxial MnO<sub>2</sub>/carbon nanotube array electrodes for high-performance lithium batteries“. In: *Nano Letters* 9, 3 (2009), S. 1002–1006. DOI: 10.1021/nl803081j.
- [235] M. A. Reddy, M. S. Kishore, V. Pralong, V. Caignaert, U. V. Varadaraju und B. Raveau: „Room temperature synthesis and Li insertion into nanocrystalline rutile TiO<sub>2</sub>“. In: *Electrochemistry Communications* 8, 8 (2006), S. 1299–1303. DOI: 10.1016/j.elecom.2006.05.021.
- [236] M. V. Reddy, G. V. Subba Rao und B. V. R. Chowdari: „Metal oxides and oxysalts as anode materials for Li ion batteries“. In: *Chemical Reviews* 113, 7 (2013), S. 5364–5457. DOI: 10.1021/cr3001884.
- [237] J. N. Reimers und J. R. Dahn: „Electrochemical and *In Situ* X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in LiCoO<sub>2</sub>“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 139, 8 (1992), S. 2091–2097. DOI: 10.1149/1.2221184.
- [238] M. Richter: „Bau und Konstruktion einer neuen elektrochemischen In-Situ Zelle für ein MPMS SQUID Magnetometer“. Masterarbeit. Universität Heidelberg, 2017.
- [239] J. Rodriguez-Carvajal: *An Introduction to the Programm Fullprof 2000*. 2001.
- [240] S. Sakurai, A. Namai, K. Hashimoto und S. Ohkoshi: „First observation of phase transformation of all four Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phases ( $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ -phase)“. In: *Journal of the American Chemical Society* 131, 51 (2009), S. 18299–18303. DOI: 10.1021/ja9046069.
- [241] J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, N. H. Thomson, A. J. Kulik, L. Forró, W. Benoit und L. Zuppiroli: „Mechanical properties of carbon nanotubes“. In: *Applied Physics A* 69, 3 (1999), S. 255–260. DOI: 10.1007/s003390050999.
- [242] J. Sangster und C. W. Bale: „The Li-Sn (Lithium-Tin) System“. In: *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 19, 1 (1998), S. 70–75. DOI: 10.1007/s11669-006-5008-6.
- [243] J. Sangster und A. D. Pelton: „The Ge-Li (Germanium-Lithium) system“. In: *Journal of Phase Equilibria* 18, 3 (1997), S. 289–294. DOI: 10.1007/BF02647856.
- [244] L. Schlestein: „Gefüllte Kohlenstoffnanoröhren und Li(Co,Zn)PO<sub>4</sub><sup>tetra</sup> als Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen Batterien“. Bachelorarbeit. Universität Heidelberg, 2015.
- [245] P. Schneider: „Elektrochemische Untersuchungen an nanoskaligen Metalloxid/-Kohlenstoff-Komposit-Materialien für Lithium-Ionen-Batterien“. Bachelorarbeit. Universität Heidelberg, 2014.
- [246] F. Scholz: *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*. 1st edition. Springer, 2002.
- [247] D. Schroer und R. C. Nininger: „Morin Transition in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Microcrystals“. In: *Physical Review Letters* 19, 11 (1967), S. 632–634. DOI: 10.1103/PhysRevLett.19.632.
- [248] L. Schubnikow und W. J. de Haas: „A New Phenomenon in the Change of Resistance in a Magnetic Field of Single Crystals of Bismuth“. In: *Nature* 126, 3179 (1930), S. 500. DOI: 10.1038/126500a0.

- [249] B. Scrosati: „History of lithium batteries“. In: *Journal of Solid State Electrochemistry* 15, 7-8 (2011), S. 1623–1630. DOI: 10.1007/s10008-011-1386-8.
- [250] W. S. Seo, H. H. Jo, K. Lee, B. Kim, S. J. Oh und J. T. Park: „Size-Dependent Magnetic Properties of Colloidal  $Mn_3O_4$  and  $MnO$  Nanoparticles“. In: *Angewandte Chemie International Edition* 43, 9 (2004), S. 1115–1117. DOI: 10.1002/anie.200352400.
- [251] R. Sepahvand, M. Adeli, B. Actinchap und A. Bahari: „Synthesis and Characterization of a New Nanocomposite by Filling of CNT with  $CoFe_2O_4$  Magnetic Nanoparticles and Grafting to Polymer“. In: *Nano* 4, 06 (2009), S. 371–376. DOI: 10.1142/S1793292009001885.
- [252] R. D. Shannon: „Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides“. In: *Acta Crystallographica Section A* 32, 5 (1976), S. 751–767. DOI: 10.1107/S0567739476001551.
- [253] Y. Sharma, N. Sharma, G. V. Subba Rao und B. V. R. Chowdari: „Nanophase  $ZnCo_2O_4$  as a High Performance Anode Material for Li-Ion Batteries“. In: *Advanced Functional Materials* 17, 15 (2007), S. 2855–2861. DOI: 10.1002/adfm.200600997.
- [254] X. Shen, D. Mu, S. Chen, B. Wu und F. Wu: „Enhanced electrochemical performance of  $ZnO$ -loaded/porous carbon composite as anode materials for lithium ion batteries“. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 5, 8 (2013), S. 3118–3125. DOI: 10.1021/am400020n.
- [255] H.-C. Shin, M. Liu, B. Sadanadan und A. M. Rao: „Electrochemical insertion of lithium into multi-walled carbon nanotubes prepared by catalytic decomposition“. In: *Journal of Power Sources* 112, 1 (2002), S. 216–221. DOI: 10.1016/S0378-7753(02)00366-X.
- [256] J.-Y. Shin, D. Samuelis und J. Maier: „Sustained Lithium-Storage Performance of Hierarchical, Nanoporous Anatase  $TiO_2$  at High Rates: Emphasis on Interfacial Storage Phenomena“. In: *Advanced Functional Materials* 21, 18 (2011), S. 3464–3472. DOI: 10.1002/adfm.201002527.
- [257] C. G. Shull, W. A. Strauser und E. O. Wollan: „Neutron Diffraction by Paramagnetic and Antiferromagnetic Substances“. In: *Physical Review* 83, 2 (1951), S. 333–345. DOI: 10.1103/PhysRev.83.333.
- [258] K. E. Silberstein, M. A. Lowe, B. Richards, J. Gao, T. Hanrath und H. D. Abruña: „Operando X-ray scattering and spectroscopic analysis of germanium nanowire anodes in lithium ion batteries“. In: *Langmuir* 31, 6 (2015), S. 2028–2035. DOI: 10.1021/la504382q.
- [259] P. Simon und Y. Gogotsi: „Materials for electrochemical capacitors“. In: *Nature Materials* 7, 11 (2008), S. 845–854. DOI: 10.1038/nmat2297.
- [260] M. D. Slater, D. Kim, E. Lee und C. S. Johnson: „Sodium-Ion Batteries“. In: *Advanced Functional Materials* 23, 8 (2013), S. 947–958. DOI: 10.1002/adfm.201200691.
- [261] S. E. Sloop, J. K. Pugh, S. Wang, J. B. Kerr und K. Kinoshita: „Chemical Reactivity of  $PF_5$  and  $LiPF_6$  in Ethylene Carbonate/Dimethyl Carbonate Solutions“. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 4, 4 (2001), S. A42–A44. DOI: 10.1149/1.1353158.

- [262] S. Södergren, H. Siegbahn, H. Rensmo, H. Lindström, A. Hagfeldt und S.-E. Lindquist: „Lithium Intercalation in Nanoporous Anatase TiO<sub>2</sub> Studied with XPS“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 101, 16 (1997), S. 3087–3090. DOI: 10.1021/jp9639399.
- [263] Q. Song und Z. J. Zhang: „Shape control and associated magnetic properties of spinel cobalt ferrite nanocrystals“. In: *Journal of the American Chemical Society* 126, 19 (2004), S. 6164–6168. DOI: 10.1021/ja049931r.
- [264] L. Spiess, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken und C. Genzel: *Moderne Röntgenbeugung*. 2. Auflage. Teubner Verlag, 2009.
- [265] D. A. Stevens und J. R. Dahn: „The Mechanisms of Lithium and Sodium Insertion in Carbon Materials“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 148, 8 (2001), S. A803–A811. DOI: 10.1149/1.1379565.
- [266] W. Stöber, A. Fink und E. Bohn: „Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range“. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 26, 1 (1968), S. 62–69. DOI: 10.1016/0021-9797(68)90272-5.
- [267] H. L. Störmer, R. Dingle, A. C. Gossard, W. Wiegmann und M. D. Sturge: „Two-dimensional electron gas at a semiconductor-semiconductor interface“. In: *Solid State Communications* 29, 10 (1979), S. 705–709. DOI: 10.1016/0038-1098(79)91010-X.
- [268] F. Su, X. S. Zhao, Y. Wang, L. Wang und J. Y. Lee: „Hollow carbon spheres with a controllable shell structure“. In: *Journal of Materials Chemistry* 16, 45 (2006), S. 4413–4419. DOI: 10.1039/b609971h.
- [269] X. Su, Q. Wu, X. Zhan, J. Wu, S. Wei und Z. Guo: „Advanced titania nanostructures and composites for lithium ion battery“. In: *Journal of Materials Science* 47, 6 (2012), S. 2519–2534. DOI: 10.1007/s10853-011-5974-x.
- [270] G. Sudant, E. Baudrin, D. Larcher und J.-M. Tarascon: „Electrochemical lithium reactivity with nanotextured anatase-type TiO<sub>2</sub>“. In: *Journal of Materials Chemistry* 15, 12 (2005), S. 1263–1269. DOI: 10.1039/b416176a.
- [271] B. Sun, Z. Chen, H.-S. Kim, H. Ahn und G. Wang: „MnO/C core-shell nanorods as high capacity anode materials for lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 196, 6 (2011), S. 3346–3349. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.090.
- [272] S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang und G. Li: „Monodisperse MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Fe, Co, Mn) nanoparticles“. In: *Journal of the American Chemical Society* 126, 1 (2004), S. 273–279. DOI: 10.1021/ja0380852.
- [273] X. Sun, Y. Xu, P. Ding, M. Jia und G. Ceder: „The composite rods of MnO and multi-walled carbon nanotubes as anode materials for lithium ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 244 (2013), S. 690–694. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.11.145.
- [274] A. Tanaka: „Electronic Structure and Phase Transition in V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Importance of 3d Spin-Orbit Interaction and Lattice Distortion“. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 71, 4 (2002), S. 1091–1107. DOI: 10.1143/JPSJ.71.1091.
- [275] W. Tang, Y. Liu, C. Peng, M. Y. Hu, X. Deng, M. Lin, J. Z. Hu und K. P. Loh: „Probing lithium germanide phase evolution and structural change in a germanium-in-carbon nanotube energy storage system“. In: *Journal of the American Chemical Society* 137, 7 (2015), S. 2600–2607. DOI: 10.1021/ja5116259.

- [276] Z. X. Tang, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde und G. C. Hadjipanayis: „Size-dependent Curie temperature in nanoscale  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  particles“. In: *Physical Review Letters* 67, 25 (1991), S. 3602–3605. DOI: 10.1103/PhysRevLett.67.3602.
- [277] R. Taziwa, E. L. Meyer und K. G. Chinyama: „Raman temperature dependence analysis of carbon-doped titanium dioxide nanoparticles synthesized by ultrasonic spray pyrolysis technique“. In: *Journal of Materials Science* 47, 3 (2012), S. 1531–1540. DOI: 10.1007/s10853-011-5943-4.
- [278] A. S. Teja und P.-Y. Koh: „Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles“. In: *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 55, 1-2 (2009), S. 22–45. DOI: 10.1016/j.pcrysgrow.2008.08.003.
- [279] M. M. Thackeray: „Spinel Electrodes for Lithium Batteries“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 82, 12 (1999), S. 3347–3354. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02250.x.
- [280] M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce und J. B. Goodenough: „Lithium insertion into manganese spinels“. In: *Materials Research Bulletin* 18, 4 (1983), S. 461–472. DOI: 10.1016/0025-5408(83)90138-1.
- [281] M. M. Thackeray, W. I. F. David und J. B. Goodenough: „Structural characterization of the lithiated iron oxides  $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $0 < x < 2$ )“. In: *Materials Research Bulletin* 17, 6 (1982), S. 785–793. DOI: 10.1016/0025-5408(82)90029-0.
- [282] E. Thauer: „Einfluss der elektrochemischen De-/Lithiierung auf den Magnetismus und die Struktur von  $\text{Li}_2(\text{Li}_{1-x}\text{M}_x)\text{N}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}$ ),  $\text{LiFeAs}$ ,  $\text{Li}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{PO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ “. Masterarbeit. Universität Heidelberg, 2017.
- [283] E. Thauer: „Präparation und elektrochemische Charakterisierung von neuartigen Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien“. Bachelorarbeit. Universität Heidelberg, 2014.
- [284] F. R. Theobald, J.-G. Theobald, J. C. Vedrine, R. Clad und J. Renard: „Crystal growth, structure, electron paramagnetic resonance and magnetic properties of  $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ “. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 45, 6 (1984), S. 581–587. DOI: 10.1016/0022-3697(84)90050-7.
- [285] M. Thommes: „Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 82, 7 (2010), S. 1059–1073. DOI: 10.1002/cite.201000064.
- [286] TIMCAL: *Carbon Additives for the Negative Electrode of Lithium-Ion Batteries*. 2012.
- [287] A. D. W. Todd, R. E. Mar und J. R. Dahn: „Combinatorial Study of Tin-Transition Metal Alloys as Negative Electrodes for Lithium-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 153, 10 (2006), S. A1998–A2005. DOI: 10.1149/1.2257985.
- [288] A. D. W. Todd, R. E. Mar und J. R. Dahn: „Tin–Transition Metal–Carbon Systems for Lithium-Ion Battery Negative Electrodes“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 154, 6 (2007), S. A597–A604. DOI: 10.1149/1.2724741.
- [289] K. Tokumitsu, A. Mabuchi, H. Fujimoto und T. Kasuh: „Electrochemical Insertion of Lithium into Carbon Synthesized from Condensed Aromatics“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 143, 7 (1996), S. 2235–2239. DOI: 10.1149/1.1836986.

- [290] J. C. Trombe, O. Szajwaj, P. Salles und J. Galy: „Synthesis of new mixed valence compounds  $MV^{5+}V_2^{4+}O_7$  ( $M = NH_4, K$ ): Crystal structure of  $NH_4V_3O_7$  and electrical properties of  $KV_3O_7$ “. In: *Journal of Solid State Chemistry* 180, 7 (2007), S. 2102–2109. DOI: 10.1016/j.jssc.2007.04.024.
- [291] P. Trucano und R. Chen: „Structure of graphite by neutron diffraction“. In: *Nature* 258, 5531 (1975), S. 136–137. DOI: 10.1038/258136a0.
- [292] S. V. Trukhanov, I. O. Troyanchuk, I. A. Bobrikov, V. G. Simkin und A. M. Balagurov: „Crystal structure phase separation in anion-deficient  $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{3-\delta}$  manganite system“. In: *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques* 1, 6 (2007), S. 705–710. DOI: 10.1134/S1027451007060158.
- [293] F. Tuinstra und J. L. Koenig: „Raman Spectrum of Graphite“. In: *The Journal of Chemical Physics* 53, 3 (1970), S. 1126–1130. DOI: 10.1063/1.1674108.
- [294] R. W. Tyler: „The Magnetic Susceptibility of MnO as a Function of the Temperature“. In: *Physical Review* 44, 9 (1933), S. 776–777. DOI: 10.1103/PhysRev.44.776.
- [295] United Nations: *Historic Paris Agreement on Climate Change*. URL: <http://newsroom.unfccc.int/unfccc-newsroom/finale-cop21/>.
- [296] E. Vavilova, I. Hellmann, V. Kataev, C. Täschner, B. Büchner und R. Klingeler: „Magnetic properties of vanadium oxide nanotubes probed by static magnetization and  $^{51}V$  NMR“. In: *Physical Review B* 73, 14 (2006), S. 144417. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.144417.
- [297] P. Verma, P. Maire und P. Novák: „A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries“. In: *Electrochimica Acta* 55, 22 (2010), S. 6332–6341. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.05.072.
- [298] D. Vernardou, M. Apostolopoulou, D. Louloudakis, N. Katsarakis und E. Koudoumas: „Hydrothermal growth and characterization of shape-controlled  $NH_4V_3O_8$ “. In: *New Journal of Chemistry* 38, 5 (2014), S. 2098–2104. DOI: 10.1039/c3nj01446k.
- [299] E. J. W. Verwey und P. W. Haayman: „Electronic conductivity and transition point of magnetite ( $Fe_3O_4$ )“. In: *Physica* 8, 9 (1941), S. 979–987. DOI: 10.1016/S0031-8914(41)80005-6.
- [300] E. J. W. Verwey, P. W. Haayman und F. C. Romeijn: „Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel Structures II. Electronic Conductivity“. In: *The Journal of Chemical Physics* 15, 4 (1947), S. 181–187. DOI: 10.1063/1.1746466.
- [301] M. Wagemaker, W. J. H. Borghols und F. M. Mulder: „Large impact of particle size on insertion reactions. A case for anatase  $Li_xTiO_2$ “. In: *Journal of the American Chemical Society* 129, 14 (2007), S. 4323–4327. DOI: 10.1021/ja067733p.
- [302] M. Wagemaker, G. J. Kearley, A. A. van Well, H. Mutka und F. M. Mulder: „Multiple Li positions inside oxygen octahedra in lithiated  $TiO_2$  anatase“. In: *Journal of the American Chemical Society* 125, 3 (2003), S. 840–848. DOI: 10.1021/ja028165q.
- [303] M. Wagemaker, D. P. Singh, W. J. H. Borghols, U. Lafont, L. Haverkate, V. K. Peterson und F. M. Mulder: „Dynamic solubility limits in nanosized olivine  $LiFePO_4$ “. In: *Journal of the American Chemical Society* 133, 26 (2011), S. 10222–10228. DOI: 10.1021/ja2026213.

- [304] M. Wagemaker, R. van de Krol, A. P. M. Kentgens, A. A. van Well und F. M. Mulder: „Two Phase Morphology Limits Lithium Diffusion in TiO<sub>2</sub> (Anatase): A <sup>7</sup>Li MAS NMR Study“. In: *Journal of the American Chemical Society* 123, 46 (2001), S. 11454–11461. DOI: 10.1021/ja0161148.
- [305] F. Walz: „The Verwey transition - a topical review“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 14, 12 (2002), S. R285–R340. DOI: 10.1088/0953-8984/14/12/203.
- [306] C. Wang und J. Hong: „Ionic/Electronic Conducting Characteristics of LiFePO<sub>4</sub> Cathode Materials“. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 10, 3 (2007), S. A65–A69. DOI: 10.1149/1.2409768.
- [307] H. Wang, T. Maiyalagan und X. Wang: „Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications“. In: *ACS Catalysis* 2, 5 (2012), S. 781–794. DOI: 10.1021/cs200652y.
- [308] H. Wang, K. Huang, S. Liu, C. Huang, W. Wang und Y. Ren: „Electrochemical property of NH<sub>4</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> · 0.2 H<sub>2</sub>O flakes prepared by surfactant assisted hydrothermal method“. In: *Journal of Power Sources* 196, 2 (2011), S. 788–792. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.07.022.
- [309] H. Wang, K. Huang, Y. Ren, X. Huang, S. Liu und W. Wang: „NH<sub>4</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/carbon nanotubes composite cathode material with high capacity and good rate capability“. In: *Journal of Power Sources* 196, 22 (2011), S. 9786–9791. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.08.015.
- [310] H. Wang, Y. Ren, W. Wang, X. Huang, K. Huang, Y. Wang und S. Liu: „NH<sub>4</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> nanorod as a high performance cathode material for rechargeable Li-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 199 (2012), S. 315–321. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.10.069.
- [311] J. Wang, P. King und R. A. Huggins: „Investigations of binary lithium-zinc, lithium-cadmium and lithium-lead alloys as negative electrodes in organic solvent-based electrolyte“. In: *Solid State Ionics* 20, 3 (1986), S. 185–189. DOI: 10.1016/0167-2738(86)90212-2.
- [312] J. Wang, Y.-C. K. Chen-Wiegart und J. Wang: „In situ three-dimensional synchrotron X-Ray nanotomography of the (de)lithiation processes in tin anodes“. In: *Angewandte Chemie International Edition* 53, 17 (2014), S. 4460–4464. DOI: 10.1002/anie.201310402.
- [313] J. Wang und X. Sun: „Understanding and recent development of carbon coating on LiFePO<sub>4</sub> cathode materials for lithium-ion batteries“. In: *Energy & Environmental Science* 5, 1 (2012), S. 5163–5185. DOI: 10.1039/c1ee01263k.
- [314] K. Wang, A. Ottmann, J. Zhang, H.-P. Meyer und R. Klingeler: „Synthesis, growth mechanism, and morphology control of LiFe<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>PO<sub>4</sub> via a microwave-assisted hydrothermal method“. In: *Journal of Materials Research* 30, 7 (2015), S. 914–923. DOI: 10.1557/jmr.2015.63.
- [315] L. Wang, L. Zhuo, H. Cheng, C. Zhang und F. Zhao: „Porous carbon nanotubes decorated with nanosized cobalt ferrite as anode materials for high-performance lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 283 (2015), S. 289–299. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.02.138.

- [316] X. Wang, H. Zhang, L. Liu, W. Li und P. Cao: „Controlled morphologies and growth direction of  $\text{WO}_3$  nanostructures hydrothermally synthesized with citric acid“. In: *Materials Letters* 130 (2014), S. 248–251. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.05.138.
- [317] Y. Wang, M. Wu, Z. Jiao und J. Y. Lee: „Sn@CNT and Sn@C@CNT nanostructures for superior reversible lithium ion storage“. In: *Chemistry of Materials* 21, 14 (2009), S. 3210–3215. DOI: 10.1021/cm900702d.
- [318] Z.-H. Wang, L.-X. Yuan, Q.-G. Shao, F. Huang und Y.-H. Huang: „ $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanocrystals anchored on multi-walled carbon nanotubes as high-performance anode materials for lithium-ion batteries“. In: *Materials Letters* 80 (2012), S. 110–113. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.04.056.
- [319] Z. Wang, D. Luan, S. Madhavi, Y. Hu und X. W. D. Lou: „Assembling carbon-coated  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  hollow nanohorns on the CNT backbone for superior lithium storage capability“. In: *Energy & Environmental Science* 5, 1 (2012), S. 5252–5256. DOI: 10.1039/C1EE02831F.
- [320] T. Weirich, M. Winterer, S. Seifried, H. Hahn und H. Fuess: „Rietveld analysis of electron powder diffraction data from nanocrystalline anatase,  $\text{TiO}_2$ “. In: *Ultramicroscopy* 81, 3-4 (2000), S. 263–270. DOI: 10.1016/S0304-3991(99)00189-8.
- [321] Y. Wen, B. Wang, B. Luo und L. Wang: „Long-Term Cycling Performance of Nitrogen-Doped Hollow Carbon Nanospheres as Anode Materials for Sodium-Ion Batteries“. In: *European Journal of Inorganic Chemistry* 2016, 13-14 (2016), S. 2051–2055. DOI: 10.1002/ejic.201501172.
- [322] K. Wenelska, C. Neef, L. Schlestein, R. Klingeler, R. J. Kalenczuk und E. Mijowska: „Carbon nanotubes decorated by mesoporous cobalt oxide as electrode material for lithium-ion batteries“. In: *Chemical Physics Letters* 635 (2015), S. 185–189. DOI: 10.1016/j.cpllett.2015.06.072.
- [323] K. Wenelska, A. Ottmann, D. Moszyński, P. Schneider, R. Klingeler und E. Mijowska: „Facile synthesis N-doped hollow carbon spheres from spherical solid silica“. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 511 (2017), S. 203–208. DOI: 10.1016/j.jcis.2017.10.003.
- [324] K. Wenelska, A. Ottmann, P. Schneider, E. Thauer, R. Klingeler und E. Mijowska: „Hollow carbon sphere/metal oxide nanocomposites anodes for lithium-ion batteries“. In: *Energy* 103 (2016), S. 100–106. DOI: 10.1016/j.energy.2016.02.063.
- [325] K. Wenelska, A. Ottmann, P. Schneider, E. Thauer, R. Klingeler und E. Mijowska: „Hollow carbon sphere/metal oxide nanocomposite anodes for lithium-ion batteries“. In: *arXiv*: 1609.06523 (2016). URL: <https://arxiv.org/abs/1609.06523>.
- [326] K. West, B. Zachau-Christiansen, S. Skaarup, Y. Saidi, J. Barker, I. I. Olsen, R. Pynenburg und R. Koksang: „Comparison of  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  Cathode Materials Prepared by Different Methods“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 143, 3 (1996), S. 820–825. DOI: 10.1149/1.1836543.
- [327] A. H. White und L. H. Germer: „The Rate of Oxidation of Copper at Room Temperature“. In: *Transactions of The Electrochemical Society* 81, 1 (1942), S. 305–319. DOI: 10.1149/1.3071381.

- [328] M. S. Whittingham: „Chemistry of intercalation compounds: Metal guests in chalcogenide hosts“. In: *Progress in Solid State Chemistry* 12, 1 (1978), S. 41–99. DOI: 10.1016/0079-6786(78)90003-1.
- [329] F. Wilhelmi: „Untersuchungen nanostrukturierter Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C-, SnO<sub>2</sub>/C- und S/C-Kompositmaterialien für elektrochemische Energiespeicher“. Bachelorarbeit. Universität Heidelberg, 2016.
- [330] M. Winter und J. O. Besenhard: „Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites“. In: *Electrochimica Acta* 45, 1-2 (1999), S. 31–50. DOI: 10.1016/S0013-4686(99)00191-7.
- [331] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr und P. Novák: „Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries“. In: *Advanced Materials* 10, 10 (1998), S. 725–763. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z.
- [332] C. Wu und Y. Xie: „Promising vanadium oxide and hydroxide nanostructures: from energy storage to energy saving“. In: *Energy & Environmental Science* 3, 9 (2010), S. 1191–1206. DOI: 10.1039/c0ee00026d.
- [333] F. Wu, L. Wang, C. Wu und Y. Bai: „Structural characterization and electrochemical performance of lithium trivanadate synthesized by microwave sol-gel method“. In: *Electrochimica Acta* 54, 20 (2009), S. 4613–4619. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.03.061.
- [334] M.-S. Wu, P.-C. J. Chiang, J.-T. Lee und J.-C. Lin: „Synthesis of Manganese Oxide Electrodes with Interconnected Nanowire Structure as an Anode Material for Rechargeable Lithium Ion Batteries“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 109, 49 (2005), S. 23279–23284. DOI: 10.1021/jp054740b.
- [335] S. Wu, C. Han, J. Iocozzia, M. Lu, R. Ge, R. Xu und Z. Lin: „Germanium-Based Nanomaterials for Rechargeable Batteries“. In: *Angewandte Chemie International Edition* 55, 28 (2016), S. 7898–7922. DOI: 10.1002/anie.201509651.
- [336] Z.-S. Wu, W. Ren, L. Xu, F. Li und H.-M. Cheng: „Doped graphene sheets as anode materials with superhigh rate and large capacity for lithium ion batteries“. In: *ACS Nano* 5, 7 (2011), S. 5463–5471. DOI: 10.1021/nn2006249.
- [337] H. Xia, M. Lai und L. Lu: „Nanoflaky MnO<sub>2</sub>/carbon nanotube nanocomposites as anode materials for lithium-ion batteries“. In: *Journal of Materials Chemistry* 20, 33 (2010), S. 6896–6902. DOI: 10.1039/c0jm00759e.
- [338] Z. Xiong, Y. S. Yun und H.-J. Jin: „Applications of Carbon Nanotubes for Lithium Ion Battery Anodes“. In: *Materials* 6, 3 (2013), S. 1138–1158. DOI: 10.3390/ma6031138.
- [339] Z. Xiu, X. Hao, Y. Wu, Q. Lu und S. Liu: „Graphene-bonded and -encapsulated mesoporous TiO<sub>2</sub> microspheres as a high-performance anode material for lithium ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 287 (2015), S. 334–340. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.04.086.
- [340] G.-L. Xu, Y.-F. Xu, H. Sun, F. Fu, X.-M. Zheng, L. Huang, J.-T. Li, S.-H. Yang und S.-G. Sun: „Facile synthesis of porous MnO/C nanotubes as a high capacity anode material for lithium ion batteries“. In: *Chemical Communications* 48, 68 (2012), S. 8502–8504. DOI: 10.1039/c2cc34218a.

- [341] J.-S. Xu und Y.-J. Zhu: „Monodisperse  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  magnetic mesoporous microspheres as anode materials for lithium-ion batteries“. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 4, 9 (2012), S. 4752–4757. DOI: 10.1021/am301123f.
- [342] K. Xu: „Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries“. In: *Chemical Reviews* 104, 10 (2004), S. 4303–4418. DOI: 10.1021/cr030203g.
- [343] S.-D. Xu, Y.-B. Zhu, Q.-C. Zhuang und C. Wu: „Hydrothermal synthesis of manganese oxides/carbon nanotubes composites as anode materials for lithium ion batteries“. In: *Materials Research Bulletin* 48, 9 (2013), S. 3479–3484. DOI: 10.1016/j.materresbull.2013.05.041.
- [344] Y.-N. Xu und W. Y. Ching: „Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals“. In: *Physical Review B* 48, 7 (1993), S. 4335–4351. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.4335.
- [345] N. Yabuuchi und T. Ohzuku: „Novel lithium insertion material of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for advanced lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 119-121 (2003), S. 171–174. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00173-3.
- [346] N. Yan, X. Zhou, Y. Li, F. Wang, H. Zhong, H. Wang und Q. Chen: „ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Nanoparticles Wrapped in Multi-walled Carbon Nanotubes With Enhanced Lithium Storage Capability“. In: *Scientific Reports* 3 (2013), S. 3392. DOI: 10.1038/srep03392.
- [347] S. J. Yang, S. Nam, T. Kim, J. H. Im, H. Jung, J. H. Kang, S. Wi, B. Park und C. R. Park: „Preparation and exceptional lithium anodic performance of porous carbon-coated ZnO quantum dots derived from a metal-organic framework“. In: *Journal of the American Chemical Society* 135, 20 (2013), S. 7394–7397. DOI: 10.1021/ja311550t.
- [348] T. Yang, C. Shen, Z. Li, H. Zhang, C. Xiao, S. Chen, Z. Xu, D. Shi, J. Li und H. Gao: „Highly ordered self-assembly with large area of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles and the magnetic properties“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 109, 49 (2005), S. 23233–23236. DOI: 10.1021/jp054291f.
- [349] Y. Yang, X. Ji, M. Jing, H. Hou, Y. Zhu, L. Fang, X. Yang, Q. Chen und C. E. Banks: „Carbon dots supported upon N-doped  $\text{TiO}_2$  nanorods applied into sodium and lithium ion batteries“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 3, 10 (2015), S. 5648–5655. DOI: 10.1039/C4TA05611F.
- [350] Z. Yang, D. Choi, S. Kerisit, K. M. Rosso, D. Wang, J. Zhang, G. L. Graff und J. Liu: „Nanostructures and lithium electrochemical reactivity of lithium titanites and titanium oxides: A review“. In: *Journal of Power Sources* 192, 2 (2009), S. 588–598. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.02.038.
- [351] R. Yazami und P. Touzain: „A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators“. In: *Journal of Power Sources* 9, 3 (1983), S. 365–371. DOI: 10.1016/0378-7753(83)87040-2.
- [352] F. Yin, X. Su, Z. Li und J. Wang: „Thermodynamic assessment of the Li–Sn (Lithium–Tin) system“. In: *Journal of Alloys and Compounds* 393, 1-2 (2005), S. 105–108. DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.09.047.
- [353] M. Yonemura, A. Yamada, Y. Takei, N. Sonoyama und R. Kanno: „Comparative Kinetic Study of Olivine  $\text{Li}_x\text{MPO}_4$  (M=Fe, Mn)“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 151, 9 (2004), S. A1352–A1356. DOI: 10.1149/1.1773731.

- [354] S. B. Yoon, K. Sohn, J. Y. Kim, C.-H. Shin, J.-S. Yu und T. Hyeon: „Fabrication of Carbon Capsules with Hollow Macroporous Core/Mesoporous Shell Structures“. In: *Advanced Materials* 14, 1 (2002), S. 19–21. DOI: 10.1002/1521-4095(20020104)14:1<19::AID-ADMA19>3.0.CO;2-X.
- [355] S. Yoon, C.-M. Park und H.-J. Sohn: „Electrochemical Characterizations of Germanium and Carbon-Coated Germanium Composite Anode for Lithium-Ion Batteries“. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 11, 4 (2008), S. A42–A45. DOI: 10.1149/1.2836481.
- [356] A. Yoshino: „The birth of the lithium-ion battery“. In: *Angewandte Chemie International Edition* 51, 24 (2012), S. 5798–5800. DOI: 10.1002/anie.201105006.
- [357] J. Yuan, X. Zhang, C. Chen, Y. Hao, R. Agrawal, C. Wang, W. Li, H. Yu, Y. Yu, X. Zhu, Z. Xiong und Y. Xie: „Facile fabrication of three-dimensional porous ZnO thin films on Ni foams for lithium ion battery anodes“. In: *Materials Letters* 190 (2017), S. 37–39. DOI: 10.1016/j.matlet.2016.12.126.
- [358] S. Yuan, Z. Zhou und G. Li: „Structural evolution from mesoporous  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C and  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanospheres and their lithium storage performances“. In: *CrytEngComm* 13, 14 (2011), S. 4709–4713. DOI: 10.1039/c0ce00902d.
- [359] K. Zaghib, A. Mauger und C. M. Julien: „Overview of olivines in lithium batteries for green transportation and energy storage“. In: *Journal of Solid State Electrochemistry* 16, 3 (2012), S. 835–845. DOI: 10.1007/s10008-011-1629-8.
- [360] G. S. Zakharova, I. Hellmann, V. L. Volkov, C. Täschner, A. Bachmatiuk, A. Leonhardt, R. Klingeler und B. Büchner: „Vanadium dioxide nanobelts: Hydrothermal synthesis and magnetic properties“. In: *Materials Research Bulletin* 45, 9 (2010), S. 1118–1121. DOI: 10.1016/j.materresbull.2010.06.001.
- [361] G. S. Zakharova, A. Ottmann, B. Ehrstein und R. Klingeler: „Microwave-assisted hydrothermal synthesis of NH<sub>4</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> microcrystals with controllable morphology“. In: *Materials Research Bulletin* 83 (2016), S. 225–229. DOI: 10.1016/j.materresbull.2016.06.010.
- [362] G. S. Zakharova, A. Ottmann, B. Ehrstein, A. P. Tyutyunnik, Q. Zhu, S. Lu, V. I. Voronin, A. N. Enyashin und R. Klingeler: „A new polymorph of NH<sub>4</sub>V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>: Synthesis, structure, magnetic and electrochemical properties“. In: *Solid State Sciences* 61 (2016), S. 225–231. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2016.10.003.
- [363] G. S. Zakharova, A. Ottmann, L. Möller, E. I. Andreikov, Z. A. Fattakhova, I. S. Puzyrev, Q. Zhu, E. Thauer und R. Klingeler: „TiO<sub>2</sub>/C nanocomposites prepared by thermal annealing of titanium glycerolate as anode materials for lithium-ion batteries“. In: *Manuskript bereit zur Einreichung* (2017).
- [364] G. S. Zakharova, C. Täschner, T. Kolb, C. Jähne, A. Leonhardt, B. Büchner und R. Klingeler: „Morphology controlled NH<sub>4</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> microcrystals by hydrothermal synthesis“. In: *Dalton Transactions* 42, 14 (2013), S. 4897–4902. DOI: 10.1039/c3dt32550d.
- [365] G. S. Zakharova, A. P. Tyutyunnik, Q. Zhu, Y. Liu und W. Chen: „Hydrothermal synthesis and thermal stability of self-assembling NH<sub>4</sub>V<sub>3</sub>O<sub>7</sub> microcrystals“. In: *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 60, 6 (2015), S. 653–657. DOI: 10.1134/S0036023615060194.

- [366] G. S. Zakharova, V. L. Volkov, C. Täschner, I. Hellmann, A. Leonhardt, R. Klingeler und B. Büchner: „Synthesis and characterization of  $V_3O_7 \cdot H_2O$  nanobelts“. In: *Solid State Communications* 149, 19-20 (2009), S. 814–817. DOI: 10.1016/j.ssc.2009.02.001.
- [367] P. Y. Zavalij, T. Chirayil und M. S. Whittingham: „Layered Tetramethylammonium Vanadium Oxide  $[N(CH_3)_4]V_3O_7$  by X-ray Rietveld Refinement“. In: *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* 53, 7 (1997), S. 879–881. DOI: 10.1107/S0108270197000474.
- [368] M. Zeilinger und T. F. Fässler: „Structural and thermodynamic similarities of phases in the Li-Tt (Tt = Si, Ge) systems: Redetermination of the lithium-rich side of the Li-Ge phase diagram and crystal structures of  $Li_{17}Si_{4.0-x}Ge_x$  for  $x = 2.3, 3.1, 3.5$ , and 4 as well as  $Li_{4.1}Ge$ “. In: *Dalton Transactions* 43, 40 (2014), S. 14959–14970. DOI: 10.1039/c4dt00743c.
- [369] R. Zeus: „Untersuchung von  $Li_2FeSiO_4$ -C Kompositmaterialien und SnCo-gefüllten Kohlenstoffnanoröhren als Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien“. Bachelorarbeit. Universität Heidelberg, 2016.
- [370] C. Q. Zhang, J. P. Tu, Y. F. Yuan, X. H. Huang, X. T. Chen und F. Mao: „Electrochemical Performances of Ni-Coated ZnO as an Anode Material for Lithium-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 154, 2 (2007), S. A65–A69. DOI: 10.1149/1.2400609.
- [371] J. Zhang und Y. Xia: „Co-Sn Alloys as Negative Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 153, 8 (2006), S. A1466–A1471. DOI: 10.1149/1.2204871.
- [372] K. Zhang, X. Li, J. Liang, Y. Zhu, L. Hu, Q. Cheng, C. Guo, N. Lin und Y. Qian: „Nitrogen-doped porous interconnected double-shelled hollow carbon spheres with high capacity for lithium ion batteries and sodium ion batteries“. In: *Electrochimica Acta* 155 (2015), S. 174–182. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.12.108.
- [373] S. S. Zhang, M. S. Ding, K. Xu, J. Allen und T. R. Jow: „Understanding Solid Electrolyte Interface Film Formation on Graphite Electrodes“. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 4, 12 (2001), S. A206–A208. DOI: 10.1149/1.1414946.
- [374] W.-J. Zhang: „A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 196, 1 (2011), S. 13–24. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.07.020.
- [375] W.-M. Zhang, J.-S. Hu, Y.-G. Guo, S.-F. Zheng, L.-S. Zhong, W.-G. Song und L.-J. Wan: „Tin-Nanoparticles Encapsulated in Elastic Hollow Carbon Spheres for High-Performance Anode Material in Lithium-Ion Batteries“. In: *Advanced Materials* 20, 6 (2008), S. 1160–1165. DOI: 10.1002/adma.200701364.
- [376] J. Zhao, Y. Liu, M. Fan, L. Yuan und X. Zou: „From solid-state metal alkoxides to nanostructured oxides: A precursor-directed synthetic route to functional inorganic nanomaterials“. In: *Inorganic Chemistry Frontiers* 2, 3 (2015), S. 198–212. DOI: 10.1039/C4QI00191E.
- [377] H. Zheng, J. Li, X. Song, G. Liu und V. S. Battaglia: „A comprehensive understanding of electrode thickness effects on the electrochemical performances of Li-ion battery cathodes“. In: *Electrochimica Acta* 71 (2012), S. 258–265. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.03.161.

- 
- [378] T. Zheng, Y. Liu, E. W. Fuller, S. Tseng, U. von Sacken und J. R. Dahn: „Lithium Insertion in High Capacity Carbonaceous Materials“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 142, 8 (1995), S. 2581–2590. DOI: 10.1149/1.2050057.
- [379] K. Zhong, X. Xia, B. Zhang, H. Li, Z. Wang und L. Chen: „MnO powder as anode active materials for lithium ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 195, 10 (2010), S. 3300–3308. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.133.
- [380] K. Zhong, B. Zhang, S. Luo, W. Wen, H. Li, X. Huang und L. Chen: „Investigation on porous MnO microsphere anode for lithium ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 196, 16 (2011), S. 6802–6808. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.10.031.
- [381] Y. Zou und Y. Wang: „Sn@CNT Nanostructures Rooted in Graphene with High and Fast Li-Storage Capacities“. In: *ACS Nano* 5, 10 (2011), S. 8108–8114. DOI: 10.1021/nn2027159.
- [382] R. D. Zysler, D. Fiorani, A. M. Testa, L. Suber, E. Agostinelli und M. Godinho: „Size dependence of the spin-flop transition in hematite nanoparticles“. In: *Physical Review B* 68, 21 (2003), S. 212408. DOI: 10.1103/PhysRevB.68.212408.



## Danksagungen

Ich danke allen Personen, die inhaltlich und/oder anderweitig zur Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich danke Rüdiger Klingeler für die hervorragende Betreuung, insbesondere für das Vertrauen in meine Arbeit.

Ich danke Wolfram Jägermann für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ich danke den (ehemaligen) Studenten Elisa, Philip, Benjamin, Lucas, Rouven, Florian, Lucas und Jan-Hinrich, ohne deren Messergebnisse diese Arbeit nicht existieren würde.

Ich danke Galina Zakharova für ihre Offenheit, die unsere Zusammenarbeit produktiv und freundschaftlich werden ließ.

Ich danke Malte Bartenwerfer für die kompetente Ablage der CNT auf dem Hall-Sensor.

Ich danke Rüdiger, Elisa, Johannes und Jenni für wertvolle Korrekturvorschläge zur Verbesserung dieser Arbeit.

Ich danke allen (ehemaligen) Kollegen für eine schöne Arbeitsatmosphäre, in der viele Freundschaften geschlossen wurden.

Ich danke meiner Familie, meinen Freunden und meiner Freundin Jenni, in deren aller Gesellschaft ich mich sehr wohl fühle.



## Errata (18.03.2018)

- Seite 27: Anstatt „(CH<sub>2</sub>OCO<sub>2</sub>Li)<sub>2</sub>“ sollte es „(CH<sub>2</sub>OCO<sub>2</sub>Li)“ heißen.
- Seite 42: In der Bildunterschrift von Abbildung 1.8 sollte der Nebensatz „, auf die angelegte Stromstärke  $I$  normiert,“ nicht vorhanden sein.
- Seite 50: In Abbildung 2.4 b) sind bei der Beschriftung die Linienfarben für Zyklus 2 und Zyklus 10 vertauscht. Zyklus 2 ist als rote Linie und Zyklus 10 als blaue Linie dargestellt.
- Seite 54/55: Sowohl im Text (Seite 54 unten) als auch in Abbildung 2.7 ist das externe Magnetfeld fälschlicherweise mit „ $\mu_0 H = 0,01 \text{ T}$ “ angegeben. Anstatt dessen wurde bei  $\mu_0 H = 0,1 \text{ T}$  gemessen.
- Seite 83: In Abbildung 2.22 a) sind bei der Beschriftung die Symbole für Ge@CNT und CoSn@CNT vertauscht. Die spezifischen Kapazitäten von Ge@CNT sind als rote Quadrate und diejenigen von CoSn@CNT als grüne Dreiecke dargestellt.
- Seite 95: In Abbildung 3.4 d) sind bei der Beschriftung die Symbole für Lithiierung und Delithiierung vertauscht. Die spezifischen Kapazitäten beim Lithieren sind als gefüllte blaue Rauten und diejenigen beim Delithieren als offene blaue Rauten dargestellt.
- Seite 121: In Abbildung 5.4 b) sind bei der Beschriftung die Liniensymbole für Lithiierung und Delithiierung vertauscht. Die Potentialverläufe von Lithierungszyklen sind als gestrichelte Linien und diejenigen von Delithierungszyklen als durchgezogene Linien dargestellt.
- Seite 159: In Abbildung A.13 a) sollte es anstatt „delithiiert“ „lithiiert“ heißen.

