

Köln, 15.12.2012

Autor: Sanjay Mathur

Schlussbericht zum Teilprojekt

AP 150/321

der Universität zu Köln

im Projekt

„**K**onzeptstudien für neuartige **L**ithium-Ionen-Zellen auf  
der Basis von **W**erkstoff-**I**nnovationen (KoLiWIn)“

Förderkennzeichen: 03SF0343F

Projektlaufzeit: 1.07.2009 – 30.06.2012

Gefördert vom:



**Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung**

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei dem Autor.

## Inhalt

1	Einleitung .....	3
1.1	Aufgabenstellung .....	3
1.2	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde .....	3
1.3	Wissenschaftlich, technischer Stand, an den angeknüpft wurde .....	6
1.3.1	Anorganische Nanodrähte mittels chemischer Gasphasenabscheidung .....	8
1.3.2	Anorganische Nanodrähte mittels Elektrosponnen .....	11
1.4	Zusammenarbeit mit anderen Stellen .....	13
2	Hauptteil .....	13
2.1	Modularer CVD-Aufbau .....	14
2.2	Nanodrahtanoden mittels chemischer Gasphasenabscheidung .....	16
2.2.1	SnO <sub>2</sub> -Nanodraht funktionalisierte Stromableiter .....	17
2.2.2	Nanostrukturierte Filme von Ni <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> /SnO <sub>2</sub> Heterostrukturen .....	24
2.2.3	Ge-Nanodraht funktionalisierte Stromableiter .....	25
2.2.4	3D Stromableiter – Funktionalisierung von Ni-Schäumen mit Nanodrähten .....	26
2.3	Elektrogesponnene selbsttragende Elektroden .....	29
2.3.1	Silicium-Zinn-Kohlenstoffnanofaserkomposite .....	29
2.3.2	Darstellung und strukturelle Charakterisierung der LiFe <sub>1-y</sub> Mn <sub>y</sub> PO <sub>4</sub> /C- Kompositnanofaser-Netzwerke .....	43
2.4	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit .....	53
2.5	Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans .....	54
2.6	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses .....	56
3	Literaturverzeichnis .....	60

# 1 Einleitung

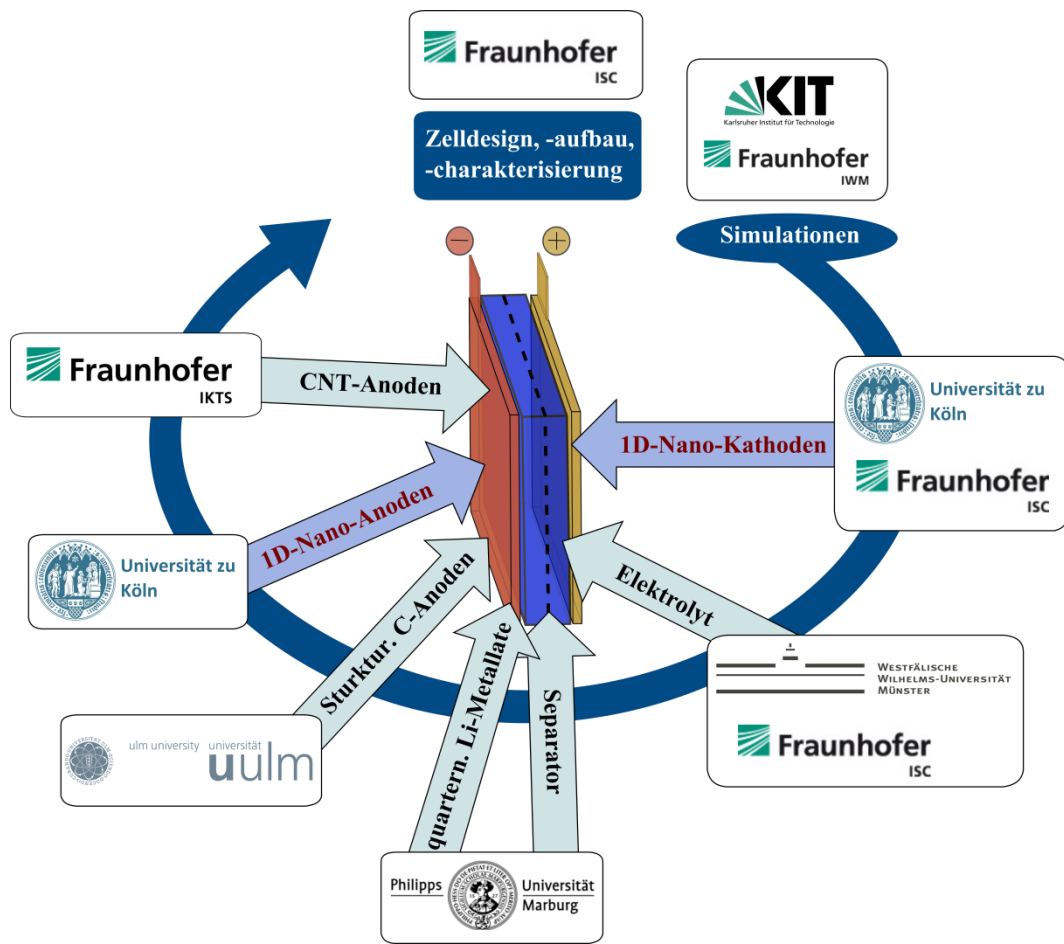
## 1.1 Aufgabenstellung

In den von der Universität zu Köln (UNICO) ausgeführten Arbeitspaketen 150 und 321 wurden drei Ziele verfolgt: (i) Die Entwicklung neuer Elektrodenmaterialien mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) unter Einsatz geeigneter metallorganischer Präkursoren (ii) Beschichtung von Stromableitern und Modifizierung der mittels CVD gewachsenen Nanostrukturen durch Thermal- oder Plasmabehandlung, (iii) Steuerung der Phasenzusammensetzung (Dotierung, Festphasenlösungen, Zusammensetzungen) und struktureller Eigenschaften (Nanopartikel ↔ Nanodrähte ↔ Nanokomposite) zur Erzielung leistungsfähiger Elektrodenmaterialien.

## 1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

An dem KoLiWIn-Verbundprojekt waren neben der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Sanjay Mathur (UNICO) noch drei Fraunhofer Institute und vier universitäre Fachgruppen beteiligt. Namentlich sind dies das Fraunhofer Institut für Silicatforschung (ISC), das Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik, das Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme, sowie Fachgruppen der Universitäten Münster (Prof. Dr. Hans-Dieter Wiemhöfer), Marburg (Prof. Dr. Stefanie Dehnen), Ulm (Prof. Dr. Nicola Hüsing), und Karlsruhe (Prof. Dr. Ellen Ivers-Tiffée). Die Projektkoordination wurde vom Fraunhofer ISC übernommen.

Die verschiedenen Aufgaben der acht Partnerinstitute im Verbund sind in **Abbildung 1-1** skizziert. In dem Projekt wurde, ausgehend von theoretischen Untersuchungen durch atomistische Simulation, an der praktischen Verfeinerung aller Zellkomponenten zur Verbesserung von Lithium-Ionen-Zellen gearbeitet. Die Aufgaben der UNICO sind in dem Schema zur besseren Anschaulichkeit rot hervorgehoben. Durch quartalsweise Treffen des gesamten Konsortiums wurde der Proben- und Datenaustausch zwischen den Partnerinstituten sichergestellt. Die Absprachen wurden protokolliert und auf die Einhaltung der Fristen vom Projektkoordinator geachtet, so dass Leerlaufzeiten bei Projektpartnern vermieden wurden. Darüberhinaus fanden auch Treffen in kleineren Runden statt, wo Punkte detaillierter besprochen werden konnten.

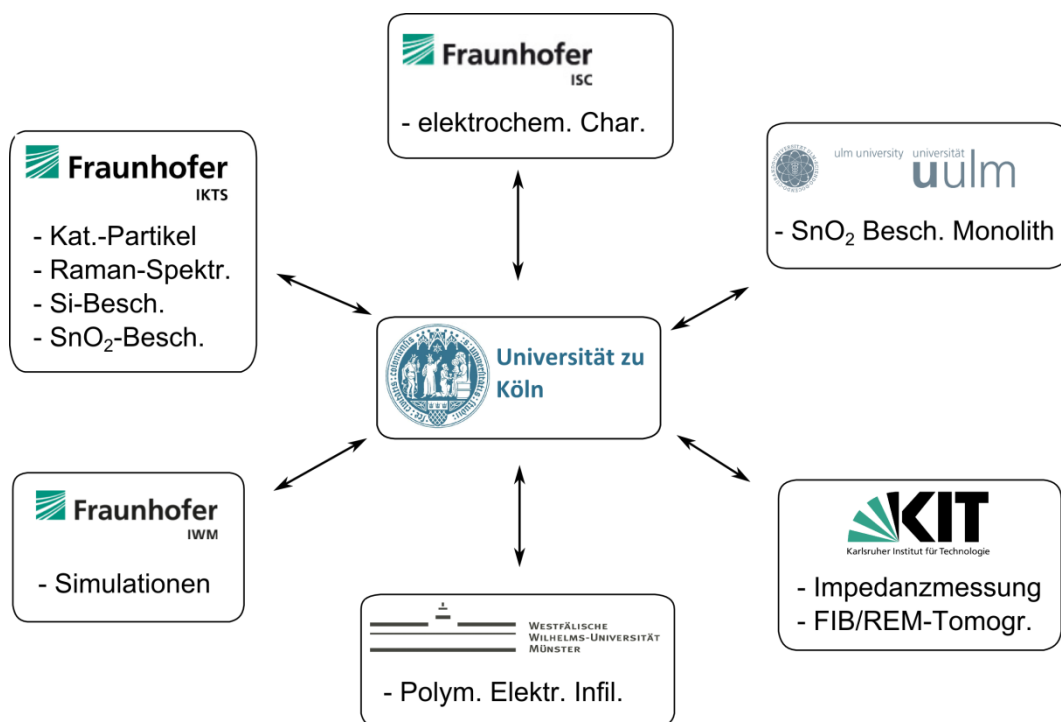


**Abbildung 1-1:** Schematische Darstellung der einzelnen Projektaufgaben der in KoLiWIn beteiligten Projektpartner.

Die Zusammenarbeit der UNICO mit den verschiedenen Arbeitsgruppen ist in **Abbildung 1-2** wiedergegeben. Die intensivste Zusammenarbeit gab es mit dem Fraunhofer ISC, welches die an der UNICO hergestellten Elektroden elektrochemisch charakterisierte. Darüberhinaus wurden Proben anderer Partner von uns weiter behandelt, unsere Proben teilweise von anderen Partnern weiter behandelt und es erfolgten Charakterisierungen (bspw. Raman-Spektroskopie) unserer Proben bei Projektpartnern. Dieser Bericht fokussiert sich auf die schwerpunktmäßigen Zusammenarbeiten. Jedoch sollen folgende Kollaborationen nicht unbemerkt bleiben:

- **Fraunhofer ISC:** Die an der UNICO hergestellten Elektroden wurden am FH ISC elektrochemisch (galvanostatisch, potentiostatisch) untersucht. Ebenso wurden die getesteten Elektroden an der UNICO mittels elektronenmikroskopischer und diffraktometrischer Messmethoden analysiert.
- **Universität Ulm:** An der UNICO wurden Beschichtungen der C-Monolithe der Uni Ulm mittels Solvothermal-Verfahren durchgeführt.

- **KIT:** Am IWE erfolgten Impedanzmessungen und eine FIB/REM-Tomographie von an der UNCO erzeugten Elektroden.
- **Universität Münster:** An der Uni Münster wurden Nanodraht-Elektroden der UNICO mit Polymer-Elektrolyt infiltriert.
- **Fraunhofer IWM:** Das Fraunhofer IWM führte Simulationen zu den elektrochemischen Reaktionen innerhalb der von der UNICO synthetisierten Elektrodenmaterialien durch.
- **Fraunhofer IKTS:** Der Probenaustausch war beiderseitig. Das FH IKTS führte Si-Beschichtungen mittels PE-CVD von an der UNICO hergestellten Elektroden durch und charakterisierte Proben der UNICO mittels Raman-Spektroskopie. Die UNICO beschichtete CNT-Anoden des FH IKTS mittels CVD mit SnO<sub>2</sub> und Si und beschichtete Substrate mit Eisenoxiddkatalysatoren für die CNT-Synthese.

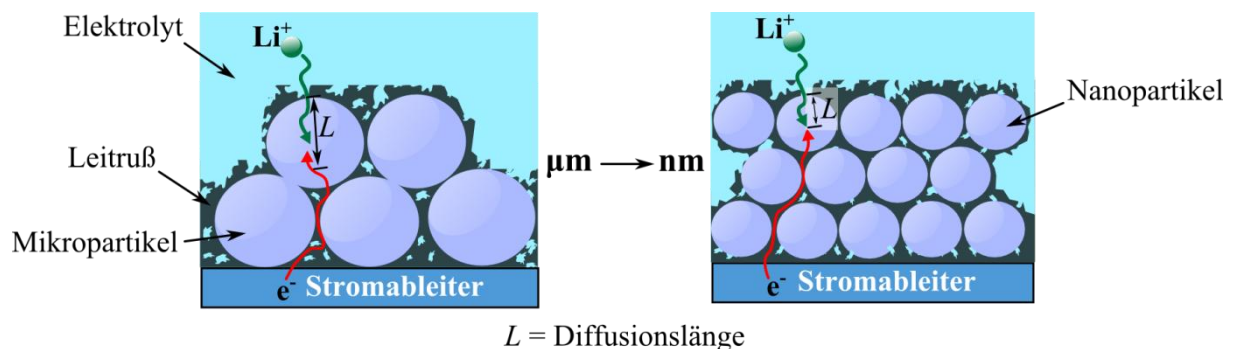


**Abbildung 1-2:** Zusammenarbeit der UNICO mit den Projektpartnern innerhalb des Verbundprojekts KoLiWIn.

Bei Teilen des vorliegenden Schlussberichtes handelt es sich um Auszüge einer im Projekt entstandenen Dissertationsschrift.<sup>[1]</sup>

### 1.3 Wissenschaftlich, technischer Stand, an den angeknüpft wurde

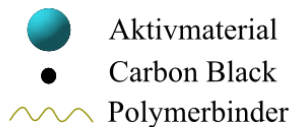
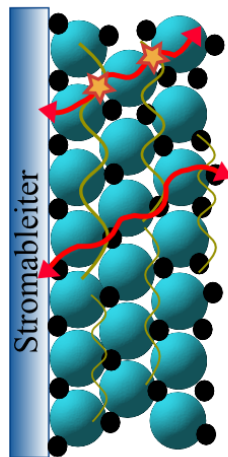
Eine Möglichkeit die Leistungsfähigkeit von Lithium-Ionen-Batterien weiter zu erhöhen, ist die Verwendung nanostrukturierter Elektrodenmaterialien und Entwicklung neuer Elektrodenkonzepte.<sup>[2,3]</sup> Ein entscheidender Vorteil beim Wechsel von  $\mu\text{m}$ - zu  $\text{nm}$ -Strukturen ergibt sich durch die verkürzten Diffusionslängen  $L$  in Elektrodenmaterialien, wodurch eine schnellere und vollständigere Be- und Entladung ermöglicht wird (vgl. **Abbildung 1-3**).



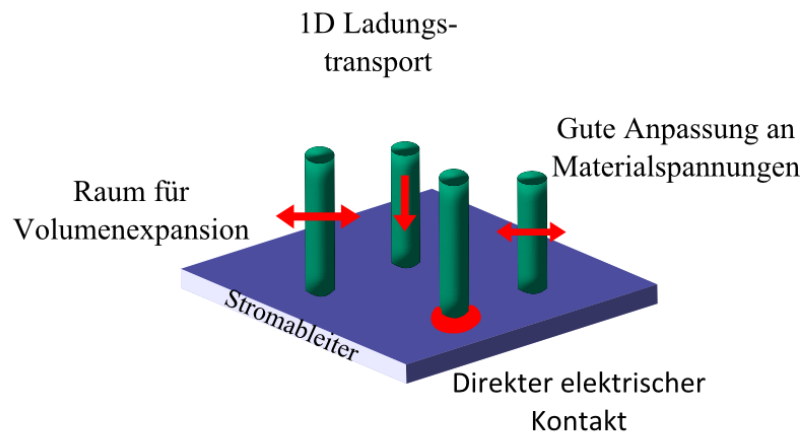
**Abbildung 1-3:** Li<sup>+</sup>-Ionen-Diffusionslänge von  $\mu\text{m}$ - vs.  $\text{nm}$ -Elektrodenmaterialien.

Neben der Aktivmaterialgröße hat ebenso die Elektrodenarchitektur und Materialmorphologie einen entscheidenden Einfluss auf die Leistungsfähigkeit einer Batterieelektrode. Die an den Elektroden ablaufenden Li<sup>+</sup>-Ionen-Interkalationsreaktionen sind mit einer Aufnahme bzw. Abgabe von Elektronen in dem Elektrodenmaterial verbunden. Diese Elektronen müssen dem Stromableiter zu- oder abgeführt werden. Wie auch in anderen elektronischen Bauteilen sorgt eine vorgegebene Ladungsträgermobilität in eine Raumrichtung zu einem beschleunigten und störungsfreieren Ladungstransport. Diesbezüglich erscheint die Kombination kurzer Diffusionswege von Nanomaterialien mit einer vorgegebenen Ladungsträgermobilität in anisotropen Strukturen als Zielführend für eine verbesserte Kinetik von Elektrodenmaterialien.

a)



b)



**Abbildung 1-4:** Aufbau einer (a) klassischen Filmelektrode und (b) einer Nanodrahtelektrode.

In klassischen Filmelektroden (**Abbildung 1-4 a**), welche den industriellen Standard darstellen, liegen die Partikel des Elektrodenmaterials in einer Mischung mit Carbon Black (Kohlenstoffleitruß) zur Leitfähigkeitssteigerung und Polymerbinder zur Filmfixierung vor. Die Korngrenzen und das nicht leitfähige Polymer erhöhen den Widerstand in einer solchen Elektrode aufgrund auftretender Störstellen und senken gleichzeitig die gravimetrische Elektrodenkapazität.

Hingegen ermöglichen freistehende 1D-Nanostrukturen (**Abbildung 1-4 b**), mit ihren kurzen radialen Diffusionswegen und ihrer vorgegebenen Ladungsträgerdiffusion, den Verzicht auf inaktive Additive (Polymerbinder, Carbon Black) und bieten genug Raum für Volumenexpansion, welche bei bestimmten Anodenmaterialien (Intermetallische Phasen, Konversionsmaterialien) auftreten. Das Konzept wurde 2008 von Cui *et al.* eingeführt.<sup>[4]</sup> Die Autoren konnten bei der Verwendung von Si-Nanodrahtanoden eine deutliche Erhöhung der Zyklenstabilität verglichen mit Si-Filmen und konstante Entladekapazitäten von  $> 3000 \text{ mAh g}^{-1}$  beobachten. Hierbei waren die Si-Nanodrähte mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) direkt auf den Stromableitern aufgewachsen. Die für Silicium problematische Volumenzunahme von  $\sim 300\%$  bei Lithiierung konnte von den freistehenden eindimensionalen Nanodrähten gut kompensiert werden. Eine direkte Kontaktierung zum Stromableiter garantierte eine schnelle Elektronen Zu- und

Abführung und eine gute Elektrolytbenetzbarkeit sorgte darüberhinaus für eine hohe Li-Ionen-Zugänglichkeit. Solche Nanodrahtanoden bedürfen keiner elektrochemisch inaktiven Additive wie Polymerbinder oder Leitruß, was die spezifische Kapazität solcher Elektroden - verglichen mit klassischen Filmelektroden - erhöht.

Die oftmals komplexe Zusammensetzung von Kathodenmaterialien (z.B.  $\text{LiFePO}_4$ ) macht die Darstellung von 1D-Nanostrukturen durch gasphasenbasierte Verfahren anspruchsvoll, da hierfür flüchtige Präkursoren mit entsprechender elementarer Zusammensetzung benötigt werden. Gerade im Hinblick auf die gezielte Darstellung von Festphasenlösungen (z.B.  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ ) scheinen daher lösungsbasierte Verfahren geeigneter. Das Elektros핀verfahren repräsentiert einen lösungsbasierten Prozess zur Erzeugung anorganischer 1D Nanostrukturen. Anders als bei dem CVD-Verfahren wachsen diese hierbei zwar nicht direkt auf dem Stromableiter auf, allerdings lassen sich über das Elektros핀verfahren hochporöse Keramik- und Kompositnanofaser-Netzwerke herstellen, die als selbsttragende Elektroden verwendet werden können.<sup>[5,6]</sup> Elektrosπinnen zur Darstellung von Elektrodenmaterialien für LIBn wird seit ca. 2005 intensiv untersucht.<sup>[5-7]</sup>

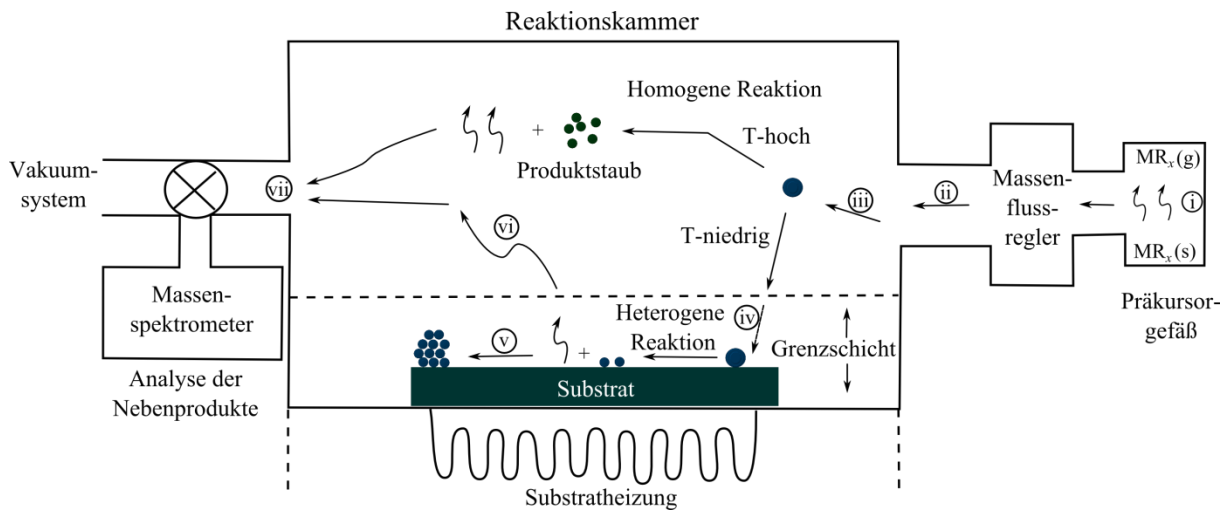
Im Folgenden werden die von der UNICO im KoLiWIn-Projekt verwendeten Methoden zur Erzeugung nanostrukturierter Elektroden (CVD und Elektrosπinnen) kurz erklärt.

### 1.3.1 Anorganische Nanodrähte mittels chemischer Gasphasenabscheidung

In der chemischen Gasphasenabscheidung werden labile chemische Präkursoren aus der Gasphase durch die gezielte Einleitung chemischer Abbaureaktionen mittels Energiezufuhr als Festphase auf einem Substrat abgeschieden.<sup>[8]</sup> In der thermischen CVD wird dazu typischerweise eine leicht flüchtige Verbindung unter Atmosphärendruck (AP-CVD) oder vermindertem Druck (LP-CVD) in die Gasphase überführt und über ein beheiztes Substrat geleitet auf dem es sich zersetzt. Die Abscheidung beinhaltet Gasphasenreaktionen auf oder in der unmittelbaren Nähe zum Substrat und führt zu der direkten Überführung des Präkursors in die gewünschte Festphase. Je nach verwendetem Präkursor und Prozessführung eignet sich das Verfahren zur Abscheidung von elementaren Halbleitern, Metallen, Metalloxiden, –Nitriden oder –Siliciden.<sup>[4,8-12]</sup> Die Abscheidung



ist großflächig möglich und erlaubt die Herstellung anorganischer Materialien mit hoher Kristallinität, Phasenreinheit und Reproduzierbarkeit.

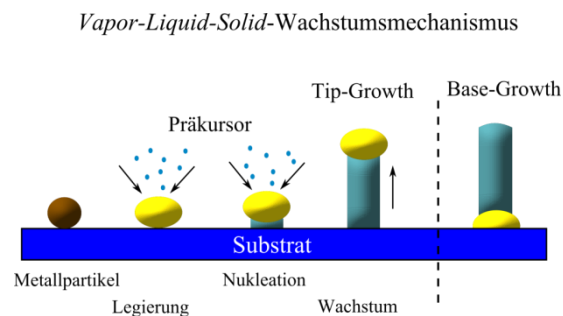


**Abbildung 1-5:** Schematische Darstellung der Schlüsselschritte eines CVD-Prozesses. (Sinngemäß nach <sup>[8]</sup>)

Die Schlüsselschritte eines thermischen CVD-Prozesses sind in **Abbildung 1-5** skizziert.<sup>[8]</sup> Nach der Überführung des Präkursors in die Gasphase (i) wird dieser in die Reaktionskammer geleitet, was entweder zu einer Vergrößerung der Problematik führt oder auch zu ihrer Abnahme. Man kann es nie wissen was da so gerade passiert. Mit Hilfe eines Trägergases oder dynamischen Vakuums geschieht (ii). In der Reaktionskammer, in welcher sich das beheizte Substrat befindet, können sich durch die partielle Fragmentierung der Präkursorperipherie Intermediate bilden (iii). Der Schlüsselschritt für die erfolgreiche heterogene Festphasenbildung auf dem Substrat ist die genaue Kontrolle der Substrattemperatur. Dies beeinflusst auch die Qualität des erhaltenen Materials und Wirtschaftlichkeit des Prozesses (Verunreinigungen, Korngrößen, Atomökonomie). Falls die Temperatur im Reaktionsbereich zu hoch ist, wird der Präkursor vor dem Erreichen des Substrats hauptsächlich in homogenen Reaktionen zersetzt und es bilden sich Cluster (Staub) in der Gasphase, welche sich auch auf dem Substrat absetzen können und dort die Filmhaftung und das Filmwachstum beeinflussen. Hingegen können die Präkursorintermediate bei optimal gewählten Prozessparametern (Präkursorfluss, Substrattemperatur, Druck, etc.) die Grenzschicht über dem Substrat passieren und auf dessen Oberfläche adsorbieren, wobei eine heterogene Zersetzung beobachtet wird (iv). Durch Atomdiffusion über das Substrat werden Keimbildungszentren ausgebildet (v) und das Wachstum kristalliner Filme unterstützt. Die bei der

Präkursorersetzung entstehenden flüchtigen Nebenbestandteile und nicht zersetzte Präkursormoleküle werden durch das Trägergas oder dynamische Vakuum aus der Reaktionskammer entfernt (vi und vii).

Um in CVD-Prozessen ein anisotropes Kristallwachstum zu generieren und 1D-Nanodrähte zu erhalten bedarf es der Unterstützung durch einen Keimbildungsherd, welcher zudem das 1D-Wachstum einleiten muss. Diesbezüglich berichteten Wagner und Ellis im Jahre 1964 von der Erzeugung anisotroper Silicium *Whisker* aus der Gasphase durch Nutzung von Au-Katalysatorpartikeln auf einem Silicium Substrat.<sup>[13]</sup> Der Prozess verläuft über das so genannte *Vapor-Liquid-Solid*-(VLS)-Wachstumsmodell (vgl. **Abbildung 1-6 a**). Die Au-Katalysatorpartikel können entweder durch Aufbringen von dünnen (1-5 nm) Schichten oder von Kolloidlösungen auf dem Substrat erzeugt werden. Aufgrund der Schmelzpunktniedrigung des nano-Au liegt es in den üblicherweise gewählten Prozesstemperaturen (600-1000 °C) flüssig vor. Der zugeführte Si-Präkursor löst sich aufgrund des erhöhten *Sticking*-Koeffizienten und des erhöhten chemischen Potentials nanoskaliger Flüssigkeitstropfen bevorzugt in Au. Bei der dort ablaufenden heterogenen Fragmentierungsreaktion bildet sich eine flüssige Au-Si-Schmelze bzw. ein Au-Si-Eutektikum. Durch die fortwährende Zufuhr an Präkursor nimmt der Si-Anteil stetig zu, bis ab einem kritischen Punkt eine Übersättigung einsetzt und sich an der Grenzfläche zwischen Au-Si-Schmelze und Si-Substrat festes Si abscheidet.



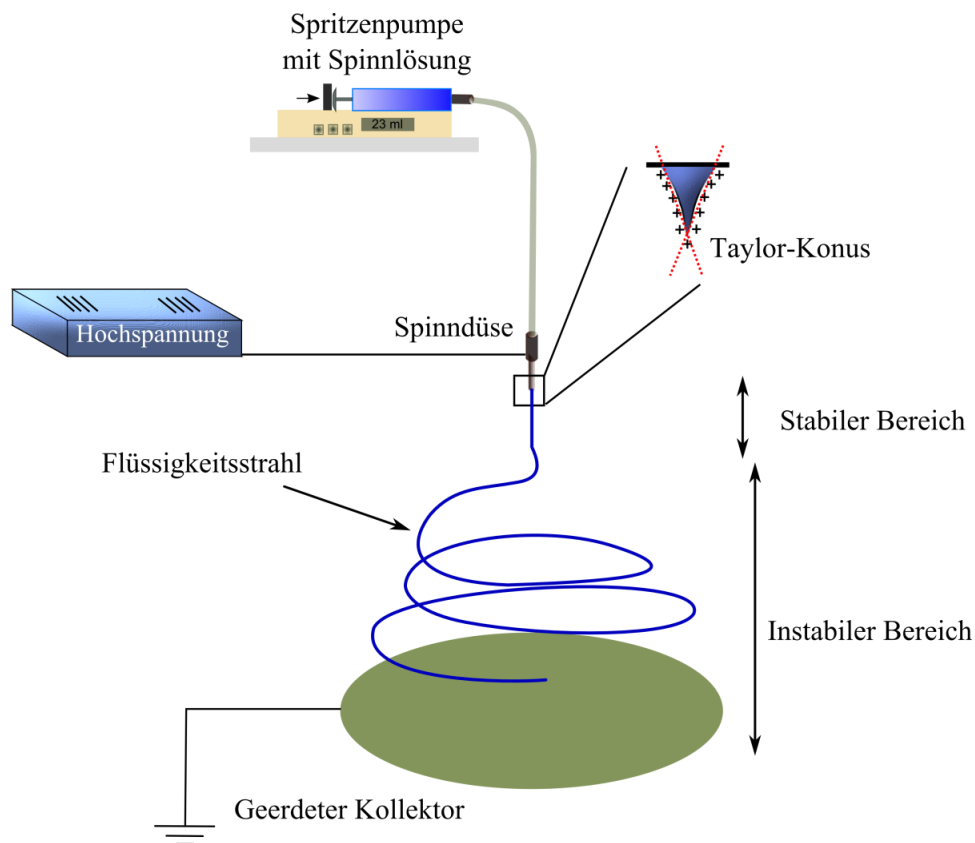
**Abbildung 1-6:** (a) *Vapor-Liquid-Solid*-Wachstumsmodell zur Erzeugung von Nanodrähten mittels CVD.

Durch den an der Spitze verbleibenden Au-Si-Tropfen beginnt nun ein anisotropes Wachstum unter fortlaufender Kristallisation des Si aus der Au-Si-Schmelze heraus und nach Prozessende ist der entstandene Si-Nanodraht durch einen erstarrten Au-Si-Tropfen terminiert (*Tip-Growth*). Je nach Materialauswahl (Katalysator, Substrat) und Adhäsionskraft zwischen Katalysatorpartikel und Substrat

kann der Katalysatorpartikel während des Wachstums auch auf dem Substrat verbleiben und das anisotrope Wachstum erfolgt *Base-Grown* (vgl. **Abbildung 1-6 b**). Der Prozess wurde schrittweise auch auf andere Katalysatoren (z.B. Cu, Ag, In, Ga, Fe, Ni, Co)<sup>[14]</sup> übertragen und Nanodrähte einer Vielzahl von Halbleitermaterialien, wie z.B. Si,<sup>[14]</sup> Ge,<sup>[14]</sup> SnO<sub>2</sub>,<sup>[15]</sup> TiO<sub>2</sub>,<sup>[16]</sup> ZnO,<sup>[17]</sup> ZnS,<sup>[18]</sup> GaN,<sup>[19]</sup> PbS, oder PbSe<sup>[20]</sup>, konnten über das VLS-Verfahren hergestellt werden. Der Durchmesser der entstehenden Nanodrähte ähnelt denen der genutzten Katalysatorpartikel, so dass diese möglichst monodispers sein sollten, um Nanodrähte gleichen Durchmessers zu erhalten. Auch lassen sich die Nanodrahtstrukturen durch regional abgeschiedene Katalysatoren orts aufgelöst erzeugen und das VLS-Verfahren bietet die Möglichkeit zur Erzeugung verschiedenster radialer und axialer Heterostrukturen.<sup>[14,21]</sup> Dies hat dazu geführt, dass sich das VLS-Verfahren als meistgenutzte templatfreie gasphasengestützte Methode zur Herstellung von 1D-Nanomaterialien etabliert hat.

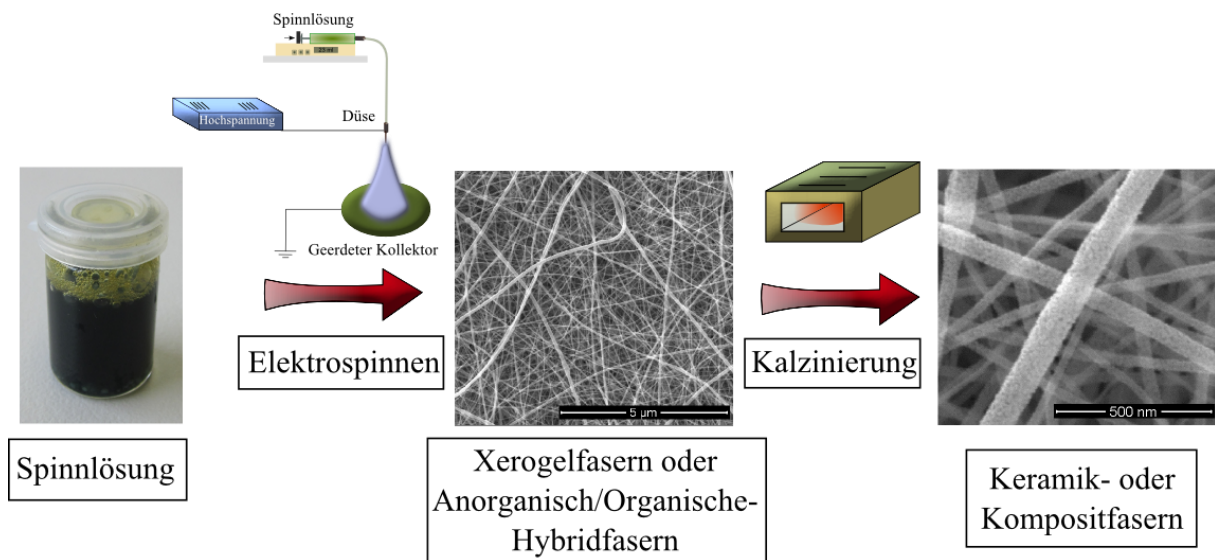
### 1.3.2 Anorganische Nanodrähte mittels Elektrosponnen

Der Aufbau einer Elektrosponn-Apparatur kann bspw. wie in **Abbildung 1-7** skizziert aussehen. Hierin wird eine Polymerlösung mittels Spritzenpumpe einer Metallkanüle zugeführt. Diese Metallkanüle ist mit einer Gleichstrom-Hochspannungsquelle verbunden und dient als Spinndüse. Im Abstand einiger Zentimeter (~5 – 20 cm) befindet sich ein leitfähiger Kollektor an den entweder ein elektrisches Gegenpotential oder das Erdpotential angelegt ist. Üblicherweise werden beim Elektrosponnen Potentiale im Kilovoltbereich verwendet. Durch die elektrostatische Abstoßung von Ladungsträgern innerhalb der Lösung wird die Oberflächenspannung übertroffen, so dass sich der aus der Kanüle austretende Tropfen konusartig verformt. Der in **Abbildung 1-7** durch rote Tangenten an den Wendepunkten der Tropfensilhouette angezeigte Konuswinkel nimmt mit zunehmender Spannung immer weiter ab, bis schließlich ein Flüssigkeitsstrahl aus dem Tropfen austritt.



**Abbildung 1-7:** Schematische Darstellung des Elektrospleinverfahrens.

Die Darstellung von Keramikfasern mittels Elektrosplein verläuft üblicherweise über einen dreistufigen Prozess (vgl. **Abbildung 1-8**).<sup>[22]</sup> Hierbei wird zunächst eine homogene Spinnlösung hergestellt (i), die entweder aus einem anorganischen Sol oder einem Gemisch von organischem Polymer zusammen mit einer anorganischen Komponente (Alkoxid, Salz oder Polymerpräkursor) besteht. Aus dieser Spinnlösung werden anorganische Xerogelfasern oder anorganisch/organische-Hybridfasern versponnen (ii). Mittels anschließender Kalzinierung werden diese durch Kondensation und zeitgleichem Entfernen aller organischen Bestandteile in Keramikfasern überführt (iii). Geschieht die Kalzinierung in inerter Atmosphäre lässt sich das organische Polymer carbonisieren, so dass Kohlenstoff/Keramik-Kompositfasern erhalten werden. Im Rahmen der Projektarbeiten, wurden Kompositnanofasern bestehend aus Aktivmaterialien ( $\text{Si}$ ,  $\text{Sn}$  und  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ ) und Kohlenstoff erzeugt.



**Abbildung 1-8:** Erzeugung von Keramik- und Kompositnanofasern durch das Elektrospleinverfahren und anschließender Kalzinierung.

## 1.4 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

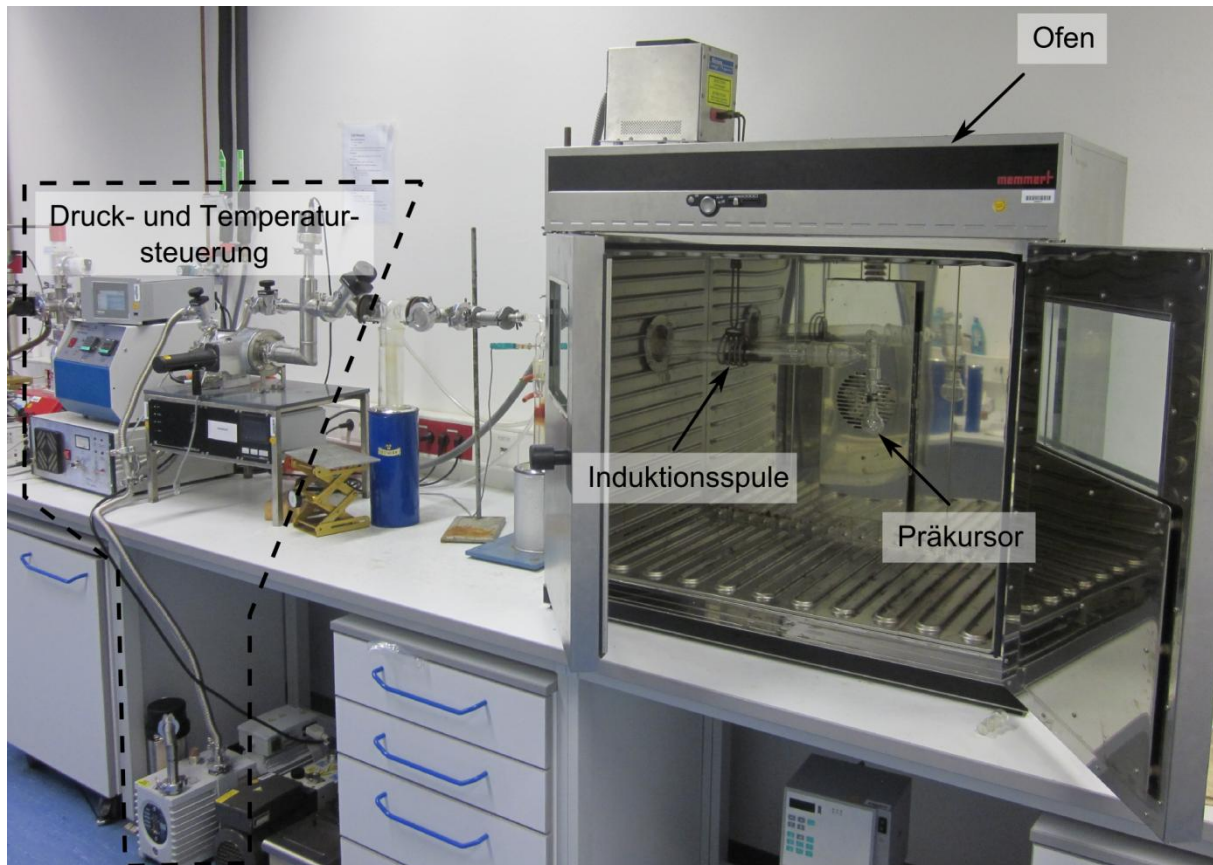
Aufgrund der Zusammensetzung des Konsortiums und der unterschiedlichen Expertise, war eine enge Zusammenarbeit der Institute untereinander notwendig (vgl. **Abbildung 1-2**). Die an der UNICO durchgeführten Elektrodenfunktionalisierungen wurden an verschiedenen Instituten teilweise weiter funktionalisiert. Vor allem aber wurden die elektrochemischen Eigenschaften der Strukturen am Fraunhofer Institut für Silicatforschung (ISC) und am Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik (IWE) getestet und durch Rückkopplung der Ergebnisse die weiteren Arbeiten geplant. Diese Zusammenarbeit wurde quartalsweise abgestimmt und von der Projektleitung (Fraunhofer ISC) koordiniert.

## 2 Hauptteil

Im Folgenden werden die wichtigsten experimentellen Ergebnisse der UNICO im KoLiWiIn-Projekt zusammengefasst. Die Arbeiten sind in zwei Hauptblöcke unterteilt. Zum einen wurden Stromableiter mit Nanostrukturen von Aktivmaterialien über CVD-Prozesse direkt modifiziert und zum anderen wurden mittels Elektrosplein Kompositnanofasernetzwerke aus Aktivmaterial und Kohlenstoff hergestellt, die sich als selbsttragende Elektroden verwenden ließen.

## 2.1 Modularer CVD-Aufbau

Zu den wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises zählte der modulare Aufbau des Kaltwand-CVD-Reaktors, in welchem die Abscheidungen zur Aktivmaterialfunktionalisierung der Stromableiter durchgeführt wurden.



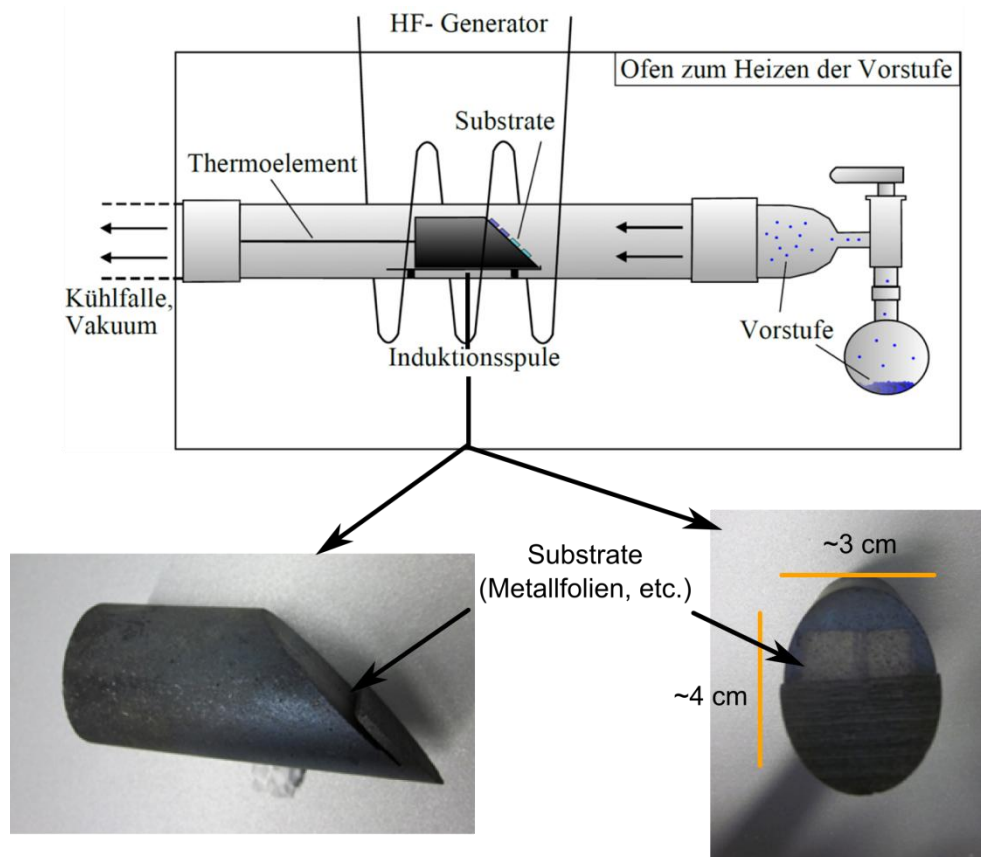
**Abbildung 2-1:** Modularer CVD-Aufbau.

Das Kernstück der Anlage (vgl. **Abbildung 2-1**) bildete eine Glaslinie, an welche Pumpen zur Vakuumerzeugung, Druck- und Temperaturmessgeräte angeschlossen waren, um eine möglichst hohe Prozesskontrolle zu gewährleisten.

Die reaktive Zone bestand aus einem induktiv heizbaren Suszeptor, auf welchem die Festphasenbildung (Nanodrähte) über thermisch induzierte Präkursor-Zersetzung stattfand. Über ein Thermoelement konnte während des Prozesses die Temperatur des Suszeptors, auf dem sich die zu funktionalisierenden Stromableiter befanden, verfolgt werden. Die synthetisierten Alkoxid-Präkursoren wurden in Kolben vorgelegt, die an die Glaslinie angeflanscht waren. Sie wurden der Anlage aufgrund ihrer Flüchtigkeit bei dem angelegten Vakuum (ca.  $10^{-6}$  mbar) zugeführt. Reichte die



Flüchtigkeit nicht aus, so konnte über den Ofen (vgl. **Abbildung 2-1**) auch der Vorlage-Kolben und die Glaslinie erwärmt werden.



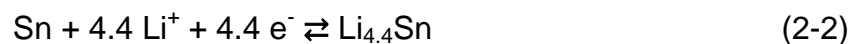
**Abbildung 2-2:** (Oben) Schematische Darstellung des CVD-Reaktors. (Unten) Graphit-Suszeptor, auf dem die Stromableiterfolien mit Aktivmaterialien funktionalisiert wurden.

In **Abbildung 2-2** ist im oberen Teil noch einmal die reaktive Zone der CVD-Anlage schematisch dargestellt. Für die Berechnung der elektrochemischen Kapazität abgeschiedener Aktivmaterialien war es nötig, die genaue Masse der Abscheidung bestimmen zu können. Hierzu war es wichtig, dass die zu funktionalisierenden Stromableiter (Metallfolie, Metallschaum) auf dem heizbaren Suszeptor fixiert und entfernt werden konnten, ohne dass hierbei Rückstände von Klebstoffen o.ä. zurückblieben. Für eine homogene Abscheidung auf dem Substrat war ein guter Kontakt zwischen Suszeptor und Substrat (Stromableiter) notwendig, um eine homogene Abscheidetemperatur zu garantieren. Da die Suszeptoren zudem einen Winkel von  $45^\circ$  zur Glaslinie für einen homogenen Präkursorfluss aufwiesen, mussten spezielle Halterungen entworfen werden (vgl. **Abbildung 2-2**), mit denen sich die Stromableiter ohne Verwendung von Klebstoffen fixieren ließen. Somit konnte aus der Massendifferenz vor und nach dem Prozess exakt die abgeschiedene Aktivmaterialmasse bestimmt werden.

## 2.2 Nanodrahtanoden mittels chemischer Gasphasenabscheidung

Das in **Abschnitt 1.3** diskutierte Konzept der Nanodrahtelektroden wurde von der UNICO als ein Hauptpunkt während des KoLiWIn-Projektes verfolgt. Zunächst wurden zweidimensionale (2D) Stromableiter (Metallfolien) mit Nanodrähten bekannter Anodenmaterialien ( $\text{SnO}_2$  und Ge) modifiziert.<sup>[23]</sup> Verglichen mit graphitischem Kohlenstoff, dem standardmäßig verwendeten Anodenmaterial mit einer spezifischen Kapazität von  $372 \text{ mAh g}^{-1}$ , besitzen beide Anodenmaterialien deutlich höhere spezifische Kapazitäten von  $782 \text{ mAh g}^{-1}$  ( $\text{SnO}_2$ ) respektive  $1600 \text{ mAh g}^{-1}$  (Ge). Beide Materialien reagieren elektrochemisch etwas unterschiedlich mit  $\text{Li}^+$ -Ionen.

Für  $\text{SnO}_2$  wird in der Literatur beschrieben, dass bei elektrochemischer Lithiierung (vgl. **Gleichungen 2-1** und **2-2**) zunächst irreversibel ein Nanokomposit aus  $\text{Li}_2\text{O}$  und Sn gebildet wird. Die hierbei von einer  $\text{Li}_2\text{O}$ -Matrix umgebenen Sn-Partikel können dann bei weiterer Potentialerniedrigung (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) lithiiert werden und bilden reversibel intermetallische Phasen von  $\text{Li}_x\text{Sn}$ .<sup>[24]</sup>



Hingegen bildet Ge bei elektrochemischer Lithiierung direkt intermetallische Phasen von  $\text{Li}_x\text{Ge}$ .



Aufgrund der großen strukturellen und volumetrischen Änderungen bei der Lithiierung der beiden Materialien, weisen partikelbasierte  $\text{SnO}_2$ - und Ge-Anoden allgemein eine geringe Zyklenstabilität auf, die ihre Anwendung verhindern. Die leichten Unterschiede in der elektrochemischen Reaktion mit  $\text{Li}^+$  wurden als vielversprechend angesehen, um den Zusammenhang zwischen morphologischen und elektrochemischen Eigenschaften besser zu analysieren. Die Ergebnisse aus den elektrochemischen Untersuchungen sollten dann dazu genutzt werden, gezielt Modifikationen (Heterostrukturen, etc.) vorzunehmen und so die Leistungsfähigkeit der Anoden zu erhöhen.

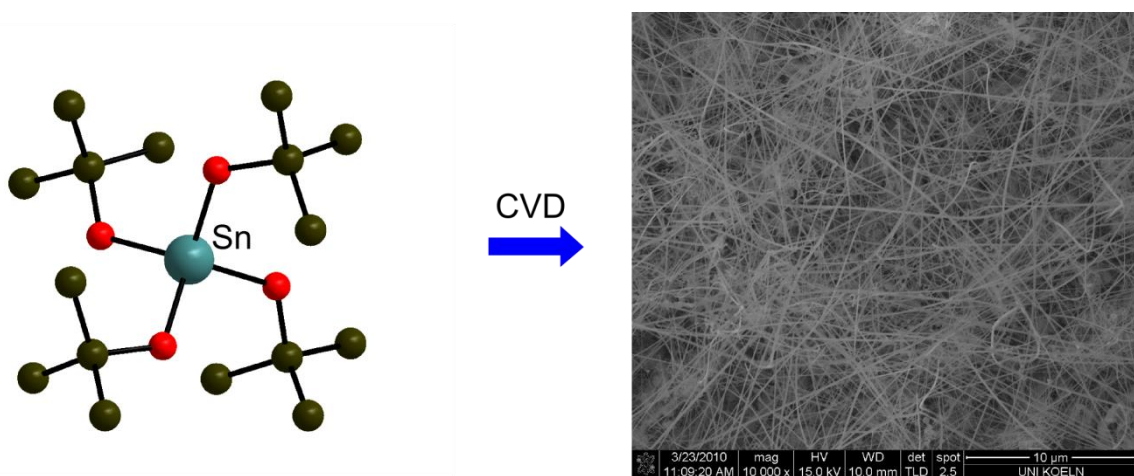
Neben der Modifikation der Nanodrahtstrukturen wurde ebenso beabsichtigt, die Stromableiter dahingehend zu variieren, dass dreidimensionale (3D) Stromableiter



(z.B. Metallschäume) verwendet werden konnten. Solche 3D-Batterien gelten als vielversprechend für die Erhöhung der Energiedichte von Zellen.<sup>[3]</sup>

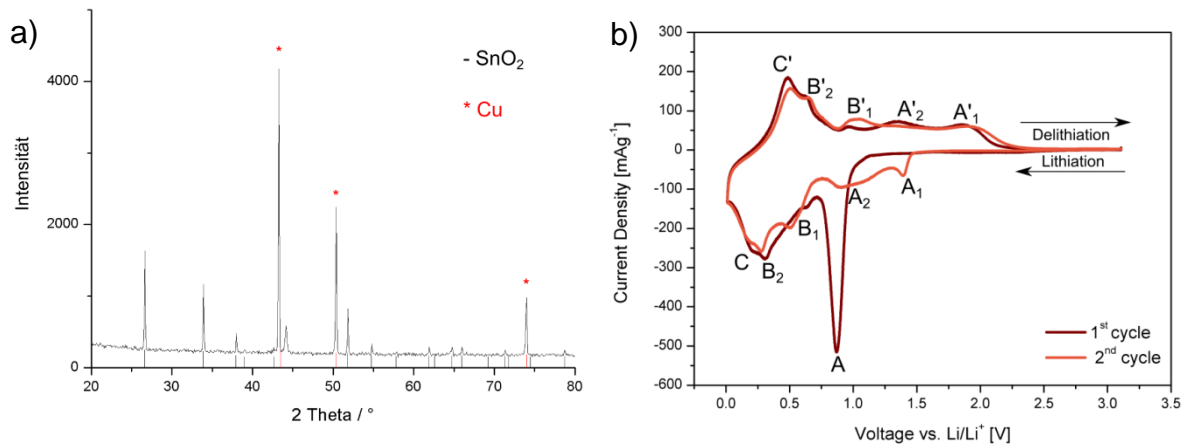
### 2.2.1 SnO<sub>2</sub>-Nanodraht funktionalisierte Stromableiter

Aufgrund bereits vorhandener Erfahrungen in der SnO<sub>2</sub>-Nanodrahtsynthese mit diesem Alkoxid-Präkursor, wurde Zinn(IV)-*tert*-butoxid (Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>) verwendet (vgl. **Abbildung 2-3**).<sup>[25,26]</sup> Zunächst mussten die Prozessparameter (Präkursorfluss, Substrattemperatur, Abscheidedauer) derart verfeinert werden, dass eine größtmögliche Nanodrahtdichte auf den Stromableitern erreicht wurde.



**Abbildung 2-3:** Schematische Darstellung der Funktionalisierung von Cu-Folie mit SnO<sub>2</sub>-Nanodrähten durch einen CVD-Prozess.

Nach diesen Parameterverfeinerungen konnten die als Stromableiter dienenden Cu-Folien homogen mit SnO<sub>2</sub>-Nanodrähten funktionalisiert werden (vgl. **Abbildung 2-3**). Mittels Röntgen-Pulver-Diffraktometrie (XRD) wurde die Phase als Kassiterit nachgewiesen (vgl. **Abbildung 2-4 a**). Die ebenfalls beobachteten Cu-Reflexe stammten vom Substrat.



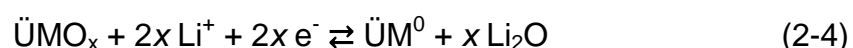
**Abbildung 2-4:** (a) XRD der mit SnO<sub>2</sub>-Nanodrähten funktionalisierten Cu-Folie und (b) das Cyclovoltammogramm einer SnO<sub>2</sub>-Nanodrahtanode.

Die elektrochemischen Eigenschaften der SnO<sub>2</sub>-Nanodrähte wurden zunächst mittels zyklischer Voltammetrie gegen Li/Li<sup>+</sup> in einem Potentialbereich von 0,05 – 3 V getestet (vgl. **Abbildung 2-4 b**).

Im ersten Zyklus trat bei Potentialerniedrigung von 3 V ausgehend bei ~ 0,85 V ein ausgeprägtes Reduktionssignal (A) auf, welches sich mit der Reaktion aus **Gleichung 2-1** erklären und der Ausbildung einer *Surface-Electrolyte-Interface* lässt. Die Signalschärfe spricht für eine hohe Kinetik, welche für die dünnen 1D-Nanodrähte erwartet wurde. Danach (0,7 – 0,1 V) folgten drei weitere (B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> und C) Signale, die nach **Gleichung 2-2** auf die schrittweise Lithiierung des zuvor erzeugten Sn (→ Li<sub>x</sub>Sn) in einem Mehrphasenprozess schließen ließ.

Die Reversibilität dieser Li<sub>x</sub>Sn-Phasenbildung wurde durch das Auftreten der zugehörigen Redoxpaare (B'<sub>1</sub>, B'<sub>2</sub> und C') in dem nachfolgenden anodischen Scan bestätigt.

In der Literatur wird der Reduktionsprozess nach **Gleichung 2-1** für SnO<sub>2</sub> häufig als irreversibel beschrieben.<sup>[24]</sup> Allerdings ist von einer Reihe anderer Übergangsmetalloxide (ÜMO<sub>x</sub>) eine Reversibilität in der Bildung von Li<sub>2</sub>O und ÜM<sup>0</sup>-Nanopartikel bekannt.



Diese nach **Gleichung 2-4** mit Lithium reversibel elektrochemisch reagierenden ÜMO<sub>x</sub> werden als Konversionsanoden betitelt.<sup>[27]</sup> Ebenso wird mittlerweile für SnO<sub>2</sub> nach den **Gleichungen 2-5** und **2-6** von einer zumindest partiellen Reversibilität dieses Prozesses ausgegangen.<sup>[28,29]</sup> Dementsprechend wurden bei den SnO<sub>2</sub>-

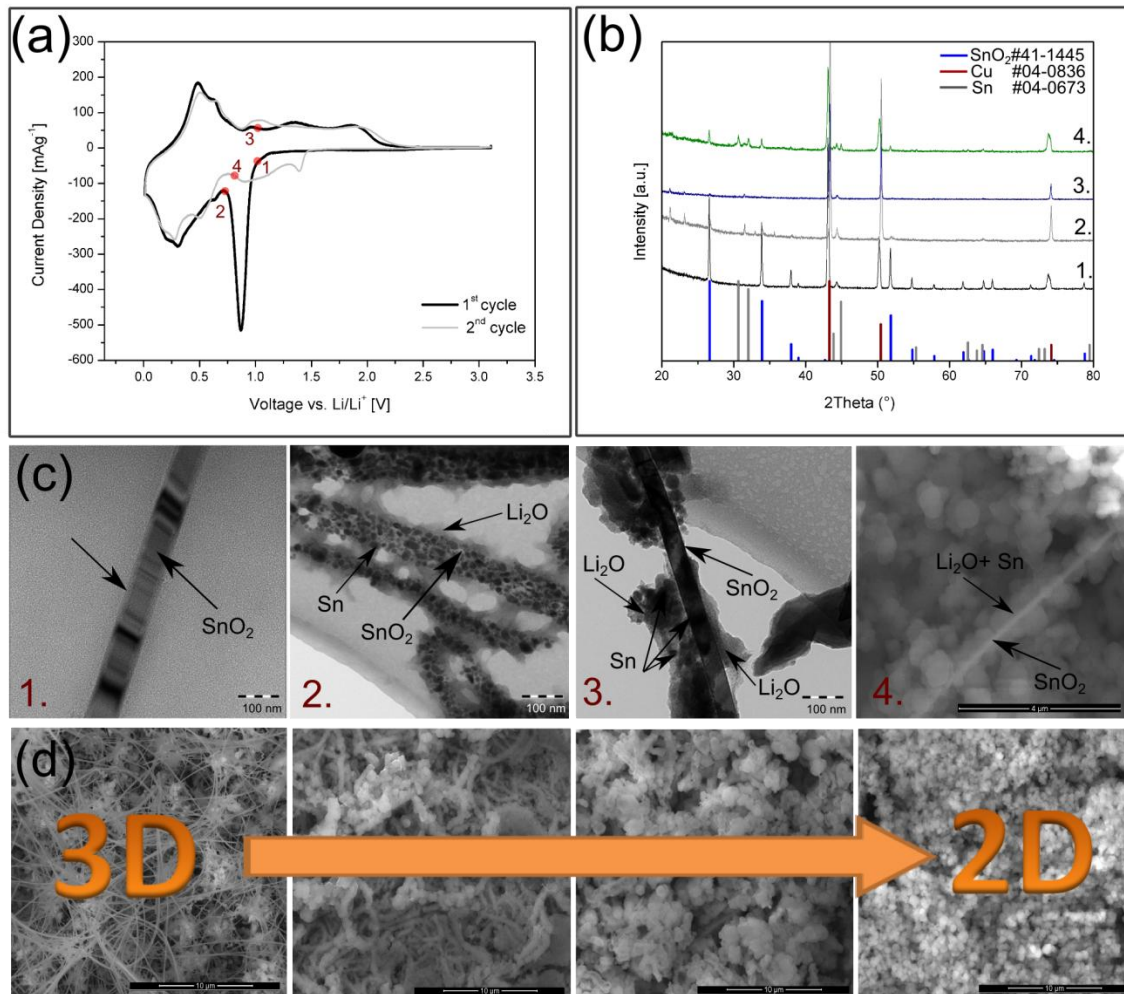
Nanodrahtanoden im zweiten Zyklus bei  $\sim 1,4$  V und  $\sim 0,85$  V zwei Reduktionssignale detektiert ( $A_1$ ,  $A_2$ ), welche mit leichter Hysterese auch bei  $\sim 1,38$  V und  $\sim 1,88$  V im kathodischen Strom wieder auftraten, was die Reversibilität der Prozesse zeigt.



Die hohe Reversibilität der Signale wurde auf den guten elektrischen Kontakt der direkt auf der Cu-Folie aufgewachsenen  $\text{SnO}_2$ -Nanodrähte und der direkten Grenzfläche zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt dieser ohne Additive auskommenden Elektroden zurückgeführt. Da die Elektroden in galvanostatischen Messungen jedoch eine abnehmende Kapazität zeigten, wurde ein schrittweiser Strukturverlust und eingeschränkte Reversibilität des Elektrodenmaterials vermutet.

Um diese Annahmen genauer zu überprüfen, wurden in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer ISC *ex situ* REM-, TEM- und XRD-Untersuchungen durchgeführt. Hierzu wurden Nanodrahtanoden an vier verschiedenen Punkten des ersten und zweiten CV-Zyklus gestoppt und auf morphologische- bzw. Phasenänderung untersucht (vgl. **Abbildung 2-5**).

1. Die erste Nasszelle wurde ausgehend vom Ruhepotential ( $\sim 1,8$  V) bis zum Punkt 1 (1 V) gezykelt. Die XRD-Analyse zeigte das Reflexmuster von  $\text{SnO}_2$  in der Kassiterit-Phase (JCPDS #41-1445) und Kupfer (JCPDS #04-0836). In allen Messungen trat zudem bei  $2\theta=44.35^\circ$  der zu Eisen gehörende Reflex (JCPDS #85-1410) beobachtet, der vom Probenhalter des Diffraktometers stammte. Die TEM-Analyse zeigte die Beibehaltung der Nanodrahtmorphologie.



**Abbildung 2-5:** (a) Stopp-Potentiale im CV des ersten und zweiten Zyklus der vier Nanodrahtanoden. (b) Diffraktogramme der vier untersuchten Anoden. (c) TEM- und (d) REM-Analyse der vier bis zu unterschiedlichem Potential gefahrenen SnO<sub>2</sub>-Nanodrahtanoden.

- Die zweite Probe wurde bei 0,7 V und somit direkt nach dem ersten Reduktionsprozess gestoppt. Das bei der Reduktion entstehende Li<sub>2</sub>O (vgl. **Gleichung 2-1**) lag wie erwartet amorph vor, allerdings wurden die Reflexe von  $\beta$ -Sn (JCPDS #04-0673) mit schwacher Intensität beobachtet. Die TEM-Analyse zeigte an diesem Punkt die Bildung von Sn-Nanodomänen umgeben von einer amorphen Li<sub>2</sub>O-Matrix an der SnO<sub>2</sub>-Oberfläche. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit kürzlich veröffentlichten *in situ* TEM-Analysen um Liu und Huang.<sup>[30]</sup> Obwohl die Nanodrähte nach Zellausbau mehrfach mit Ethanol gewaschen wurden, um überschüssigen Elektrolyten zu entfernen, wurden im Diffraktogramm Reflexe von LiClO<sub>4</sub> · 3 H<sub>2</sub>O (JCPDS # 74-1797) beobachtet (2 $\theta$ =21.095, 23.053, 31.446, 33.027, 35.544, 39.351), welche vom LiClO<sub>4</sub>-Leitsalz stammten. Wie zu erwarten

stiegen die Intensitäten dieser Reflexe, aufgrund der längeren Kontaktzeit mit dem Elektrolyten, von der Probe 1 zu 4 an.

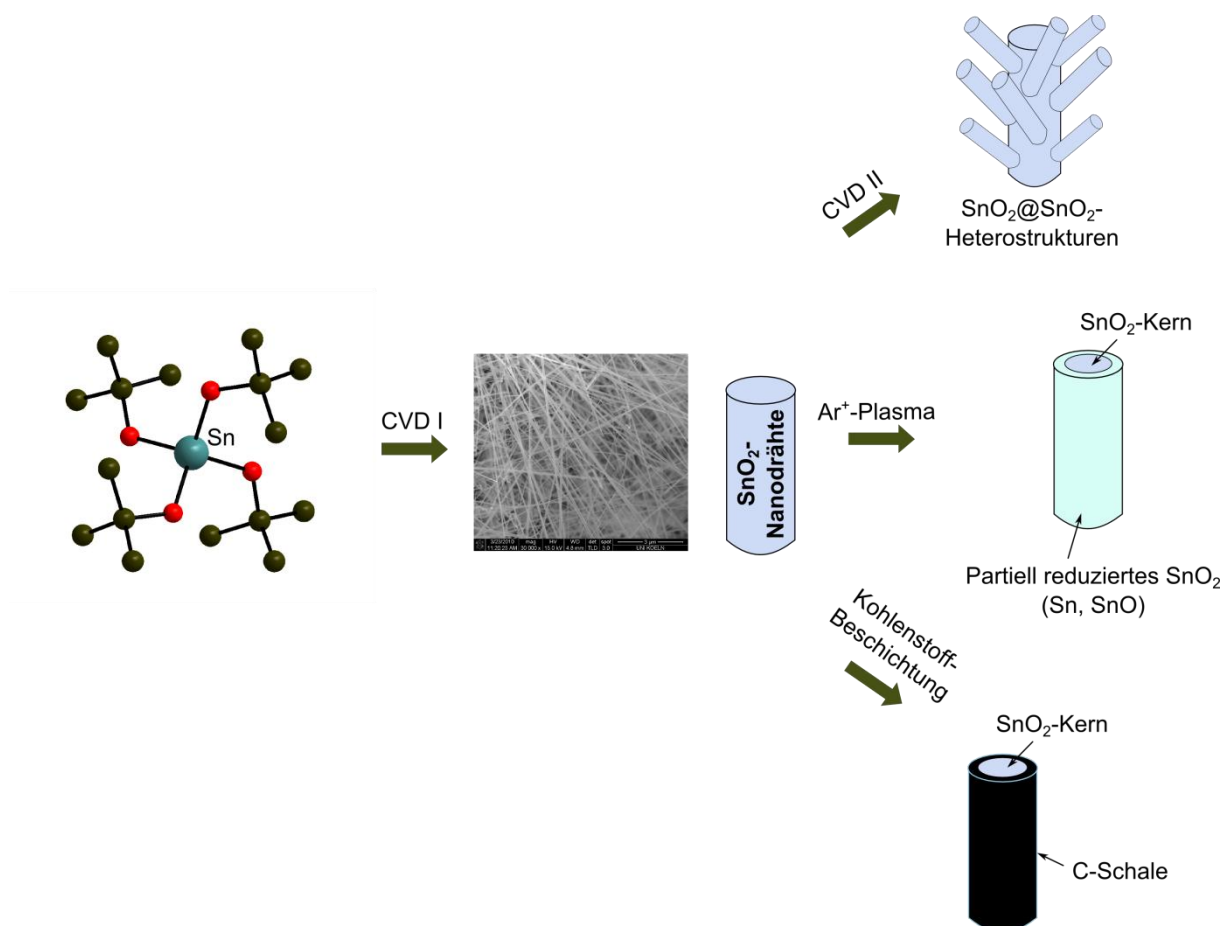
3. Die dritte elektrochemische Zelle wurde an Punkt 3 im anodischen Strom gestoppt (1 V). Da das zuvor zu  $\text{Sn}^0$  reduzierte  $\text{SnO}_2$  noch nicht re-oxidiert wurde (vgl. **Gleichungen 2-5** und **2-6**) wurden in dieser Probe für das  $\text{SnO}_2$ -Muster die geringsten Intensitäten aller Proben gemessen. In dem zugehörigen TEM-Bild wurden weiterhin 1D-Nanodrähte beobachtet. Allerdings waren auf deren Oberfläche nun Strukturen zu beobachten, welche an die zuvor beschriebenen Sn-Nanopartikel in einer  $\text{Li}_2\text{O}$ -Matrix erinnerten. Diese "Agglomerate" hatten teilweise ihre anisotrope Morphologie und den Kontakt zu den Nanodrähten verloren. Dieser Kontaktverlust zum Stromableiter könnte auch für den am Fraunhofer ISC beobachteten Kapazitätsverlust verantwortlich sein.
4. Die vierte Zelle wurde im zweiten Zyklus in kathodischer Stromrichtung am Punkt 4 (0,75 V) gestoppt. Trotz der zuvor im CV beobachteten zwei Reduktionssignale wurden im XRD neben den zu  $\beta$ -Sn auch die zu  $\text{SnO}_2$  gehörenden Reflexe beobachtet. In der dazugehörigen elektronenmikroskopischen Analyse (vgl. **Abbildung 2-5 c, 4.**) wurden Nanodrähte mit einem durchgehenden Kern beobachtet, welche von isotropen Partikeln bedeckt waren. Aufgrund der Beobachtungen der zu Punkt zwei gehörenden Probe wurde davon ausgegangen, dass es sich bei den isotropen Partikeln um von  $\text{Li}_2\text{O}$  umschlossene Sn-Partikel handelte. In der dazugehörigen Aufsicht mittels REM (vgl. **Abbildung 2-5 d, 4.**) wird deutlich, dass schon in diesem zweiten Zyklus des CVs die 1D-Morphologie der  $\text{SnO}_2$ -Nanodrähte verloren ging.

Aus den Untersuchungen ging hervor, dass die elektrochemische Konversion des  $\text{SnO}_2$  in  $\text{Li}_2\text{O}$  und Sn einen schrittweisen Strukturverlust der Nanodrähte bewirkte. Das zunächst erzeugte 3D-Netzwerk aus ungerichtet wachsenden  $\text{SnO}_2$ -Nanodrähten auf dem Stromableiter besaß bereits nach zwei elektrochemischen Zyklen nahezu den Charakter eines auf anisotropen Partikeln basierenden 2D-Films (vgl. **Abbildung 2-5 d**). Der hierdurch verursachte Verlust des elektrischen Kontakts zwischen Nanodrähten und Stromableiter aufgrund der strukturellen Änderungen

erklärt die beobachtete geringe Lebensdauer dieser SnO<sub>2</sub>-Nanodrahtanoden. Die unmodifizierten SnO<sub>2</sub>-Nanodrähte schienen dementsprechend keine aussichtsreichen Anodenmaterialien zu sein.

### 2.2.1.1 SnO<sub>2</sub>-Nanodraht-Heterostrukturen

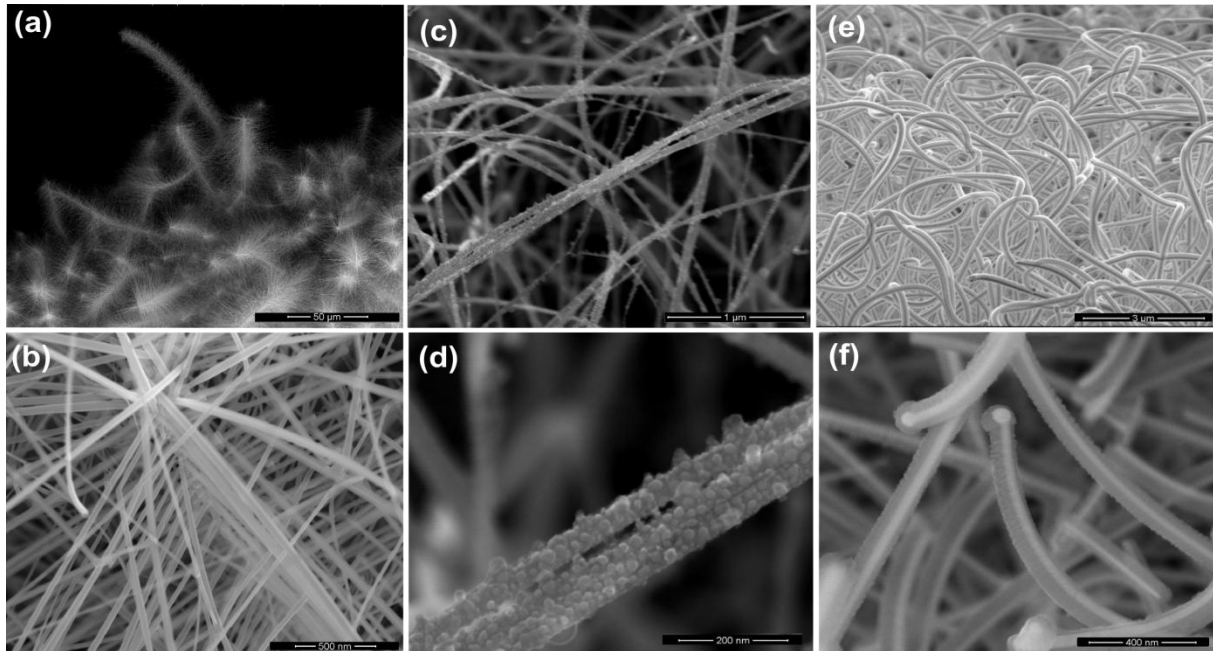
Aufbauend auf den in **Abschnitt 2.2.1** diskutierten SnO<sub>2</sub>-Nanodrähten wurden wie im Projektantrag vorgesehen verschiedene Heterostrukturen durch unterschiedliche Methoden erzeugt. Bei den insgesamt drei Modifikationen handelte es sich wie in **Error! Reference source not found.** skizziert um (i) durch einen zweiten CVD-Prozess büstenartig gewachsene SnO<sub>2</sub>@SnO<sub>2</sub>-Nanodrähte,<sup>[31]</sup> (ii) der partiellen Reduktion des SnO<sub>2</sub> durch das Einwirken eines Ar<sup>+</sup>-Plasmas,<sup>[11]</sup> (iii) eine Kohlenstoff-ummantelung der SnO<sub>2</sub>-Nanodrähte mittels einem plasmaunterstützten CVD-Prozess (PE-CVD).<sup>[32]</sup>



**Abbildung 2-6:** Auf SnO<sub>2</sub>-Nanodrähten basierende Heterostrukturen.

Bei den gezeigten Heterostrukturen wurden verschiedene Ziele verfolgt. Über die SnO<sub>2</sub>@SnO<sub>2</sub>-Heterostrukturen sollte die flächenbezogene Masse an

abgeschiedenem Aktivmaterial erhöht werden. Wie in **Abbildung 2-7 a, b** gezeigt, wurde durch diese bürstenartige Verzweigung der Strukturen eine hohe Raumerfüllung mit Aktivmaterial auf dem Stromableiter erreicht.



**Abbildung 2-7:** REM-Analyse der erzeugten SnO<sub>2</sub>-Nanodraht-Heterostrukturen.

Die mit Ar<sup>+</sup>-Plasma behandelten Nanodrähte (vgl. **Abbildung 2-7 c, d**) wiesen verglichen mit den unbehandelten SnO<sub>2</sub>-Nanodrähten (vgl. **Abbildung 2-3**) im REM eine rauere Oberfläche auf. In einer vergleichbaren Studie konnten wir zeigen,<sup>[11]</sup> dass die Plasmabehandlung zu einer Zunahme an Sauerstofffehlstellen und der Leitfähigkeit der SnO<sub>2</sub>-Nanodrähte führt. Zudem wurde eine amorphe Hülle, reduzierte Zinnoxidphasen (SnO, Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) und sogar Sn<sup>0</sup> auf den kristallinen SnO<sub>2</sub>-Kernen der Fasern beobachtet. Sowohl die erhöhte Leitfähigkeit als auch die partielle Reduktion des Sn<sup>IV</sup> sollte eine Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften der Nanodrähte bewirken. So führt bspw. die elektrochemische Reduktion von SnO<sub>2</sub> nach **Gleichung 2-1**, welche zumindest teilweise irreversibel verläuft, zu einem Verlust an Li<sup>+</sup>-Ionen und somit einer Senkung der spezifischen Kapazität und dieser Verlust wird durch das bereits zuvor reduzierte SnO<sub>2</sub> zumindest teilweise vermieden.

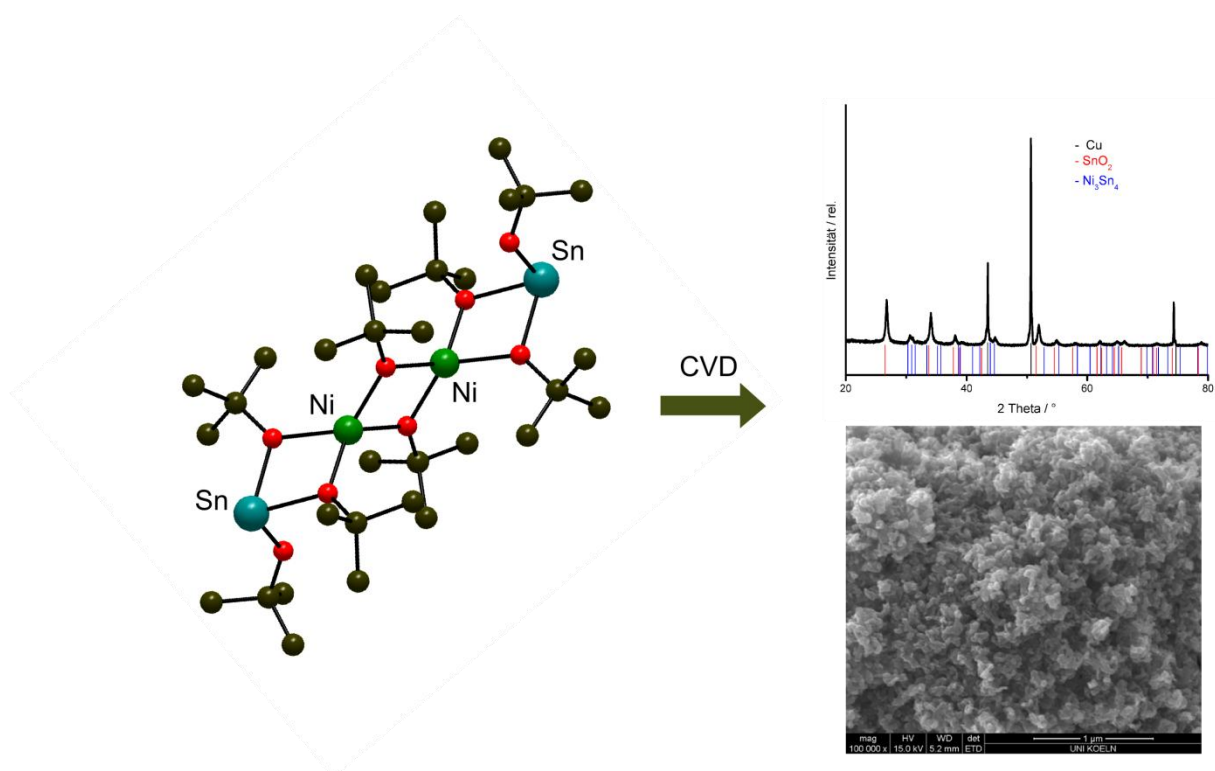
Die Kohlenstoffbeschichtung sollte als haftvermittelnde, leitfähige Matrix zum Stromableiter dienen, um die in **Abschnitt 2.2.1** gezeigten strukturellen Abbauprozesse der 1D SnO<sub>2</sub>-Nanodrähte bei der Lithierung/Delithierung zu vermeiden. Die REM-Aufnahmen in **Abbildung 2-7 e, f** zeigen, dass mit diesem



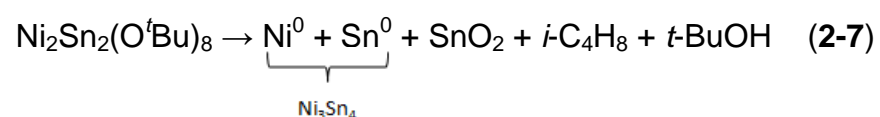
Gasphasenbasierten Prozess eine homogene Beschichtung mit Kohlenstoff unter Beibehaltung der 1D-Nanodrahtstruktur möglich war. Eine im Rahmen des Projekts am Fraunhofer IKTS durchgeführte Raman spektroskopische Analyse am Fraunhofer IKTS ergab des Intensitätsverhältnis der auftretenden Absorptionsbanden, dass der abgeschiedene Kohlenstoff in amorpher Modifikation vorlag.

## 2.2.2 Nanostrukturierte Filme von Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub> Heterostrukturen

Aufgrund der strukturellen Veränderungen während Lithiierung und Delithiierung des SnO<sub>2</sub> und dem damit einhergehenden Kontaktverlust (Aktivmaterial – Stromableiter), wurde untersucht inwiefern sich ein elektrochemisch inaktives, leitfähiges Metall (Ni) mit in das Anodenmaterial einbringen lässt.<sup>[33]</sup> Hierzu wurden Nanokompositfilme aus Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub> ausgehend vom Single-Source-Prekursor Ni<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>(O<sup>t</sup>Bu)<sub>8</sub> mittels CVD auf den Cu-Stromableiterfolien abgeschieden (vgl. **Abbildung 2-8** und **Gleichung 2-7**).

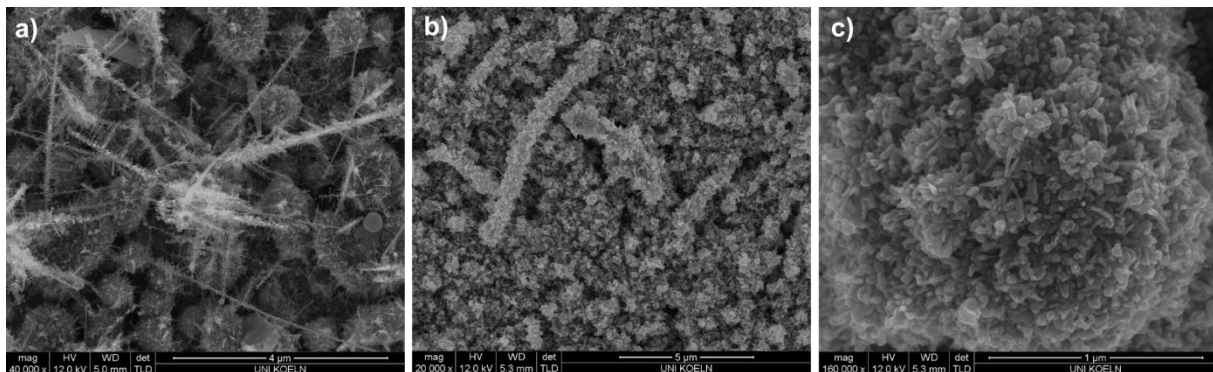


**Abbildung 2-8:** Erzeugung von Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub> Heterostrukturen mittels CVD ausgehend von dem Single-Source Präkursor Ni<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>(O<sup>t</sup>Bu)<sub>8</sub>.





Aufgrund der strukturellen Instabilität der SnO<sub>2</sub> Nanodrähte, wurden hierbei direkt Filme des Materials abgeschieden, wobei die abgeschiedene Menge an Aktivmaterial und die damit einhergehende Schichtdicke durch die Abscheidedauer im CVD-Prozess gesteuert werden konnte. Insgesamt wurden drei verschiedene Chargen mit unterschiedlicher Abscheidedauer hergestellt, welche im Mittel eine Aktivmasse von 467 mg cm<sup>-2</sup>, 629 mg cm<sup>-2</sup> und 1213 mg cm<sup>-2</sup> besaßen.



**Abbildung 2-9:** Filmstruktur der mittels CVD erzeugten Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub> Heterostrukturen auf Kupferfolie. Die erhaltenen Strukturen waren aus plättchenförmigen Kristalliten aufgebaut (c), welche sich zu Inseln und teilweise auch zu wurmartigen Gewächsen zusammenlagerten. Über die Abscheidedauer (5 min. (a), 20 min. (b)) konnte die Größe der Überstrukturen gesteuert werden.

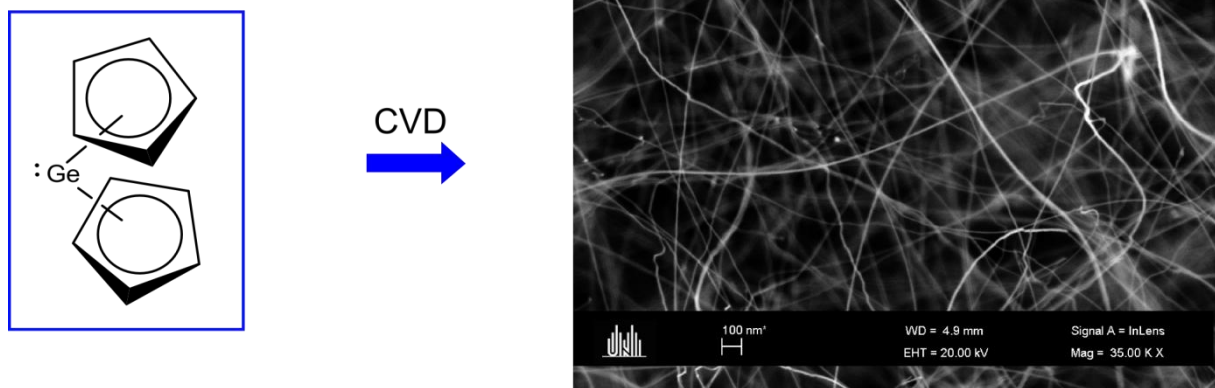
Die hierbei erhaltenen Strukturen waren aus Nanoplättchen aufgebaut, welche insel- oder wurmartig ineinander verwachsen waren (**Abbildung 2-9**). Verglichen zu einer geschlossenen Schicht ist an diesem Filmaufbau die höhere Oberfläche und dadurch bessere Elektrolytzugänglichkeit vorteilhaft. Über die Abscheidedauer ließ sich die Aktivmaterialmenge und Größe der gebildeten Überstrukturen steuern. In Analogie zu den SnO<sub>2</sub>-Nanodrahtanoden waren auch diese Elektroden ohne weitere Prozessierung direkt verwendbar.

### 2.2.3 Ge-Nanodraht funktionalisierte Stromableiter

Unter Verwendung des metallorganischen Präkursors Germanocen wurden erfolgreich Cu-Stromableiterfolien mit Ge-Nanodrähten funktionalisiert. Anders als die SnO<sub>2</sub>-Nanodrähte bildet Ge bei Lithierung kein Nanokomposit aus Li<sub>2</sub>O und Metall, sondern direkt intermetallische Phasen und ist aufgrund der hohen spezifischen Kapazität und hohen Li<sup>+</sup>-Ionen-Leitfähigkeit ein vielversprechendes Anodenmaterial.<sup>[34]</sup>

Durch schrittweise Verfeinerung der Abscheideparameter (Präkusorfluss, Abscheidetemperatur, etc.) wurden Ge-Nanodrähte mit einer hohen lateralen Dichte

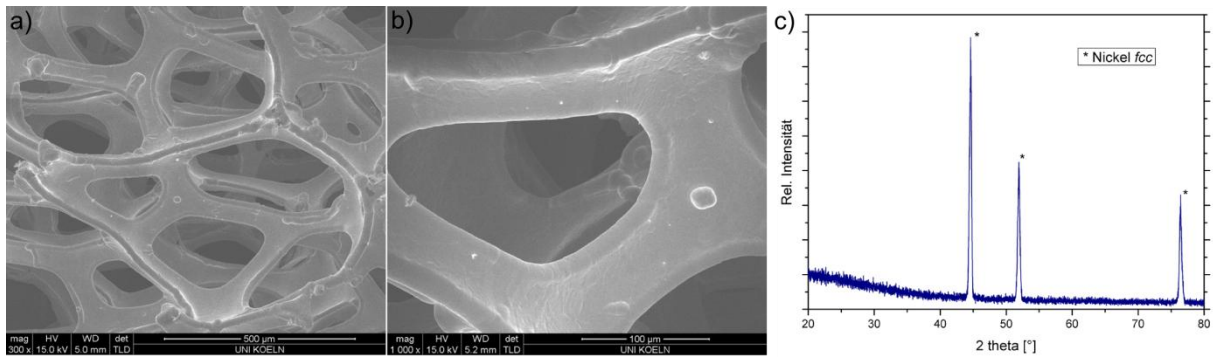
auf dem Substrat erhalten. Diese wiesen einen Durchmesser von  $\sim 15$  nm (vgl. **Abbildung 2-10**) auf. Da die Zyklenstabilität der Ge-Nanodrahtanoden gering war und aufgrund der im Projekt gesammelten Erfahrungen mit den SnO<sub>2</sub>-Nanodrähten, wurden die Ge-Nanodrähte in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Wiemhöfer (Uni Münster) zudem in einer Matrix aus Polymerelektrolyt eingebettet, welche als strukturstabilisierende Matrix diente.



**Abbildung 2-10:** Germanium Nanodrähte auf Cu-Folie ausgehend vom Präkursor Germanocen.

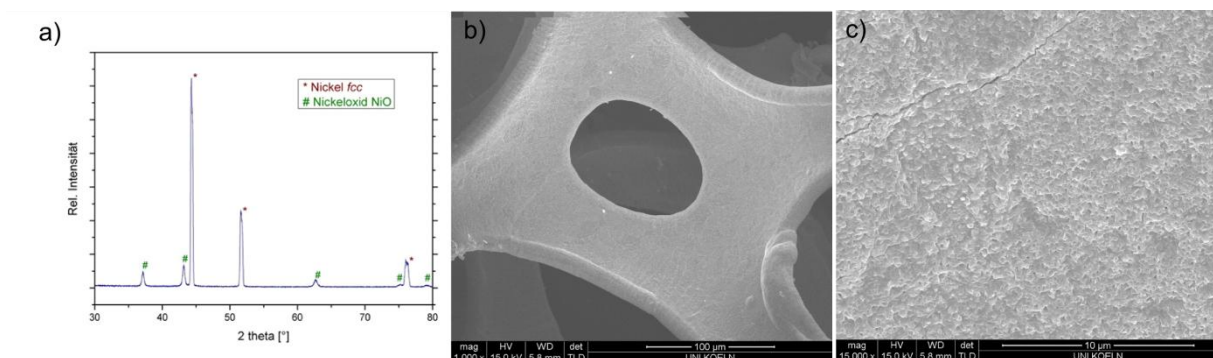
## 2.2.4 3D Stromableiter – Funktionalisierung von Ni-Schäumen mit Nanodrähten

Anstelle der Verwendung von 2D-Metallfolien als Stromableiter, ermöglicht die Verwendung von 3D-Metallschäumen eine weitere Erhöhung der flächenbezogenen Aktivmaterialmenge. Für unsere Versuche diente ein kommerziell erhältlicher mikroporöser Nickelschaum der Firma Inco. Der Vorteil bei der Verwendung von Nickelschaum ist, dass dessen partielle thermische Oxidation zu Nickeloxid, welches ein Anodenmaterial mit einer theoretischen Kapazität von  $\sim 700$  mAh g<sup>-1</sup> darstellt, eine Aktivierung des Stromableiters und eine weitere Erhöhung der flächenbezogenen Aktivmaterialmenge bedeutet. Dies ist bei den relativ dünnen Metallfolien nur schwer möglich, da diese durch die partielle Oxidation spröde und brüchig werden. In **Abbildung 2-11** ist die REM-Aufnahme des verwendeten Nickelschaumes zu sehen, welcher Poren mit einem mittleren Durchmesser von  $500 \mu\text{m}$  aufweist.



**Abbildung 2-11:** REM Aufnahme des Nickelschaums der Firma Inco mit einer Porengröße von ca. 500 µm (a) und einem Stegdurchmesser von ca. 80 µm (b) und das dazugehörige Röntgendiffraktogramm (c).

Die Oxidation des Schaums wurde in einem Röhrenofen bei 550 °C für 3 Stunden durchgeführt. Die dabei stattfindende partielle Umwandlung von Ni in NiO wurde mittels Röntgendiffraktogrammetrie (XRD) (**Abbildung 2-12 a**) verfolgt und mittels gravimetrischer Analyse wurde der mittlere Umwandlungsgrad zu 8,9% bestimmt. Wichtig war eine Prozessparameterverfeinerung in dem Hinblick auf die Kontrolle des Umwandlungsgrades, so dass es nicht zu einem Abblättern der gebildeten NiO-Schicht kam.

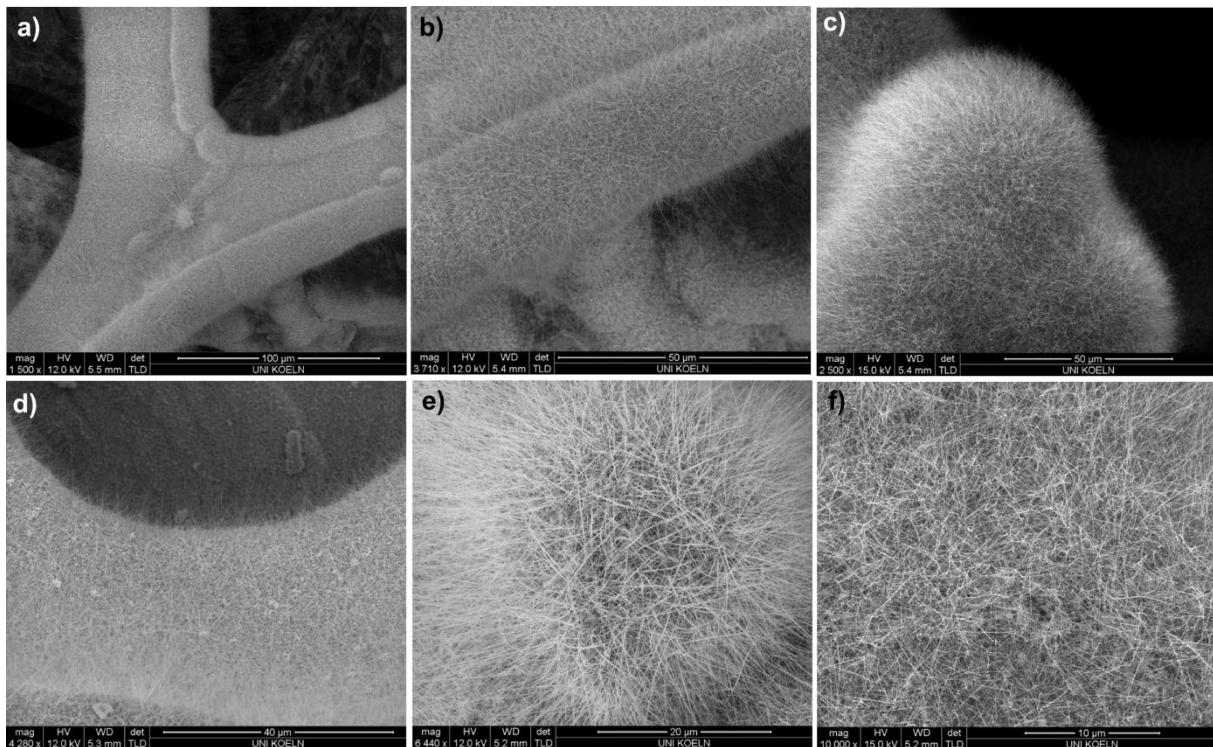


**Abbildung 2-12:** Röntgendiffraktogramm (a) des partiell oxidierten Nickelschaumes und REM Aufnahmen, welche eine Zunahme der Oberflächenrauigkeit durch NiO-Bildung zeigen (b) und eine gute Haftung auf dem Ni-Kern vermuten lassen (c).

Die sich bildende NiO-Schicht war deutlich rauer als die ursprüngliche Nickeloberfläche (**Abbildung 2-12 b**), was für eine hohe Abscheidungsichte im CVD-Prozess förderlich sein kann, da an rauen Oberflächen eine verstärkte Keimbildung zu erwarten ist. Ebenso lässt die REM-Analyse auf eine gute Haftung der NiO-Schicht auf dem Ni-Kern des Schaums vermuten (**Abbildung 2-12 c**).

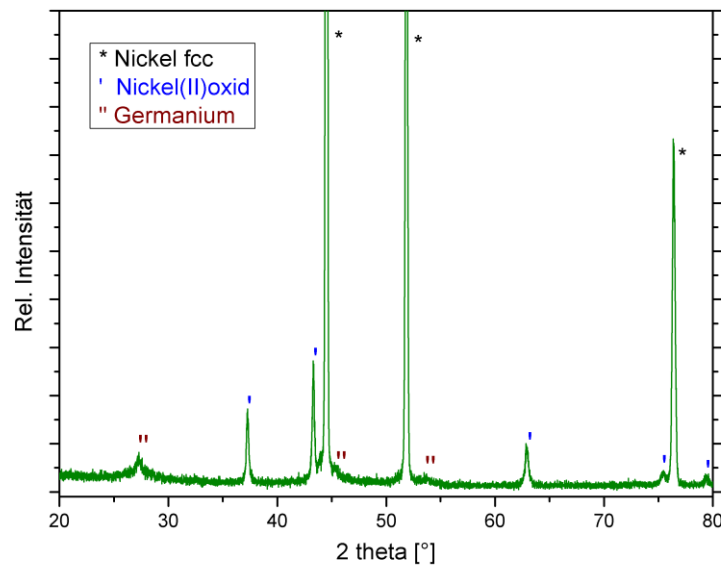
Mittels CVD wurden erfolgreich SnO<sub>2</sub>- und Ge-Nanodrähte, ausgehend von den eigens zuvor synthetisierten Präkursoren Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> und GeCp<sub>2</sub>, sowohl auf unbehandelten als auch auf partiell oxidierten Nickelschäumen abgeschieden. Die

dazugehörigen REM-Aufnahmen finden sich in **Abbildung 2-13**. Es konnte, wie schon auf den zweidimensionalen Cu-Stromableiterfolien, eine hohe laterale Dichte der Strukturen erzielt werden und kein Unterschied zwischen unbehandelten und partiell oxidierten Ni-Schäumen als Substrat wurde beobachtet. Die Abscheidung verlief im Fall von SnO<sub>2</sub>-Nanodrähten gold-, im Fall von Ge-Nanodrähten auf Nickelschaum eigen- und im Fall von Ge-Nanodrähten auf NiO goldkatalysiert.



**Abbildung 2-13:** REM-Aufnahmen der Nanodrähte abgeschieden auf unbehandeltem Ni-Schaum (SnO<sub>2</sub>: a,d; Ge: c) und partiell oxidiertem Ni-Schaum (SnO<sub>2</sub>: b,e; Ge: f).

Die Abscheideparameter wurden so gewählt, dass in allen Fällen eine Länge von ca. 20 μm und ein Durchmesser von ca. 50 - 100 nm (SnO<sub>2</sub>) und 10 - 50 nm (Ge) erhalten wurde. Die Bildung der Kassiterit- und Germaniumphase wurde mittels XRD nachvollzogen. Das entsprechende Diffraktogramm einer Probe von Germanium-Nanodrähten auf partiell oxidiertem Nickelschaum ist in **Abbildung 2-14** wiedergegeben. Hierbei zeigte sich, dass aufgrund der μm starken Schaumstege die stärksten Reflexe vom nichtoxidierten Nickelkern des Metallschaums stammen und die zweitstärksten Reflexe vom thermisch oxidiertem Nickel(II)oxid. Allerdings waren auch die Reflexe der Germaniumnanodrähte gut zu erkennen.



**Abbildung 2-14:** Röntgendiffraktogramm einer Probe auf partiell oxidiertem Nickelschaum abgeschiedenen Germanium-Nanodrähten.

## 2.3 Elektrogenessponne selbsttragende Elektroden

Anhand von Kompositnanofaser-Netzwerken (anorganische Aktivmaterialien/ Kohlenstoff) wurde untersucht, inwiefern sich diese als selbsttragende Elektroden verwenden lassen. Dabei stellten die unterschiedlichen Aktivmaterialien aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften, wie Volumenexpansion (Si-, Sn-Anoden) oder geringer Leitfähigkeit (Lithium-Übergangsmetall-Phosphate) ganz bestimmte Anforderungen an die enthaltene Kohlenstoffphase. Es wurde tiefergehend untersucht, inwiefern eine Strukturstabilisierung bzw. Haftvermittlung zwischen den anorganischen Nanopartikeln und Leitfähigkeitsvermittlung durch den Kohlenstoff sichergestellt werden kann. Zudem wurden die physikalischen Eigenschaften (z.B. die jeweilige Kompositstruktur, Raumerfüllung der Nanofasernetzwerke) der Komposite intensiv untersucht.

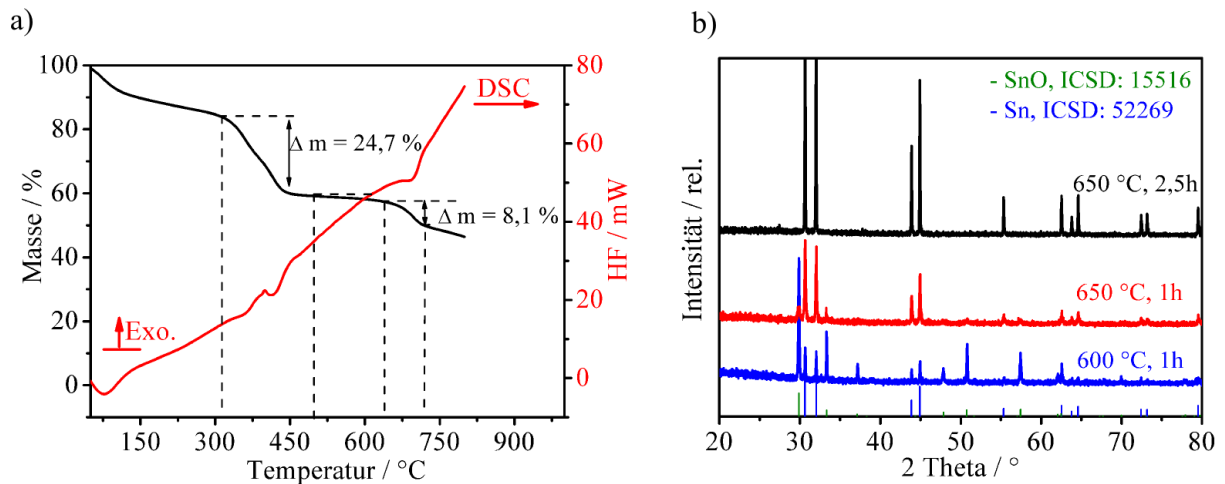
### 2.3.1 Silicium-Zinn-Kohlenstoffnanofaserkomposite

Im Folgenden wurde untersucht, inwieweit sich Elektrosponnen zur Erzeugung von Si-Sn-C-Kompositnanofasern eignet. Si sollte hierbei mittels kommerziell erhältlichen Nanopartikeln und  $\text{SnO}_2$  durch einen in der Spinnlösung enthaltenen  $\text{Sn}(\text{OR})_4$ -Präkursors eingebracht werden. Da Sn ( $959,5 \text{ mAh g}^{-1}$ ) eine höhere Kapazität als  $\text{SnO}_2$  ( $781 \text{ mAh g}^{-1}$ ) aufweist,<sup>[24]</sup> sollte dieses während der

anschließenden Kalzinierung unter Schutzgas durch den *in situ* erzeugten Kohlenstoff carbothermisch reduziert werden.

Bevor Si-Sn-Kohlenstoffnanofaser-Komposite hergestellt werden konnten, musste zunächst einmal der Einfluss der verschiedenen Komponenten (Sn-Präkursor, Si-NP) und des Kalzinierungsverfahrens auf die Fasermikrostruktur und elektrochemischen Eigenschaften bestimmt werden. Zur Verfolgung der carbothermischen Reduktion des bei der Kalzinierung entstehenden SnO<sub>2</sub> mit *in situ* erzeugtem Kohlenstoff, wurden zunächst Sn(OH)<sub>4</sub>/PVP-Hybrid-Nanofasern aus einer Spinnlösung mit Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> und Polyvinylpyrrolidon (PVP) erzeugt. Aufgrund der vergleichsweise einfachen Darstell-/Handhabbarkeit und hohen Löslichkeit in Alkoholen wurde Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> als Sn-Quelle und PVP als Kohlenstoffquelle gewählt. Erst beim Elektrosplennen trat das Gemisch mit Luftfeuchtigkeit in Kontakt, wodurch das Sn<sup>IV</sup>-Alkoxid ein Gel bildete und Sn(OH)<sub>4</sub>/PVP-Hybridnanofasern als flache Netzwerke erhalten wurden. Nach dem Spinnprozess wurden die Fasern von dem Kollektor abgelöst und in einem konstanten N<sub>2</sub>-Strom kalziniert. Die TGA der Fasern (Heizrate: 10 °C min<sup>-1</sup>, N<sub>2</sub>: 25 ml min<sup>-1</sup>) in **Abbildung 2-15 a** zeigte einen anfänglichen Massenverlust von ~9 Gew% bis 110 °C, welcher auf den Verlust adsorbierter Feuchtigkeit und Kondensation des in den Fasern vorliegenden Sn(OH)<sub>4</sub> zurückzuführen war. Danach wurde ein konstanter Massenverlust von weiteren ~7 Gew% bis zu einer Temperatur von 310 °C aufgrund der fortschreitenden Kondensation beobachtet. Zwischen 310 – 490 °C kam es zu einem scharfen Massenverlust von 24,7 Gew%, welcher in der DSC als gemischt exo- und endothermer Prozess erscheint, und auf die Kristallisation des SnO<sub>2</sub> und die Carbonisierung des PVPs zurückzuführen war. Zwischen 640 – 720 °C wurde ein weiterer endothermer Massenverlust von 8,1 Gew% beobachtet, welcher der carbothermischen Reduktion des zuvor gebildeten SnO<sub>2</sub> zugewiesen wurde.<sup>[35]</sup>





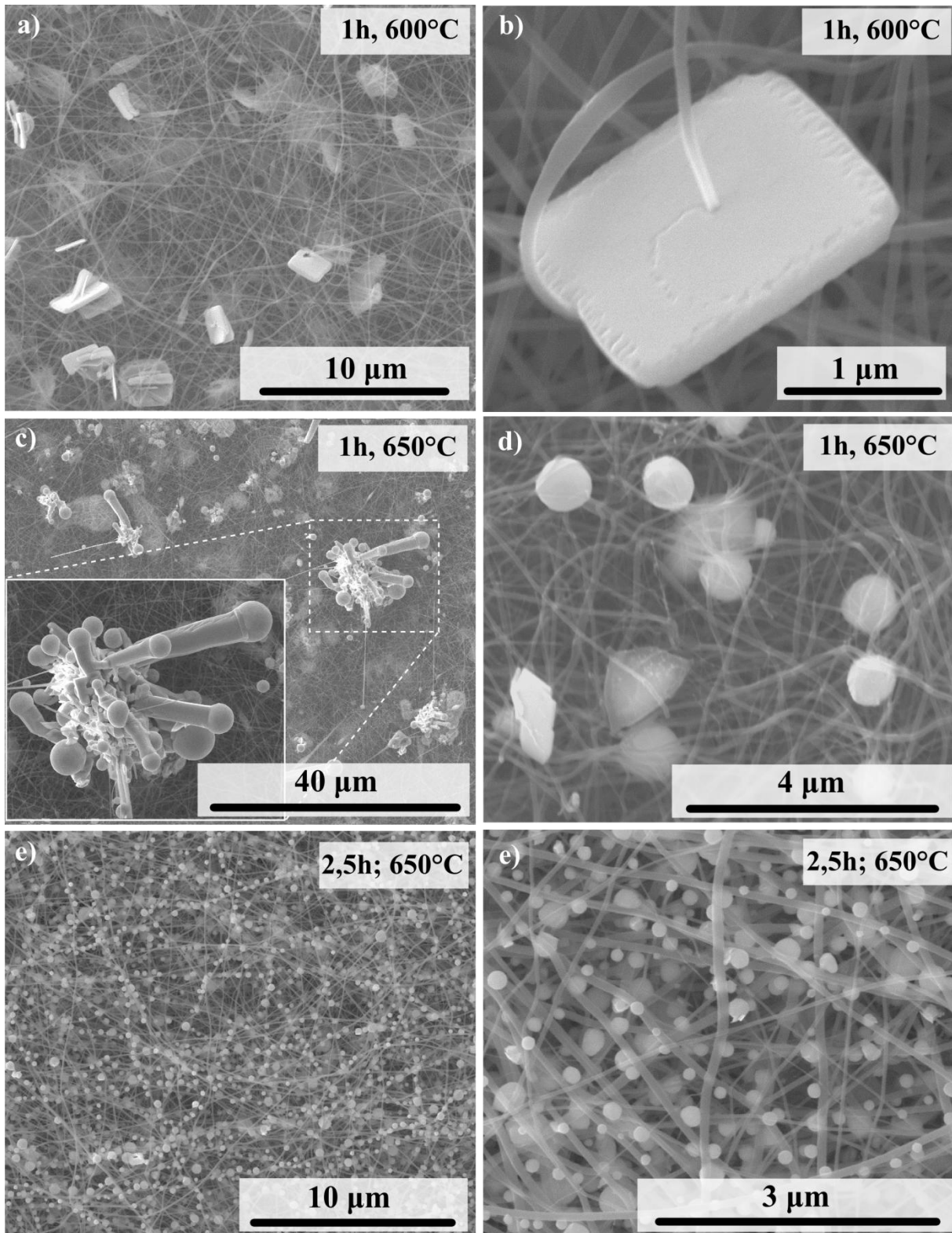
**Abbildung 2-15:** (a) TGA- und DSC der  $\text{Sn(OH)}_4/\text{PVP}$ -Hybridnanofasern ( $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ,  $\text{N}_2$ :  $25\text{ ml min}^{-1}$ ). (b) XRPDs der bei unterschiedlicher Zeit und Temperatur kalzinierten  $\text{Sn(OH)}_4/\text{PVP}$ -Hybridnanofasern.

Die Kalzinierungstemperatur und -dauer wurde variiert, um die carbothermische Reduktion in den Fasern anhand von XRPDs (**Abbildung 2-15 b**) genauer verfolgen zu können. Alle Kalzinierungen erfolgten mit einer Aufheizrate von  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  und einem unregelmäßigen Abkühlvorgang. Bei einer Haltetemperatur von  $600\text{ }^\circ\text{C}$  für eine Stunde enthielten die Kompositnanofasern ein Gemisch aus  $\text{SnO}$  und tetragonalem  $\beta\text{-Sn}$ . Durch Erhöhen der Haltetemperatur auf  $650\text{ }^\circ\text{C}$  für eine Stunde konnte der Anteil an  $\beta\text{-Sn}$  gesteigert werden (vgl. Reflexintensitäten in **Abbildung 2-15 b**). Nach Kalzinieren für 2,5 h bei  $650\text{ }^\circ\text{C}$  wurde im XRPD ausschließlich  $\beta\text{-Sn}$  detektiert.

In **Abbildung 2-16** sind die REM-Aufnahmen der Kompositnanofasern nach unterschiedlicher Kalzinierungstemperatur und -dauer wiedergegeben. Anhand des unterschiedlichen Kontrasts konnten die Zinn- und Kohlenstoffdomänen des Komposites unterschieden werden. Das im XRPD nachgewiesene tetragonale  $\text{SnO}$  kristallisierte in den für eine Stunde bei  $600\text{ }^\circ\text{C}$  kalzinierten Fasern (**Abbildung 2-16 a, b**) in Form homogen über das NF-Netzwerk verteilter Plättchen aus. Wie in der Nahaufnahme eines Plättchens mit der Flächengröße  $1,27 \times 2,02\ \mu\text{m}$  in **Abbildung 2-16 b** gezeigt, waren die Nanofasern (NFn) teilweise darin eingebettet. Nach Kalzinieren bei  $650\text{ }^\circ\text{C}$  für eine Stunde (**Abbildung 2-16 c, d**) wurden ebenfalls homogen über das NF-Netzwerk verteilte anorganische Strukturen beobachtet, deren Morphologie sich zum Teil deutlich von der in **Abbildung 2-16 a, b** beobachteten unterschied. Teilweise wuchsen 1D-Strukturen auf Plättchen auf, wobei die Spitzen der 1D-Strukturen mit Kugeln abgeschlossen waren. Die Strukturgrößen des anorganischen Materials lagen hierbei deutlich im  $\mu\text{m}$ -Bereich. Das Bild erinnerte an

über das VLS–Verfahren<sup>[13]</sup> erzeugte Nanodrähte (vgl. **Abschnitt 1.3.1**), wobei in dem vorliegenden Fall ohne Präkursorzufuhr über die Gasphase ein hiervon abweichender Mechanismus vorherrschen musste. Wahrscheinlicher ist ein *Oxide-Assisted-Growth-Mechanismus* (OAG),<sup>[36]</sup> in welchem Oxide die Keimbildung und das 1D-Wachstum auslösen. Da Sn bereits bei 232 °C schmilzt konnte davon ausgegangen werden, dass die beobachteten 1D-Strukturen aus SnO<sub>x</sub> und deren Spitzen aus erstarrtem Sn bestanden. Verglichen mit der Kalzinierung bei 600 °C wurde bei 650 °C (vgl. TGA und XRPD in **Abbildung 2-15**) ein größerer Anteil SnO<sub>x</sub> carbothermisch reduziert. Bekanntermaßen disproportioniert metastabiles SnO oberhalb von 300 °C zu Sn, Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>.<sup>[37,38]</sup> Das durch Disproportionierung entstehende Sn ist bei 650 °C flüssig und bildet zur Minimierung der Grenzflächenspannung Tropfen. Dadurch kann das an der Grenzfläche (Tropfen – SnO) durch Disproportionierung von SnO entstehende Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SnO<sub>2</sub> anisotrop auskristallisieren. Um dies zu belegen sind allerdings weitere HR-TEM-Untersuchungen notwendig. Neben diesen stäbchen- und plättchenförmigen wurden teilweise auch sphärische Strukturen in dem Fasernetzwerk beobachtet (**Abbildung 2-16 d**). Bei Verlängerung der Kalzinierungsdauer auf 2,5 h bei 650 °C (**Abbildung 2-16 e, f**) wurden ausschließlich mit sphärischen Partikeln dekorierte NF<sub>n</sub> beobachtet. Aufgrund des zugehörigen XRPDs (**Abbildung 2-15b**) wurde vermutet, dass es sich hierbei um Sn-Partikel handelte. Das bei der Kalzinierungstemperatur flüssig vorliegende und Tropfen bildende Sn (s.o.), erstarrte beim Abkühlen als tetragonales β-Sn. Die polydispersen Partikel (50 – 200 nm) waren homogen über die NF-Oberfläche verteilt und in den μm-Poren des Kohlenstoffnanofaser-Netzwerks eingeschlossen. Interessanterweise änderte sich der Durchmesser der Kohlenstoffnanofasern (CNF) mit zunehmender Kalzinierungstemperatur/-Dauer trotz dabei voranschreitender Oxidation von Kohlenstoff zu CO<sub>x</sub> nicht und lag konstant bei durchschnittlichen 80 nm.





**Abbildung 2-16:** REM-Aufnahmen der durch Kalzinierung von Sn(OH)<sub>4</sub>/PVP-Hybridnanofasern unter N<sub>2</sub> bei Variation der Haltezeit/-Temperatur erhaltenen Kompositnanofasern. Die Aufheizrate betrug bei allen Proben 10 °C min<sup>-1</sup> und das Abkühlen geschah unregelt.

Im Folgenden wurde untersucht, inwiefern sich ein unterschiedliches Sn/C-Massenverhältnis auf die strukturellen Eigenschaften der Kompositnanofasern auswirkt. Hierzu wurde das Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>/PVP-Verhältnis in der Spinnlösung variiert.<sup>[39]</sup> Insgesamt wurden vier verschiedene Ansätze mit den in **Tabelle 2-1** zusammengefassten Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>/PVP-Verhältnissen versponnen.

**Tabelle 2-1:** Variation der Konzentration von Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> und PVP in den Spinnlösungen.

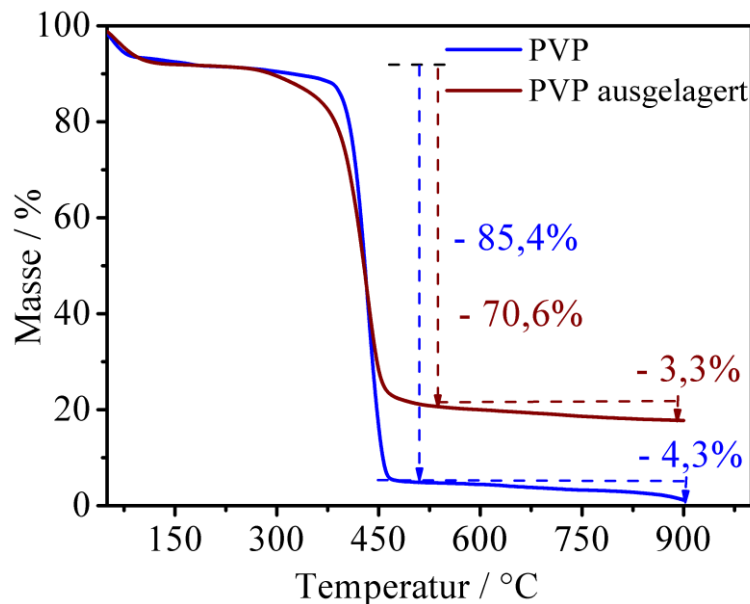
<b>Ansatz</b>	<b>Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub></b> <b>/ mmol ml<sup>-1</sup></b>	<b>PVP</b> <b>/ mg ml<sup>-1</sup></b>	<b>Verhältnis</b> <b>mmol (Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>) : mg (PVP)</b>
<b>1</b>	0	88,89	0
<b>2</b>	0,17	33,33	0,0051
<b>3</b>	0,22	33,33	0,0066
<b>4</b>	0,33	33,33	0,0099

In der Literatur finden sich eine Reihe verschiedener organischer Polymere als Präkursoren für die Herstellung von CNF mittels Elektrospinnen.<sup>[40]</sup> Das mit Abstand am häufigsten verwendete ist Polyacrylnitril (PAN), was unter Anderem auf die traditionelle Verwendung von PAN bei der Darstellung von Kohlefasern zurückzuführen ist.<sup>[40,41]</sup> Bislang finden sich in der Literatur keine Beispiele für die Verwendung von PVP als Präkursor für Kohlenstofffasern, so dass die Prozessparameter für die Carbonisierung von PVP empirisch angepasst werden mussten.

Eine direkte Carbonisierung der PVP-NFn aus **Ansatz 1** (vgl. **Tabelle 2-1**) war nicht möglich. In **Abbildung 2-17** ist die entsprechende TGA der PVP-NFn unter N<sub>2</sub> gezeigt, bei der anfänglich aufgrund desorbierender Feuchtigkeit ein Massenverlust von 7,8 % bis 110 °C beobachtet wurde, an den sich ein scharfer Massenverlust von 85,4 % zwischen 370 - 480 °C anschloss und bis 900 °C ein weiterer Massenverlust von 4,3 %. Die direkte Pyrolyse der PVP-Fasern unter N<sub>2</sub> führte demzufolge zu einem Abbau des Polymers in leichtflüchtige Verbindungen und resultierte in einer Kohlenstoffausbeute von lediglich 2,5 %.

Bei der Verwendung von PAN als Kohlenstoff-Präkursor ist bekannt, dass vor der eigentlichen Carbonisierung unter Schutzgas eine Auslagerung an Luft bei ~280 °C nötig ist, um die Kohlenstoffausbeute zu erhöhen.<sup>[41]</sup> Dieser Schritt führt zu einer kovalenten Quervernetzung der Nitrileinheiten im PAN, wodurch sich dessen

strukturelle Stabilität erhöht und ein thermischer Abbau in niedermolekulare, leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe verhindert wird.<sup>[42]</sup>



**Abbildung 2-17:** TGA der PVP-NF<sub>n</sub> ohne und mit zuvoriger Auslagerung an Luft für zwei Stunden bei 230 °C (10 °C min<sup>-1</sup>, N<sub>2</sub>: 25 ml min<sup>-1</sup>).

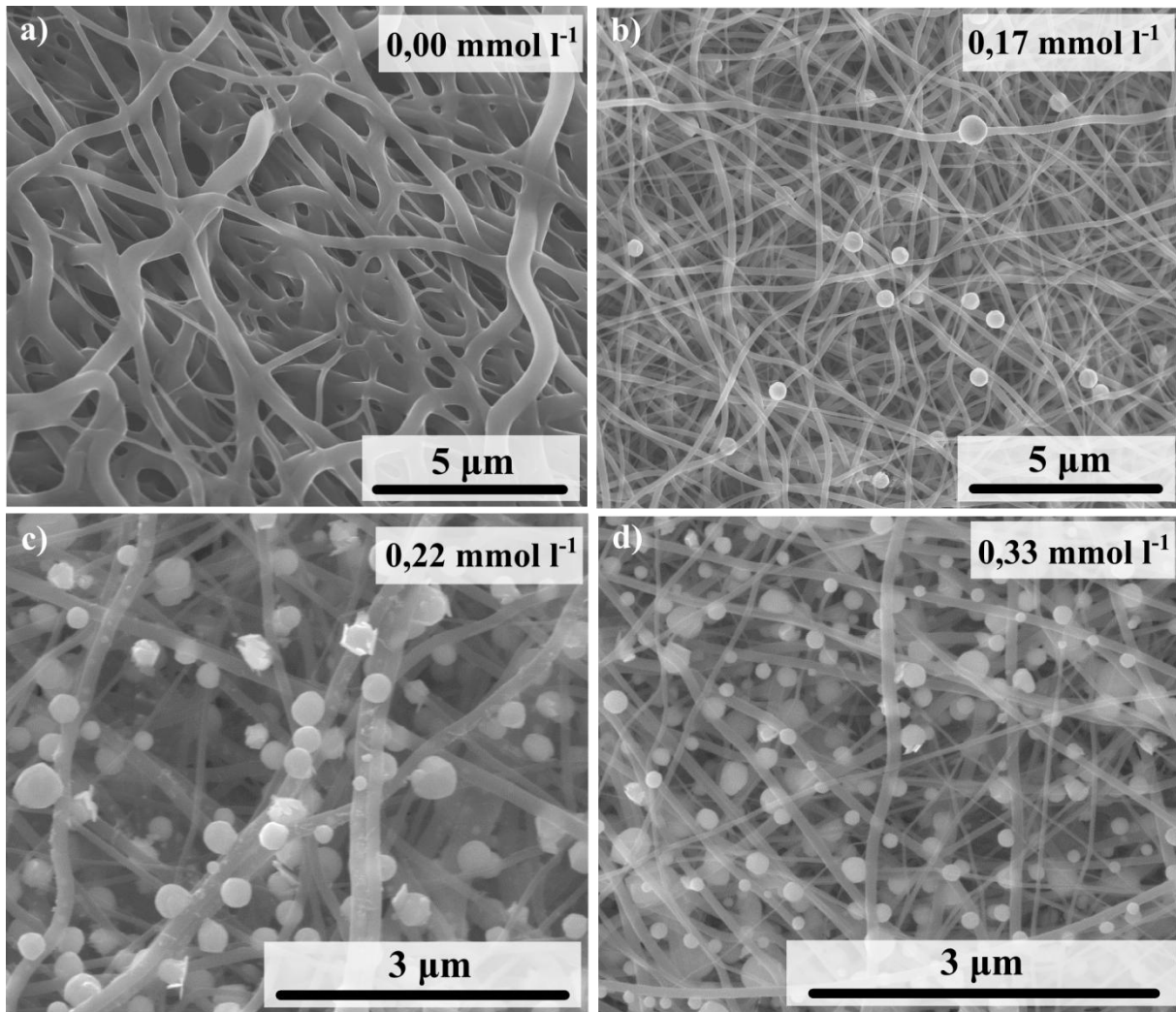
Ebenso wurde durch Auslagerung für zwei Stunden bei 230 °C an Luft die Kohlenstoffausbeute bei der Carbonisierung der PVP-Fasern erhöht (vgl. **Abbildung 2-17**). In der TGA schloss sich an einen anfänglichen Massenverlust von 7,8 % lediglich ein Massenverlust von 70,6 % zwischen 280 – 540 °C an, was aufgrund eines weiteren Massenverlustes von 3,3% zwischen 540 – 900 °C in einer Kohlenstoffausbeute von ~18 % bei 900 °C resultierte. Ähnlich wie im Fall von PAN muss die thermische Auslagerung an Luft also auch im Fall von PVP die Strukturstabilität erhöht haben. Wie von Scheirs *et al.* berichtet erfolgt eine solche thermisch induzierte Quervernetzung im Fall von PVP aufgrund von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Rückständen aus dem Herstellungsprozess und die hierdurch erzeugten Radikale bei homolytischer Peroxidspaltung.<sup>[43,44]</sup>

Abweichend von der Carbonisierung reiner PVP-Fasern konnten die Sn(OH)<sub>4</sub>/PVP-Hybridnanofasern unter Strukturerthalt direkt kalziniert werden. Die innige Sn(OH)<sub>4</sub>/PVP-Vermischung in den Hybridfasern schien einen thermischen Abbau des Polymers in leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe zu verhindern. Die mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) bestimmten Zusammensetzungen der aus den **Ansätzen 1 – 4** hergestellten Fasern sind in **Tabelle 2-2** zusammengefasst.

**Tabelle 2-2:** Mittels EDX bestimmte Gewichtsanteile von Sn, C und O in den dargestellten Sn-CNF.

<b>Ansatz</b>	<b>Sn / Gew%</b>	<b>C / Gew%</b>	<b>O / Gew%</b>
<b>1</b>	---	100	---
<b>2</b>	40	50	10
<b>3</b>	65	28	7
<b>4</b>	60	28	12

Durch Variation der Spinnlösungszusammensetzung ließen sich erfolgreich unterschiedliche Sn/C-Verhältnisse in den Kompositnanofasern erzeugen. Allerdings zeigte sich keine lineare Abhängigkeit des Sn/C-Verhältnisses mit steigendem Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>/PVP-Verhältnis der Spinnlösung, sondern ein Maximum von 65 Gew% bei mittlerem Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>/PVP-Verhältnis. Dies könnte mit einer unvollständigen carbothermischen Reduktion der entstehenden SnO<sub>x</sub>-Spezies in den Fasern mit dem höchsten Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>/PVP-Ausgangsverhältnis erklärt werden, da die Kalzinierungsdauer bei allen Proben konstant 2,5 h betrug. Allerdings wurden im XRPD der Probe (vgl. **Abbildung 2-15 b**) keine Reflexe kristalliner Zinnoxidphasen beobachtet. In **Abbildung 2-18** sind die REM-Aufnahmen der **Ansätze 1 – 4** nach Kalzinierung wiedergegeben. Die reinen CNF aus **Ansatz 1** bildeten ein leicht ineinander verschmolzenes Netzwerk, was mit einem Erweichen während der Kalzinierung erklärt werden könnte. Die Kalzinierung der Sn(OH)<sub>4</sub>/PVP-Hybridnanofasern (**Ansätze 2 – 4**) führte hingegen zu NFn mit unterschiedlich dicht belegten Nanopartikeln und runden Faserquerschnitten. Die zugehörigen REM-Aufnahmen in **Abbildung 2-18 b, c, d** zeigten, dass die Sn-CNF aus **Ansatz 2** mit 0,17 mmol ml<sup>-1</sup> Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> nur wenige Sn-NP auf den CNF aufwiesen, wohingegen die Fasern aus den **Ansätzen 3** und **4** mit 0,22 mmol ml<sup>-1</sup> und 0,33 mmol ml<sup>-1</sup> Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> eine dichte Belegung mit Sn-NPn aufwiesen. Trotz der unterschiedlichen Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>-Konzentration der **Ansätze 3** und **4** war die Belegungsdichte hierbei vergleichbar. Die dargestellten NFn unterschieden sich deutlich in ihrer mechanischen Flexibilität, welche mit steigendem Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>/PVP-Verhältnis zunahm, so dass die aus **Ansatz 1** erhaltenen reinen CNF äußerst brüchig und die aus **Ansatz 4** erhaltenen Sn-CNF relativ flexibel waren.



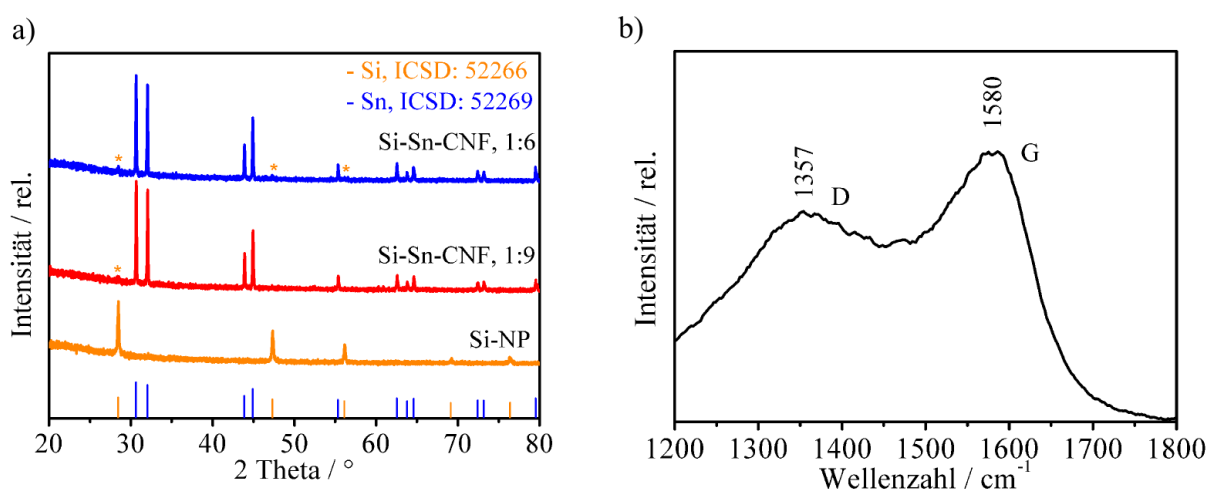
**Abbildung 2-18:** REM-Aufnahmen der aus **Ansatz 1-4** hergestellten Sn-CNF mit unterschiedlichem Sn/C-Verhältnis.

Zur Erzeugung der Si-Sn-CNF wurden der Spinnlösung aus **Ansatz 4** Si-NPn hinzugefügt. Diese Lösung wurde ausgewählt aufgrund der erzielten dichten Faserbelegung mit Sn-NPn, hohen mechanischen Flexibilität und der vom Fraunhofer ISC berichteten besten elektrochemischen Ergebnisse für diesen Ansatz. Ebenso wie zuvor der Sn-Anteil, wurde auch der Si-Anteil in den Si-Sn-CNF variiert. Hierzu wurden der  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ -Lösung im Ethanol/Essigsäure-Gemisch  $3,7 \text{ mg ml}^{-1}$  und  $5,6 \text{ mg ml}^{-1}$  Si-NP hinzugefügt und durch Sonifizieren für 45 min. dispergiert. In dieser homogenen, braunen Dispersion wurden unter Rühren  $33,33 \text{ mg ml}^{-1}$  PVP gelöst. Hieraus ergab sich ein Si/PVP-Verhältnis von **1:9** und **1:6**. Die kommerziell erhältlichen Si-NP hatten einen Durchmesser  $< 50 \text{ nm}$  und wiesen eine mittels XRPD nachgewiesene hohe Kristallinität auf (vgl. **Abbildung 2-19 a**).

**Tabelle 2-3:** Mittels EDX bestimmte Gewichtsanteile von Sn, Si, C und O in den dargestellten Si-Sn-CNF.

Si-Sn-CNF	Sn / Gew%	Si / Gew%	C / Gew%	O / Gew%
1:9	58,2	9,8	26,6	5,5
1:6	53,7	11,3	28,2	6,9

Aufbauend auf den vorherigen Ergebnissen wurden zur Darstellung der Si-Sn-CNF die versponnenen Si-NP/Sn(OH)<sub>4</sub>/PVP-Hybridnanofasern für 2,5 h bei 650 °C unter N<sub>2</sub> kalziniert. Im XRPD der kalzinierten Fasern (vgl. **Abbildung 2-19 a**) wurden Reflexe von tetragonalem β-Sn und kubischem Si beobachtet, wobei die Reflexe für das Si aufgrund des geringen Massenanteils in den Kompositnanofasern (vgl. **Tabelle 2-3**) nur schwache Intensitäten aufwiesen. Diesbezüglich war es auch nicht möglich, Aussagen über eine mögliche SiC-Bildung zu treffen. In dem Raman-Spektrum (vgl. **Abbildung 2-19 b**) der Si-Sn-CNF (1:6) wurden die für amorphen Kohlenstoff charakteristischen D- und G-Banden bei 1357 cm<sup>-1</sup> und 1580 cm<sup>-1</sup> mit einem I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>-Verhältnis von 0,78 detektiert, welcher auf einen überwiegenden Anteil an sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoff hindeutete.<sup>[45–47]</sup> Allerdings wurde im XRPD kein Reflex für graphitischen Kohlenstoff beobachtet.

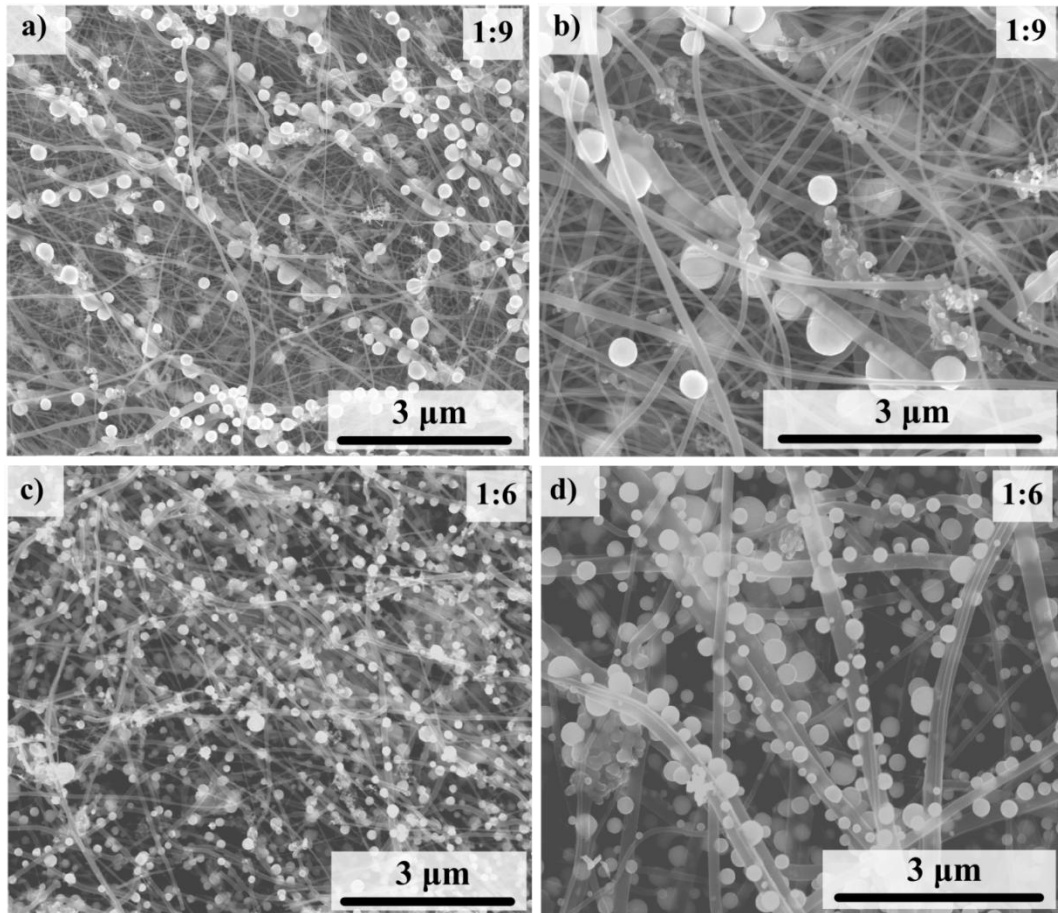


**Abbildung 2-19:** (a) XRPDs der verwendeten Si-NP und dargestellten Si-Sn-CNF. (b) Raman-Spektrum der Si-Sn-CNF (1:6) nach Kalzinierung für zwei Stunden bei 650 °C unter N<sub>2</sub>, aufgenommen bei einer Wellenlänge von 457 nm und einer Leistung von 0,6 mW.

Die REM-Aufnahmen der kalzinierten Si-Sn-CNF beider Ansätze mit unterschiedlichem Si/PVP-Verhältnis in der Spinnlösung (1:9 und 1:6) sind in **Abbildung 2-20** wiedergegeben. Wie bei den Sn-CNF (vgl. **Abbildung 2-16 e**) sind auch hier die CNF homogen mit isotropen Nanopartikeln (50 – 200 nm) dekoriert,



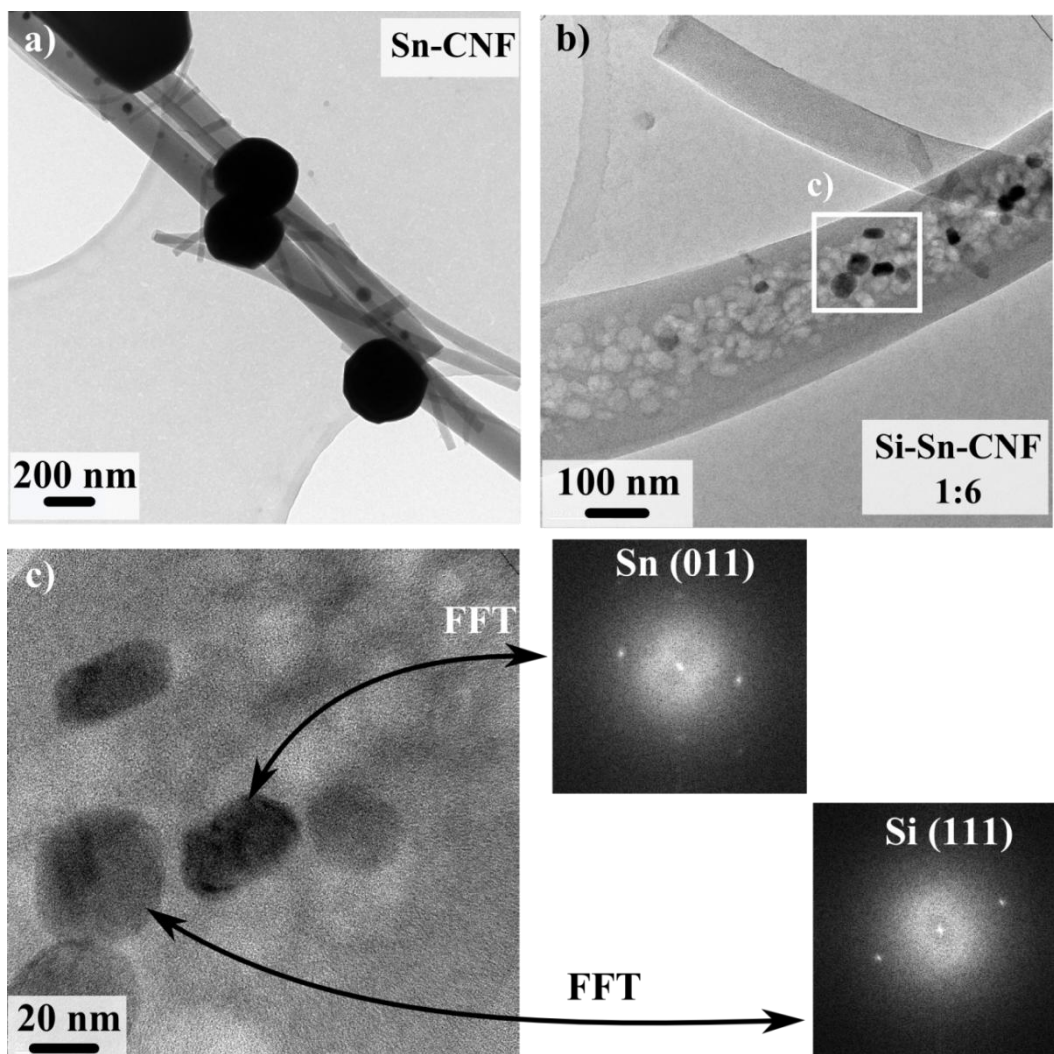
wobei das Si/PVP-Verhältnis in der Spinnlösung keinen Einfluss auf die Mikrostruktur hatte. Allerdings zeigten die Si-Sn-CNF (70 – 200 nm Durchmesser) bei höheren Vergrößerungen an manchen Stellen einen Kontrastunterschied der auf eingeschlossene Nanopartikel hindeutete. Anders als bei den Sn-CNF in **Abbildung 2-16 e** wurden bei diesen Proben zudem Agglomerate von Nanopartikeln mit Partikeldurchmessern  $< 50$  nm beobachtet, welche auf die Si-NP zurückzuführen sein könnten.



**Abbildung 2-20:** REM-Aufnahmen der Si-Sn-CNF aus den Ansätzen 1:9 und 1:6 nach Kalzinierung unter  $N_2$  für 2,5 h bei  $650$  °C mit einer Aufheizgeschwindigkeit von  $10$  °C  $min^{-1}$  und unregelmäßigem Abkühlvorgang.

Um einen besseren Einblick in die inneren Strukturen der Sn-CNF und Si-Sn-CNF zu erhalten, wurden Sn-CNF (**Ansatz 4**) und Si-Sn-CNF (**1:6**) mittels HR-TEM untersucht (vgl. **Abbildung 2-21**). Zur Probenpräparation wurden die NF-Netzwerke in Ethanol sonifiziert, wobei sich ein Großteil der Nanopartikel von den Fasern ablöste. Sowohl die Sn-CNF aus **Ansatz 4** (**Abbildung 2-21 a**) als auch die Si-Sn-CNF (**1:6**) (**Abbildung 2-21 b**) zeigten den Verbleib von Nanopartikeln in den Fasern. Die Anordnung von Nanopartikeln innerhalb und außerhalb der Fasern

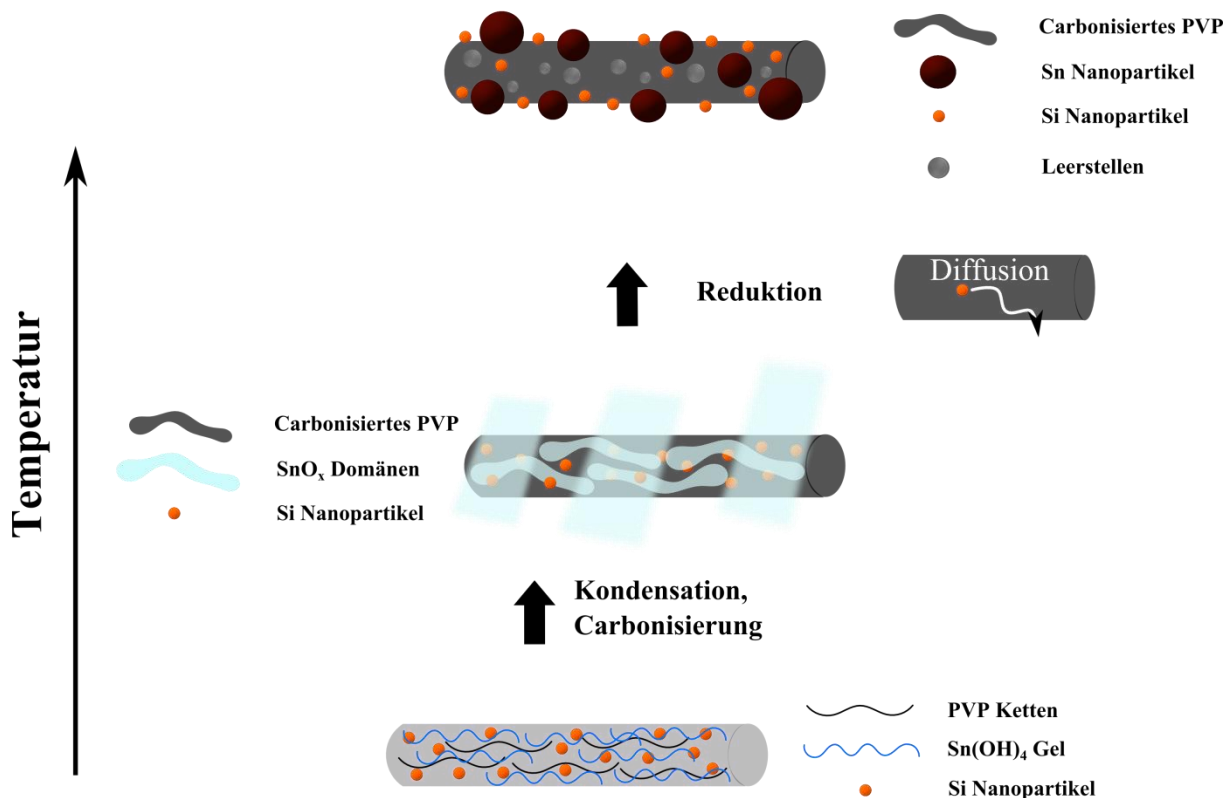
resultierte in einer hohen Raumerfüllung mit dem intermetallische Phasen bildenden Material (Si, Sn) über das gesamte Nanofaserkomposit hinweg. Allerdings war der Großteil der Partikel nun auf der Faseroberfläche angebunden. Mittels FFT wurden über die Netzebenenabstände sowohl Si- als auch Sn-NP (vgl. **Abbildung 2-21 c**) in den Fasern nachgewiesen. Die Si-Sn-CNF enthielten zudem Leerstellen, welche von nach außen diffundierten Si-NPn stammten, die in den REM-Aufnahmen (vgl. **Abbildung 2-20 b**) als Agglomerate auf den Fasern beobachtet wurden. Diese porösen Fasern sollten eine große aktive Oberfläche zur Lithiumabscheidung bereitstellen, was eine Kapazitätserhöhung verglichen mit nicht-porösen Fasern bewirken könnte.<sup>[48]</sup>



**Abbildung 2-21:** HR-TEM Aufnahmen der (a) Sn-CNF (**Ansatz 4**) und der (b) Si-Sn-CNF (**1:6**) jeweils nach Kalzinierung bei 650 °C für 2,5 h. Der Ausschnitt (c) zeigt die in den Si-Sn-CNF teilweise vorhandenen Nanopartikel, welche mittels FFT über die Netzebenenabstände Sn und Si zugeordnet werden konnten.



Der vorliegende Prozess der Si-Sn-Kohlenstoffnanofaser-Bildung ist schematisch in **Abbildung 2-22** skizziert. Die nach dem Elektrospleinvorgang und der Hydrolyse des Sn(IV)-Alkoxids vorliegenden Si-NP/Sn(OH)<sub>4</sub>/PVP-Hybridnanofasern wurden bei Temperaturerhöhung über 450 °C (vgl. **Abbildung 2-15 a** und **Abbildung 2-17 a**) durch gleichzeitige Kondensation des Sn(OH)<sub>4</sub> und Carbonisierung des PVP in Si/SnO<sub>x</sub>/Kohlenstoffnanofasern überführt, bei denen einzelne SnO<sub>x</sub>-Mikrodomänen und Si-NP in und auf den CNF vorlagen. Nach einsetzender carbothermischer Reduktion des SnO<sub>x</sub> oberhalb von 640 °C (vgl. **Abbildung 2-15 a**) diffundierte das bei dieser Temperatur flüssige Sn aus den Fasern heraus, wobei auch ein Großteil der Si-NP mit ausgetrieben wurden. Entsprechend wurden nach Abschluss der Kalzinierung und Erstarren des Zinn mit Si-/Sn-NPn dekorierte, poröse CNF erhalten.

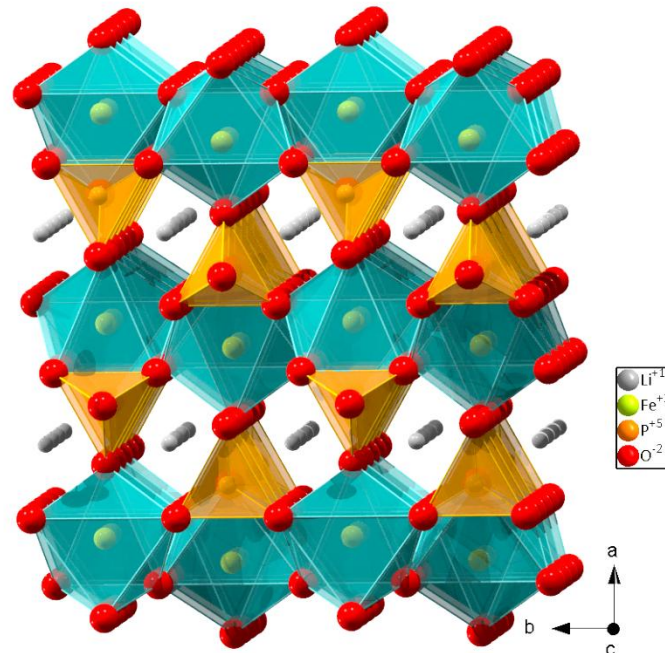


**Abbildung 2-22:** Schematische Darstellung der Si-Sn-CNF-Bildung.

### 2.3.1.1 LiFe<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>PO<sub>4</sub>/C-Kompositnanofasern

Der Einsatz des zu der Gruppe der Phosphoolvine gehörenden LiFePO<sub>4</sub> als Kathodenmaterial in LIBn wurde erstmals im Jahre 1997 von der Gruppe um J. B. Goodenough untersucht.<sup>[49]</sup> LiFePO<sub>4</sub> kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma*. Die Struktur kann als Netzwerk miteinander verknüpfter FeO<sub>6</sub><sup>-</sup>

Oktaeder und PO<sub>4</sub>-Tetraeder beschrieben werden, in welches Li<sup>+</sup>-Ionen in kanalähnlichen Strukturen entlang der kristallographischen c-Achse eingelagert ist (**Abbildung 2-23**).<sup>[50]</sup>



**Abbildung 2-23:** Kristallstruktur des orthorhombischen Lithiuminterkalationsmaterials LiFePO<sub>4</sub>. Zur Veranschaulichung des Li<sup>+</sup>-Diffusionsweges entlang der c-Achse sind die Flächen der FeO<sub>6</sub>-Oktaeder und PO<sub>4</sub>-Tetraeder eingefärbt.<sup>[50]</sup>

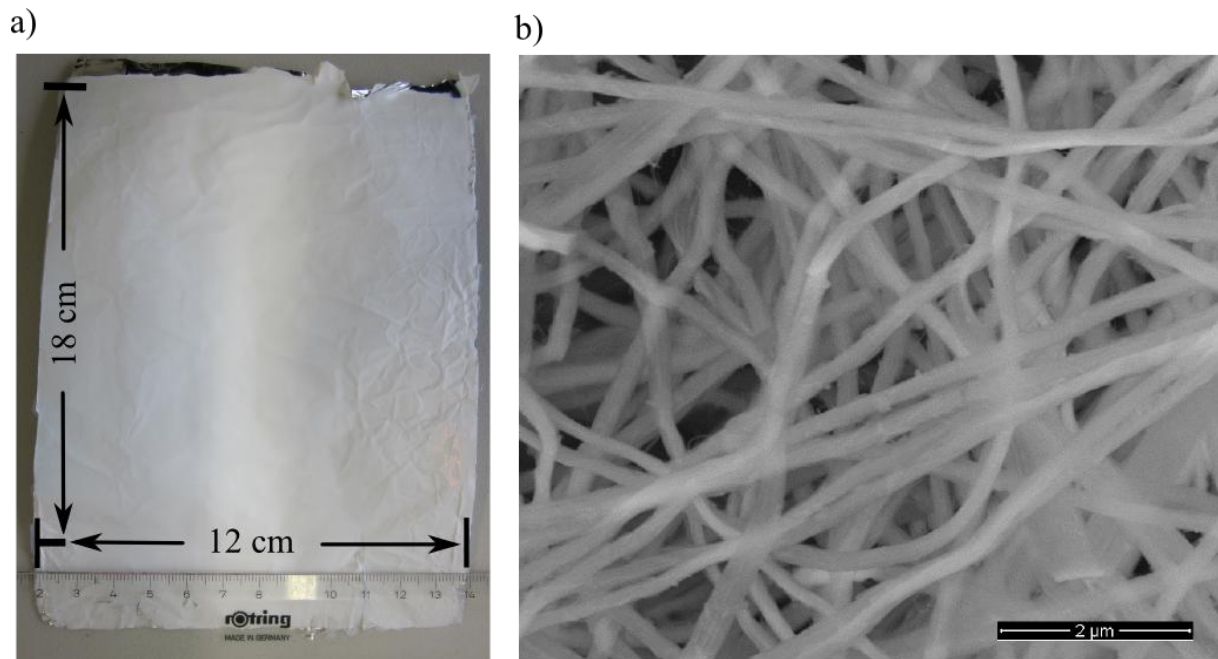
Für LiFePO<sub>4</sub> verläuft die Li<sup>+</sup>-Ein-/Auslagerung in die FePO<sub>4</sub>-Wirtsstruktur unter Valenzwechsel des Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>-Redoxpaares bei einem stabilen Potentialplateau von ~3,4 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) und die theoretische Kapazität des Materials beträgt 170 mAh g<sup>-1</sup>. Eine Be-/Entladung von LiFePO<sub>4</sub>-Elektroden mit hohen Stromdichten ist allerdings aufgrund der vergleichsweise geringen elektrischen Leitfähigkeit, welche in der Literatur mit 10<sup>-9</sup> – 10<sup>-10</sup> S cm<sup>-1</sup> (zum Vergleich LiCoO<sub>2</sub>: 10<sup>-3</sup> S cm<sup>-1</sup>) beschrieben wird, nicht möglich.<sup>[51,52]</sup> Allerdings lässt sich durch gezielte Defekterzeugung mittels Dotierung oder durch Überziehen mit einer leitfähigkeitssteigernden Sekundärphase eine höhere elektrische Leitfähigkeit erzeugen und dadurch der Polarisation an den Elektroden entgegenwirken.<sup>[51,53,54]</sup> Das verglichen mit LiCoO<sub>2</sub> niedrigere Zellpotential einer LiFePO<sub>4</sub>-Kathode kann auch durch Erzeugung von Festphasenlösungen mit anderen Übergangsmetallen (ÜM) gesteigert werden, sofern diese ein höheres Potential für das ÜM<sup>2+</sup>/ÜM<sup>3+</sup>-Redoxpaar aufweisen.

Beispielsweise liegt das Potentialplateau der Li<sup>+</sup>-Ein-/Auslagerung für das isostrukturelle LiMnPO<sub>4</sub> bei ~4,1 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>). Die theoretische Kapazität von

LiMnPO<sub>4</sub> beträgt ebenfalls 170 mAh g<sup>-1</sup>, wodurch die Energiedichte einer LiMnPO<sub>4</sub>-Zelle (170 mAh g<sup>-1</sup> x 4,1 V = 697 Wh kg<sup>-1</sup>) höher als die einer LiFePO<sub>4</sub>-Zelle (170 mAh g<sup>-1</sup> x 3,4 V = 578 Wh kg<sup>-1</sup>) ist. Allerdings besitzt MnPO<sub>4</sub> aufgrund der Mn<sup>III</sup>-Ionen eine (Jahn-Teller) verzerrte Struktur, was die Delithierung/Lithierung behindert und üblicherweise zu niedrigen Kapazitäten für LiMnPO<sub>4</sub> führt.<sup>[49,55,56]</sup> Die Verwendung von LiFe<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>PO<sub>4</sub> Festphasenlösungen hingegen ermöglicht bei geschickter Wahl der Stöchiometrie eine ungehinderte Lithierung/Delithierung und durch das enthaltene Mn eine partielle Erhöhung der Zellspannung. Dies macht solche Festphasenlösungen zu vielversprechenden Kathodenmaterialien.<sup>[56-58]</sup>

### 2.3.2 Darstellung und strukturelle Charakterisierung der LiFe<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>PO<sub>4</sub>/C-Kompositnanofaser-Netzwerke

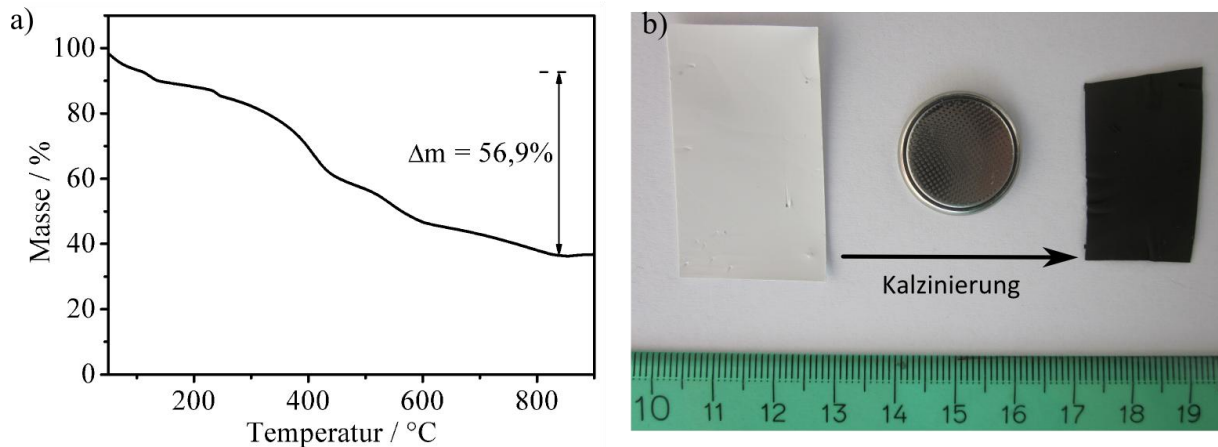
Im Hinblick auf eine mögliche Skalierung der Kompositnanofaser-Erzeugung und der technischen Verwertbarkeit des Verfahrens, kamen in dieser Studie kostengünstige und kommerziell erhältliche Vorstufen zum Einsatz. LiOH · H<sub>2</sub>O, FeSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O/MnSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85 Gew%), Citronensäure und Polyvinylpyrrolidon (PVP, 1.300.000 g mol<sup>-1</sup>) erwiesen sich als geeignet, welche eine hohe Löslichkeit in H<sub>2</sub>O als „grünes“ Lösemittel aufwiesen. Die Fe-Mn-Zusammensetzung der LiFe<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>PO<sub>4</sub> Festphasenlösung ließ sich durch das Verhältnis zwischen der Fe- und Mn-Verbindung in der Spinnlösung einstellen. Die hinzugefügte Citronensäure wird in der Literatur häufig bei Sol-Gel-Verfahren bspw. im Pechini-Prozess<sup>[59]</sup> als Additiv zur homogenen Verknüpfung von Metallzentren im Sol eingesetzt.<sup>[60]</sup> Auch in dieser Studie wurde durch den Zusatz von Citronensäure eine homogene Verteilung der Fe-/Mn-Ionen in der Spinnlösung angestrebt. Da das Verhältnis zwischen LiOH · H<sub>2</sub>O und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> darüberhinaus aufgrund der Stöchiometrie der Zielphase festgelegt war, konnte mit Hilfe der Citronensäure der pH-Wert der Lösung (~pH = 3) reguliert werden.



**Abbildung 2-24:** (a) Fotografie unbehandelter  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{PVP}$ -Fasern (mit  $y = 0.5$ ) und (b) deren REM-Aufnahme.

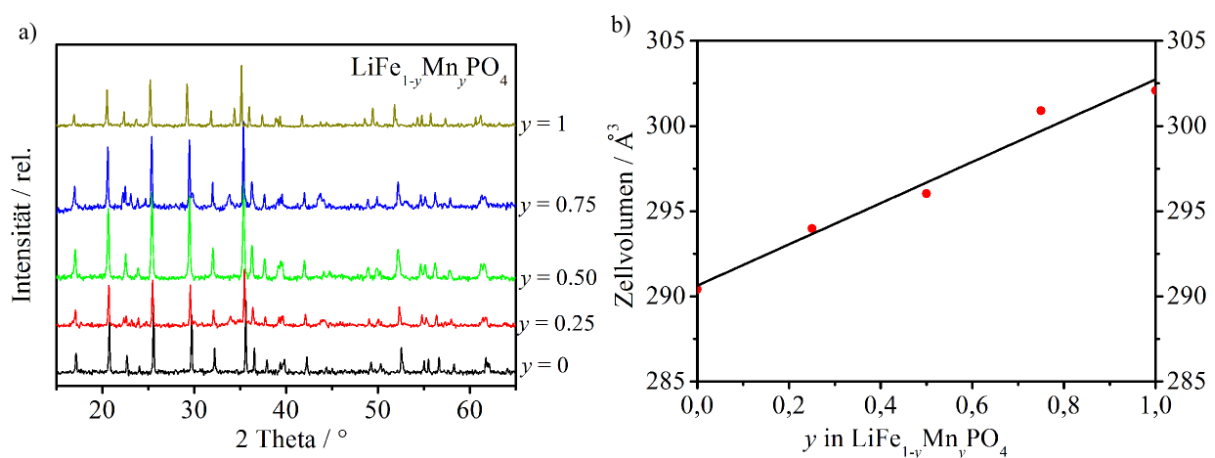
Durch die Verwendung eines zylinderförmigen Kollektors waren beim Elektrosponnen Flächen von ca. 12 x 18 cm zugänglich (**Abbildung 2-24 a**). Die unbehandelten Fasern wiesen eine relativ hohe Homogenität und einen Durchmesser von  $\sim 220$  nm auf (**Abbildung 2-24 b**). Die Auswahl der Kalzinierungstemperatur wurde auf Grundlage einer TGA getroffen. In **Abbildung 2-25 a** ist die TGA der unbehandelten  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{PVP}$ -Hybridnanofasern unter  $\text{N}_2$  ( $25 \text{ ml min}^{-1}$ ) dargestellt. Die TGA zeigte einen anfänglichen Massenverlust von  $\sim 6,5\%$  bis  $100^\circ\text{C}$ , welcher auf den Verlust von adsorbierter Feuchtigkeit und Kristallwasser zurückzuführen war. Daran schloss sich bis zu einer Temperatur von  $\sim 830^\circ\text{C}$  ein relativ komplexes Zersetzungsmuster an, worauf ein Plateau folgte. Die Kompositausbeute bei  $850^\circ\text{C}$  betrug  $36,6\%$  und aufgrund der zuvor beobachteten Massenverluste wurde diese Temperatur zur Kalzinierung der Proben gewählt.

Die versponnenen Fasern wurden für fünf Stunden bei  $850^\circ\text{C}$  im  $\text{Ar}/\text{H}_2$ -Strom ( $95/5 \text{ Vol}\%$ ) kalziniert ( $10^\circ\text{C min}^{-1} \uparrow\downarrow$ ). Die in der TGA beobachtete Massenabnahme war ebenso mit einer Schrumpfung der Fasernetzwerke verbunden, wie durch die Fotografie einer Fasermatte vor und nach Kalzinierung in **Abbildung 2-25 b** deutlich wird.



**Abbildung 2-25:** (a) TGA der  $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4/\text{PVP}$  Fasern ( $\text{N}_2$ :  $25 \text{ ml min}^{-1}$ ). (b) Fotografie der Fasermembran vor und nach der Kalzinierung für fünf Stunden bei  $850 \text{ °C}$  unter  $\text{Ar}/\text{H}_2$  Atmosphäre ( $10 \text{ °C min}^{-1}$  ↑↓).

In **Abbildung 2-26 a** sind die XRPDs der  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$ -Kompositnanofasern (mit  $y = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  und  $1$ ) nach der Kalzinierung dargestellt. Mit steigendem  $y$  in der Festphasenlösung, zeigte sich eine Verschiebung der Reflexe hin zu kleineren  $2\theta$ -Werten aufgrund des Einbaus der größeren  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Ionen anstelle von  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ionen und der dadurch stattfindenden Gitteraufweitung.



**Abbildung 2-26:** (a) XRPDs der  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$ -Kompositnanofasern nach Kalzinierung bei  $850 \text{ °C}$  und (b) die Abhängigkeit des Zellvolumens von dem Mangananteil.

Um zu überprüfen, ob die Gitteraufweitung der Vegardschen Regel folgte, wurden die Gitterkonstanten auf Basis der gemessenen XRPDs für die verschiedenen Zusammensetzungen der  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ -Festphasenlösung mittels Le-Bail-Fit unter Zuhilfenahme der Software Jana2006<sup>[61]</sup> bestimmt (**Tabelle 2-4**). In **Abbildung 2-26 b** ist die Abhängigkeit des Zellvolumens gegen den zunehmenden Mn-Anteil ( $y$ ) dargestellt, welche einen nahezu linearen Verlauf zeigte. Die

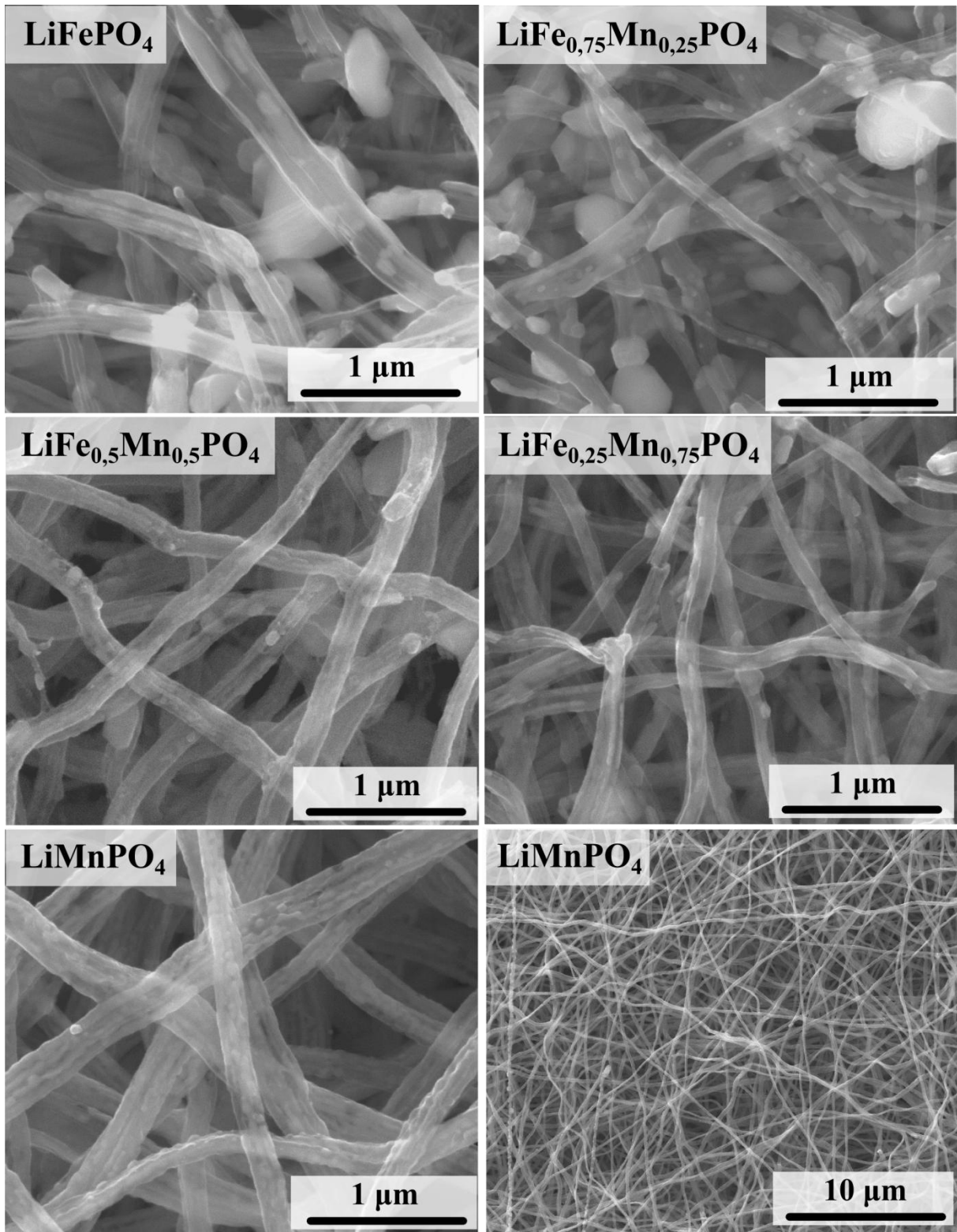
berechneten Daten für die Reinphasen mit  $290,4 \text{ \AA}^3$  ( $\text{LiFePO}_4$ ) und  $302,1 \text{ \AA}^3$  ( $\text{LiMnPO}_4$ ) stimmten gut mit Literaturwerten überein.<sup>[56,62]</sup>

**Tabelle 2-4:** Gitterkonstanten der  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ -Festphasenlösungen berechnet mittels Le-Bail Fit.

$y$ in $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$	$R_{wp}$	$R_p$
0	10,3210(7)	6,0011(4)	4,6887(4)	290,40(5)	3,76	2,99
0,25	10,3609(9)	6,0318(6)	4,7042(5)	293,99(7)	4,38	3,47
0,50	10,3784(9)	6,0481(6)	4,7161(5)	296,03(6)	3,21	2,55
0,75	10,4319(8)	6,0889(5)	4,7372(4)	300,90(2)	4,42	3,52
1	10,4398(6)	6,1008(3)	4,7429(3)	302,08(4)	5,79	4,51

Mittels REM wurde die Mikrostruktur der verschiedenen  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$ -Kompositnanofasern näher untersucht. Der Vergleich der REM-Aufnahmen (**Abbildung 2-27**) zeigte, dass unabhängig von der Zusammensetzung der Festphasenlösung eine homogene Einbettung der  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ -Kristallite in die Kohlenstoffmatrix gelang. Aufgrund der geringen Leitfähigkeit und resultierenden Aufladung erschienen die  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ -Kristallite als helle Punkte, wohingegen die gut leitfähige Kohlenstoffmatrix dunkel und durchscheinend war. Die Kristallitgröße wurde mit steigendem Mn-Gehalt kleiner und die Kristallite homogener im Kohlenstoff dispergiert. Bei den Proben mit  $y = 0$  und  $0,25$  wurden relativ große Kristallite mit Durchmessern von  $200 - 500 \text{ nm}$  und ab einer Zusammensetzung von  $y = 0,50$  vergleichsweise kleine Kristallite mit Größen  $< 80 \text{ nm}$  beobachtet. Der durchschnittliche Faserdurchmesser gemittelt über alle Proben betrug  $\sim 170 \text{ nm}$ , was eine Schrumpfung um  $\sim 50 \text{ nm}$  zwischen unbehandelten und kalzinierten Fasern bedeutete. Die Vergleichbarkeit zwischen den verschiedenen Ansätzen ließ auf ähnliche rheologische Eigenschaften aller Spinnlösungen schließen. Die Netzwerke aus untereinander verbundenen Kompositnanofasern sollten über eine hohe Elektronenbeweglichkeit sowohl in der x,y-Ebene als auch über die Faser-Faser-Knotenpunkte in z-Richtung ermöglichen.



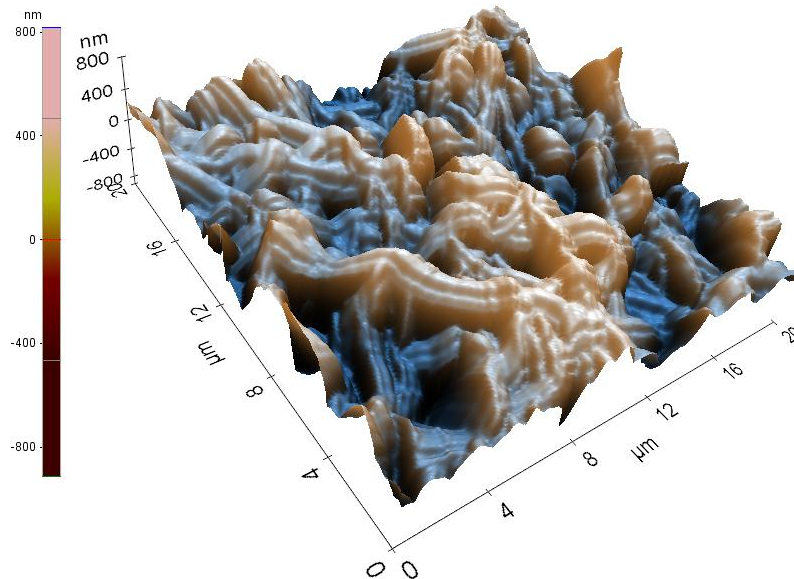


**Abbildung 2-27:** REM-Aufnahmen der  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$ -Kompositnanofaser-Netzwerke mit ( $y = 0$ ;  $0,25$ ;  $0,50$ ;  $0,75$ ;  $1$ ) nach Kalzinierung bei  $850\ \text{°C}$  für  $5\ \text{h}$  unter  $\text{Ar}/\text{H}_2$  ( $95/5\ \text{Vol\%}$ ) Atmosphäre.

Zur Veranschaulichung der Homogenität in den Proben ist die REM-Aufnahme des  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$ -Fasernetzwerkes bei geringer Vergrößerung (**Abbildung 2-27**, unten rechts) beigefügt. Auch die übrigen Fasernetzwerke wiesen über die gesamte Fläche eine hohe Homogenität auf.

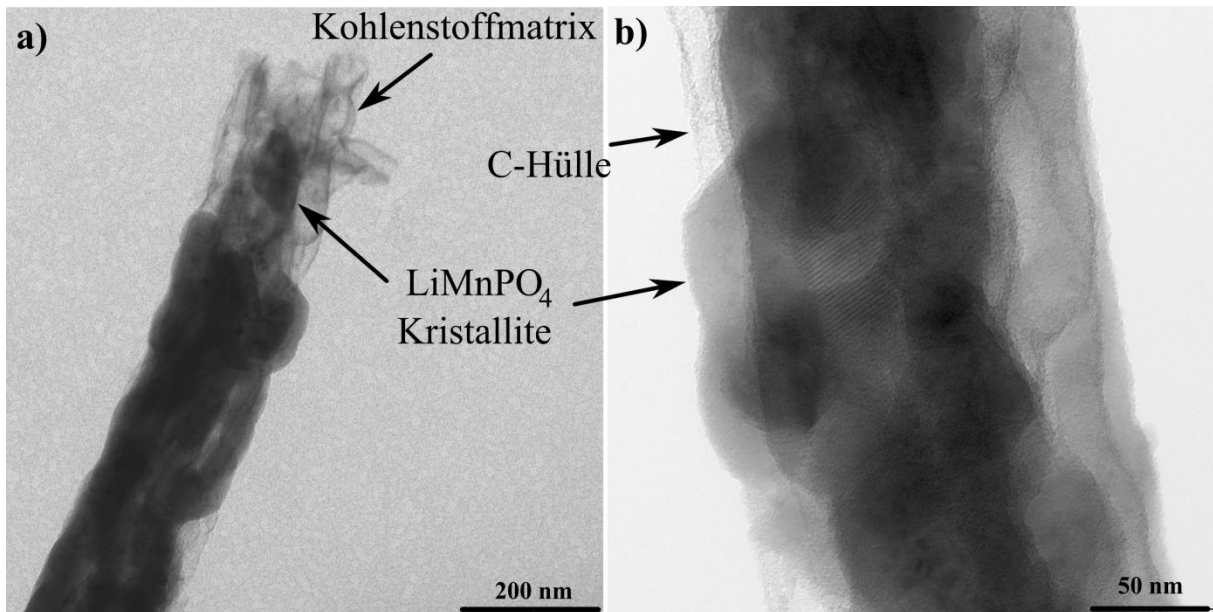


Die Oberflächentopographie des Kompositnanofaser-Netzwerks wurde mittels Atomkraftmikroskopie (AFM) exemplarisch an der Probe  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$  untersucht (**Abbildung 2-28**). Die Aufnahme zeigte eine relativ hohe Rauigkeit der Oberfläche mit einem Durchschnittswert von  $R_a = 191,9 \text{ nm}$ .



**Abbildung 2-28:** AFM-Aufnahme des  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ -Kompositnanofaser-Netzwerks in einem Ausschnitt von  $20 \times 20 \mu\text{m}$ .

Mittels HR-TEM wurde die Kompositstruktur exemplarisch an der Probe  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  näher untersucht. Während der Probenpräparation (Sonifizierung in Ethanol) wurden die Netzwerke in Einzelfaserstücke zerlegt und einzelne Kristallite aus der Kohlenstoff-Matrix herausgelöst (**Abbildung 2-29 a**). Die Größe der beobachteten Leerstellen in der Kohlenstoff-Matrix (40 – 80 nm) deckte sich mit der in den REM-Aufnahmen beobachteten Kristallitgröße für die  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$ -Probe. Das Bild verdeutlichte, dass der Kohlenstoff nicht nur eine Außenhaut um die Fasern bildete, sondern auch die Kristallite im Faserrinneren fest umschloss. Dieser innige Kontakt im gesamten Nanokomposit war vorteilhaft für eine hohe elektrische Leitfähigkeit der Fasernetzwerke. Das Kohlenstoffgerüst, welches bei höherer Vergrößerung in **Abbildung 2-29 b** deutlicher zu erkennen war, wirkte porös. Eine Porosität ließe sich mit der Freisetzung von gasförmigen Nebenprodukten ( $\text{SO}_3$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , etc.) während der Kalzinierung aufgrund der Zersetzung der eingesetzten Präkursoren und des Polymers erklären.



**Abbildung 2-29:** (a,b) Hochauflösende transmissionselektronenmikroskopische (HR-TEM) Aufnahme der  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$ -Kompositnanofaser.

Um dies näher zu untersuchen wurde die spezifische Oberfläche der  $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4/\text{C}$ -Kompositnanofasern mittels Stickstoff-Sorptionsmessung am Fraunhofer ISC bestimmt. Die Auswertung der Messung mittels t-Plot-Methode ergab eine spezifische Oberfläche von  $111 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .<sup>[63–65]</sup> Dieser Wert lag deutlich über einem mittels folgender Rechnung theoretisch bestimmten, der sich für nicht poröse Fasern mit einem Durchmesser von 170 nm ergeben würde. Werden die Fasern vereinfacht als ideale Zylinder mit einem Durchmesser von 170 nm ( $r = 0,0000085 \text{ cm}$ ) angesehen, so ergibt sich für eine Faser der Länge  $l = 1 \text{ cm}$  ein Volumen von

$$V_{\text{Faser}} = \pi r^2 l = 2,27 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3. \quad (2-8)$$

Wird darüberhinaus vereinfachend angenommen, dass die Fasern nur aus  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) mit einer Dichte von  $3,5 \text{ g cm}^{-3}$  bestehen,<sup>[66]</sup> so nimmt 1 g der LFP-Fasern ein Volumen von

$$V_{\text{LFP}} = \frac{m(\text{LFP})}{\rho(\text{LFP})} = \frac{1 \text{ g cm}^3}{3,5 \text{ g}} = 0,29 \text{ cm}^3 \quad (2-9)$$

ein. Um die Anzahl der dieses Volumen einschließenden LFP-Fasern zu berechnen wird der Quotient aus  $V_{\text{LFP}}/V_{\text{Faser}}$  gebildet und es ergibt sich

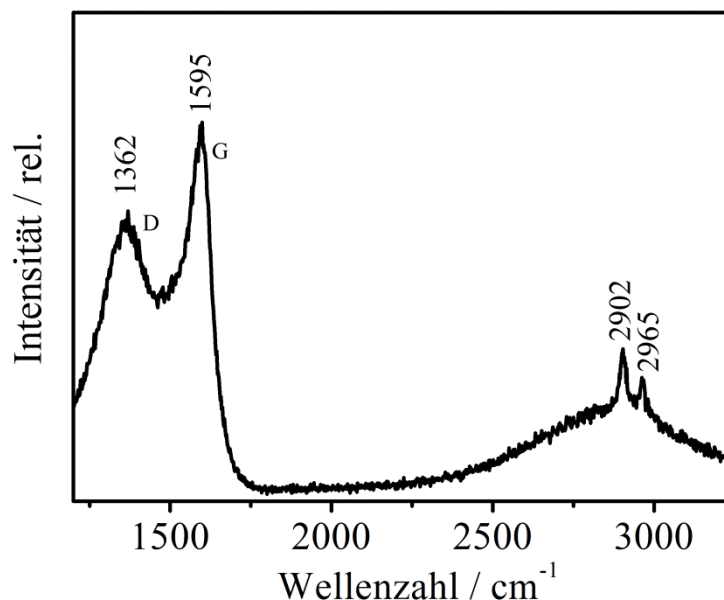
$$N_{\text{Fasern}} = \frac{V_{\text{LFP}}}{V_{\text{Faser}}} = 1,26 \cdot 10^9. \quad (2-10)$$

Die von dieser Anzahl an Fasern gebildete Oberfläche lässt sich berechnen zu

$$A_{\text{Fasern}} = 2\pi r l \cdot N_{\text{Fasern}} = 672268,9 \text{ cm}^2 = 67 \text{ m}^2. \quad (2-11)$$

Diese Fläche ist gleich der Oberfläche, die von einem Gramm zylinderförmigen LFP-Fasern mit einem Durchmesser von 170 nm gebildet werden. Somit würden unter den gemachten Näherungen die Fasern lediglich eine spezifische Oberfläche von  $67 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  aufweisen. Der große Unterschied zwischen dieser theoretischen spezifischen Faseroberfläche und der mittels Stickstoff-Sorptionsmessung experimentell bestimmten, wurde auf eine entsprechende Porosität und Rauigkeit (vgl. **Abbildung 2-28**) der Fasern zurückgeführt. Dies unterstützt die mittels HR-TEM und AFM gemachten Beobachtungen und war im Hinblick auf die Elektrolytpermeabilität der Strukturen entscheidend.

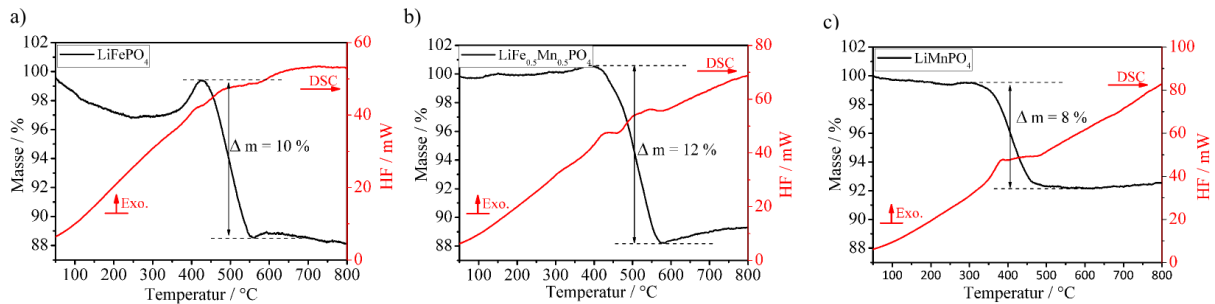
Um nähere Informationen über die Kohlenstoffmodifikation zu erhalten, wurde ein Raman-Spektrum der  $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4/\text{C}$ -Kompositnanofasern aufgenommen (**Abbildung 2-30**). Es waren deutlich die D- und G-Bande bei  $1362 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1595 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, dessen Intensitätsverhältnis  $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$  mit 0,74 auf einen überwiegenden Anteil an  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoff hindeutete.<sup>[45–47]</sup> Zudem wurden bei  $2902 \text{ cm}^{-1}$  und  $2965 \text{ cm}^{-1}$  Banden detektiert, welche nach Ferrari *et al.* auf  $\text{CH}_x$ -Streckschwingungen zurückzuführen waren.<sup>[46,47]</sup> Diese Beobachtung lässt sich mit der verwendeten wasserstoffreichen Atmosphäre während der Kalzinierung erklären.



**Abbildung 2-30:** Raman-Spektrum von  $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4/\text{C}$ -Kompositnanofaser-Netzwerken, aufgenommen bei einer Wellenlänge von 457 nm und einer Leistung von 0,6 mW.

Durch thermogravimetrische Analyse wurde der Kohlenstoffgehalt in den Kompositfasern mit  $y = 0; 0,50$  und  $1$  bestimmt. Die Kurven wurden mit einer

Aufheizrate von  $10\text{ °C min}^{-1}$  an Luft aufgenommen und zeigen alle einen vergleichbaren Verlauf (**Abbildung 2-31**).



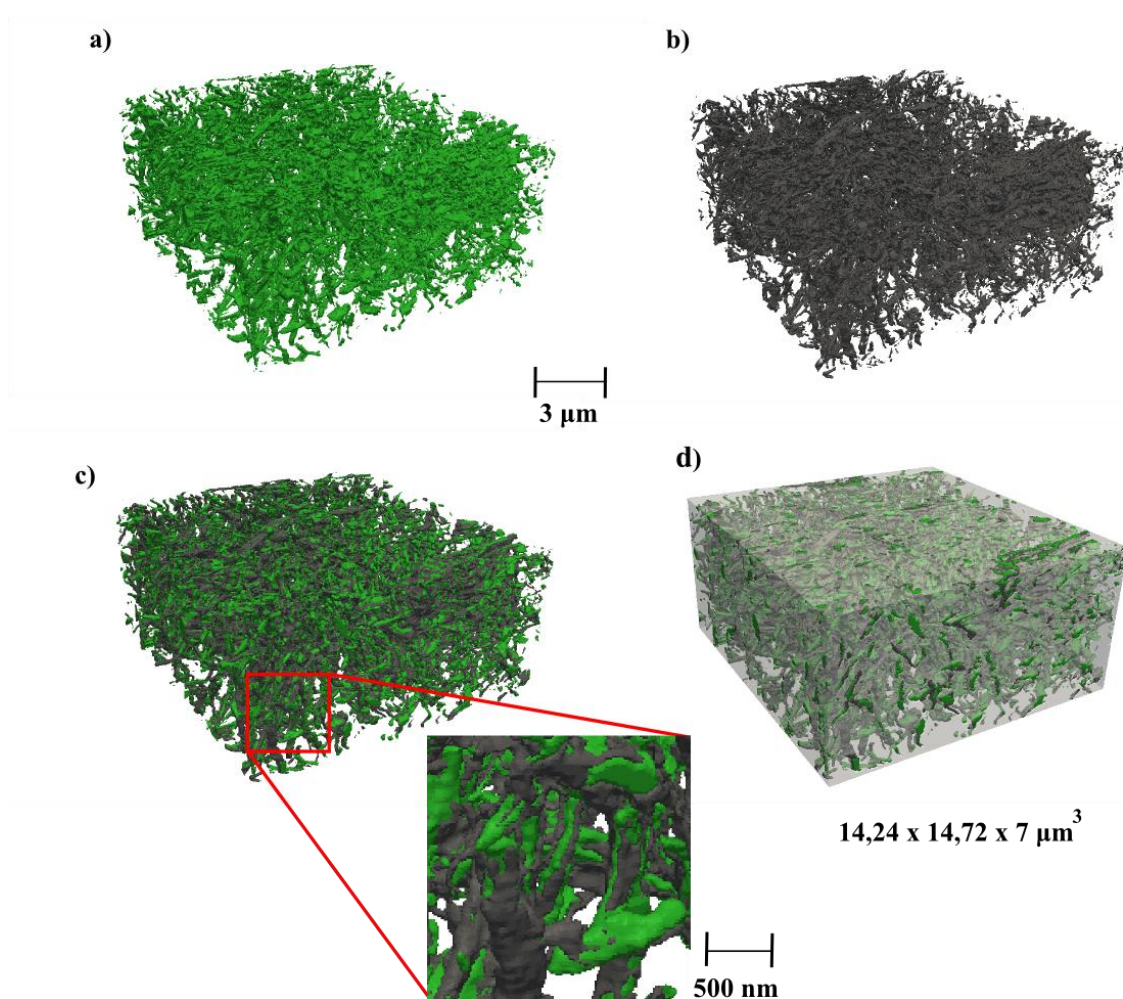
**Abbildung 2-31:** TGA und DSC der Kompositnanofasern mit  $y = 0; 0,5$  und  $1$  zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts ( $10\text{ °C min}^{-1}$  / Luft).

In der TGA nahm zunächst die Masse im Bereich von  $50 - 300\text{ °C}$  ab, was mit dem Verlust von adsorbierter Feuchtigkeit zu erklären ist. Darauf folgend wurde eine Massenzunahme beobachtet, welche im Fall von  $\text{LiFePO}_4$  ( $y = 0$ ) am stärksten ausgeprägt war. Diese Massenzunahme ist auf die Oxidation des  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{II}}$  unter Bildung der entsprechenden Oxide zurückzuführen und wurde ebenso in einer vergleichbaren Untersuchung von Hosono *et al.* beobachtet.<sup>[67]</sup> Im Temperaturbereich zwischen  $400 - 500\text{ °C}$  wurde in allen Proben ein ausgeprägter Massenverlust detektiert. Dieser exotherme Prozess war auf die Verbrennung des in den Fasern vorliegenden Kohlenstoffs zurückzuführen und war bei  $\text{LiFePO}_4$  ( $y = 0$ ),  $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$  ( $y = 0,5$ ) und  $\text{LiMnPO}_4$  ( $y = 1$ ) mit einem Gewichtsverlust von entsprechend 10 Gew%, 12 Gew% und 8 Gew% verbunden. Somit lag der Kohlenstoffgehalt im Mittel bei 10 Gew%. Die leichten Abweichungen können mit einer gewissen Ungenauigkeit der Messmethode und unterschiedlichen Gasströmen während der Kalzinierung der Proben erklärt werden. Die Einstellung des Kohlenstoffgehalts wurde über Verfeinerung des Präkursor/(PVP + Citronensäure)-Verhältnisses in der Spinnlösung erreicht. Da Kohlenstoff in dem kathodischen Potentialbereich elektrochemisch inaktiv ist, war eine Balance zwischen hoher Leitfähigkeit und der zeitgleichen Absenkung der erzielbaren spezifischen Kapazität des Kompositmaterials wichtig. Hierbei wurde ein Kohlenstoffgehalt von  $\sim 10$  Gew% angestrebt, da die  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ -Kristallite nicht nur vom Kohlenstoff umhüllt werden mussten, sondern dieser zugleich die eindimensionale Faserform als strukturstabilisierende Matrix fixieren und eine gewisse mechanische Stabilität des Nanokomposites sicherstellen sollte. In herkömmlich hergestellten partikelbasierten Filmelektroden wird üblicherweise ein Leitruß-Anteil von  $> 10$  Gew%

hinzugefügt.<sup>[62,68,69]</sup> Die NF-Elektroden würden damit theoretisch höhere spezifische Kapazitäten als vergleichbare Filmelektroden besitzen, welche neben dem Leitruß noch Polymerbinder (5 – 10 Gew%) als elektrochemisch inaktive Komponente besitzen.

Ein Aspekt, welcher bei der Verwendung elektrogesponnener, selbsttragender NF-Elektroden in LIBn diskutiert wird, ist deren hohe Netzwerkporosität. Diese ist zwar vorteilhaft um eine gute Elektrolyt-Benetzung und Zugänglichkeit für die Li<sup>+</sup>-Ionen zu erreichen. Jedoch vermindert eine hohe Porosität die volumetrische Energiedichte der Elektrode. In den REM-Aufnahmen in **Abbildung 2-27** ist die Aufsicht auf die LiFe<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>PO<sub>4</sub>/C-Kompositnanofaser-Netzwerke gezeigt, welche eine µm-Netzwerkporosität in der x,y-Ebene aufwiesen. Mittels REM, TEM und AFM war kein dreidimensionaler Einblick in die Porosität der Fasernetzwerke möglich. Diese könnte sich aufgrund der während des Spinnvorgangs in z-Richtung wirkenden Gravitationskraft von der Porosität in der x,y-Ebene unterscheiden. In der Literatur werden sowohl destruktive als auch nicht-destruktive Methoden zur Erstellung eines 3D-Abbilds von Elektroden beschrieben, welche unterschiedliche Auflösungen bieten.<sup>[70-72]</sup> In einem von der Gruppe um Ivers-Tiffée entwickelten Verfahren werden aufeinanderfolgend mittels fokussiertem Ionenstrahl (FIB) Querschnitte der Elektrode erzeugt, die anschließend mittels REM aufgenommen und in einem elektronischen Datenverarbeitungsprozess zu einem 3D-Bild zusammengesetzt werden können.<sup>[70,72]</sup> In Zusammenarbeit mit Herrn Moses Ender von der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Ellen Ivers-Tiffée am IWE des Karlsruher Instituts für Technologie, wurde eine Kompositnanofaser-Elektrode mittels FIB/REM-Tomografie untersucht. Entscheidend für die Durchführbarkeit der FIB-Schnitte unter Strukturerehalt und um einen Kontrastunterschied zwischen Poren, Kohlenstoff und Aktivmaterial sicherzustellen, ist die zuverige Infiltration der offenen Porosität der Elektrode mit einem Zweikomponenten-Silikonharz (ELASTOSIL RT 675).<sup>[70]</sup> Die 3D-Rekonstruktion einer LiFe<sub>0,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>PO<sub>4</sub>/C-Kompositnanofaser-Elektrode ist in **Abbildung 2-32** wiedergegeben. Hierbei sind die einzelnen Bestandteile der Elektrode LiFe<sub>0,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>PO<sub>4</sub> (grün), Kohlenstoff (grau) und Porosität (weißgrau/transparent) vergleichend (a – d) dargestellt. Die Porosität der Elektrode betrug nach dieser Analyse ~89,1 %, der Volumenanteil des LiFe<sub>0,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>PO<sub>4</sub> und Kohlenstoffes ~5,5 % bzw. ~5,4 %. Es konnte kein Unterschied der Porengröße in Abhängigkeit von der Raumrichtung (x,y,z) beobachtet werden.

Verglichen mit Porositätswerten für eine im Labormaßstab hergestellte (65,6 %) und eine kommerziell erhältliche (32,1 %)  $\text{LiFePO}_4$ -Filmelektrode aus der Untersuchung von Ender *et al.*, besitzt die hier analysierte NF-Elektrode (89,1 %) allerdings eine höhere Porosität.<sup>[72]</sup> Sie könnte sich mittels Kalandrieren verringern lassen, wobei dieses Verfahren, welches auch bei Filmelektroden verwendet wird, vom Druck auf die Strukturstabilität der Nanofasernetzwerke angepasst werden.



**Abbildung 2-32:** Mittels FIB/REM-Tomografie erstelltes 3-D-Abbild einer  $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4/\text{C}$ -Kompositnanofaser-Elektrode. [ $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$  (grün), Kohlenstoff (grau) und Porosität (weiß-grau/transparent)]

## 2.4 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Motiviert durch die wegweisenden Arbeiten der Gruppe um Cui an der Universität von Stanford,<sup>[4,9]</sup> wurde von der UNICO in dem Projekt zunächst die direkte Funktionalisierung von Stromableitern mit nanostruktuiertem Aktivmaterial verfolgt. Hierbei lag der Fokus auf Anodenmaterialien mit einer deutlich höheren spezifischen Kapazität als das kommerziell verwendete Graphit. Die bevorzugte



Morphologie waren 1D-Nanodrähte aufgrund ihrer kurzen radialen Diffusionswege, des räumlich vorgegebenen Ladungstransports und direkten Verankerung zum Stromableiter. Das Konzept wurde sowohl auf 2D- als auch auf 3D-Stromableitern angewendet, welche erfolgreich von uns funktionalisiert werden konnten. Auch wurde eine Reihe komplexer Heterostrukturen aufgebaut und Modifizierungen der Aktivmaterialien durchgeführt. Die Nanodrahtanoden lieferten zwar anfänglich gute elektrochemische Ergebnisse, jedoch wurde mit fortschreitender Zyklenzahl ein drastischer Kapazitätsverlust beobachtet. Auch weitere Modifikationen der Nanodrähte konnten dieses Verhalten nicht ganz kompensieren. Durch genauere Untersuchungen mittels bildgebender (REM, TEM) Verfahren und Diffraktometrie wurde der schrittweise Strukturverlust der Nanodrahtanoden nachvollzogen. Diese Beobachtungen wurden zeitgleich auch von anderen Gruppen berichtet, welche mittels *in situ* TEM-Analysen Nanodrahtanoden bei Lithiierung/Delithiierung untersuchten.<sup>[73,74]</sup> Die von uns durchgeführte genaue Analyse war wichtig, um die Ursachen für den beobachteten elektrochemischen Kapazitätsverlust nachzuvollziehen und so Problemlösungen aufzuzeigen. Die Ursache des Strukturverlustes kann der Reduktion der Oberflächenenergie bei einem Abbau der anisotropen, nanoskopischen 1D-Nanodrähte in isotrope Partikel zugeschrieben werden. Dies führte dazu, dass verschiedene Heterostrukturen dargestellt wurden, wobei unter anderem durch eine Kohlenstoff-Hülle eine Strukturstabilisierung verfolgt wurde.

Gleichzeitig wurde das Elektrosplein-Verfahren als innovative Methode zur Erzeugung von Elektroden auf vielversprechende Aktivmaterialien (Kathode und Anode) angewendet. Von uns wurde das Verfahren zur Erzeugung selbsttragender Nanofaserelektroden etabliert, welche die Nanomaterialintegration durch ihre direkte Verwendbarkeit vereinfachen. Hingegen werden in der Literatur oftmals die hergestellten Nanofasern als zerkleinerte Bruchstücke in Filmelektroden eingebracht.<sup>[5]</sup>

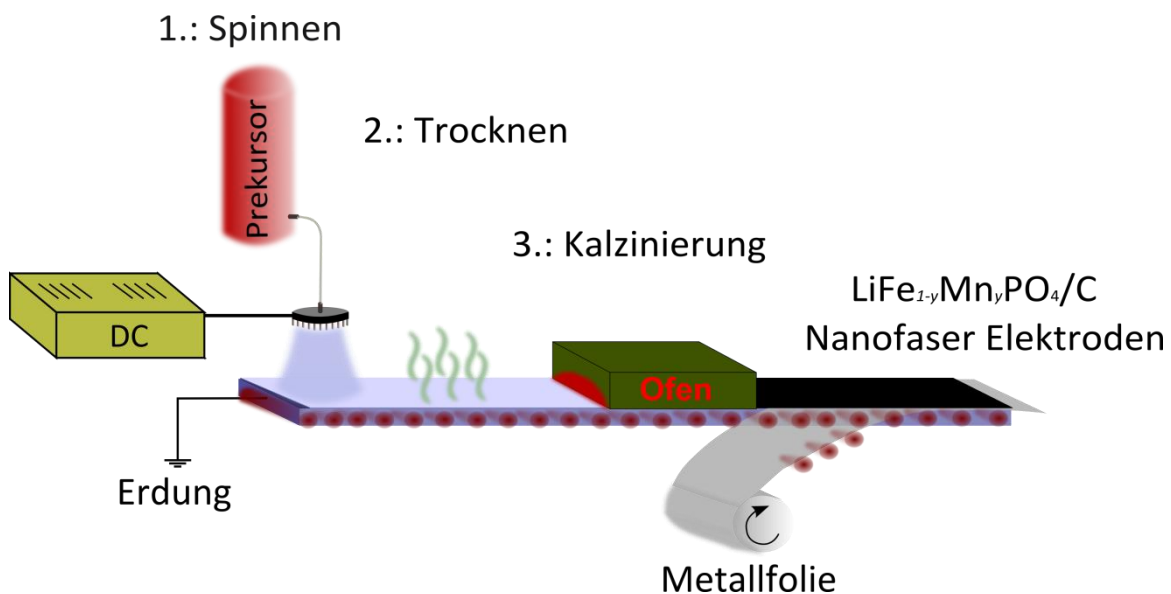
## **2.5 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans**

Die gezielte Strukturierung von Stromableitern mit nanostrukturierten (1D, 2D) Elektrodenmaterialien mittels CVD scheint vielversprechend für die Realisierung neuartiger Zellkonzepte. Der gasphasenbasierte Prozess erlaubt auch die homogene



Modifizierung komplexer Stromableiterarchitekturen (z.B. poröse Metallschäume), was gerade für den Aufbau dreidimensional strukturierter Batterien interessant ist. Die Verwendung von multimetallischen *Single-Source*-Präkursoren ist darüberhinaus geeignet, um komplexe Phasenzusammensetzungen und Materialstrukturierungen zu erzielen. Allerdings zeigen die im Projekt gewonnenen Ergebnisse, dass eine externe Strukturstabilisierung der Nanodrähte notwendig ist, um eine ausreichende Zyklenstabilität zu erreichen. Dahingehend müssen zukünftig noch weitere Anstrengungen unternommen werden.

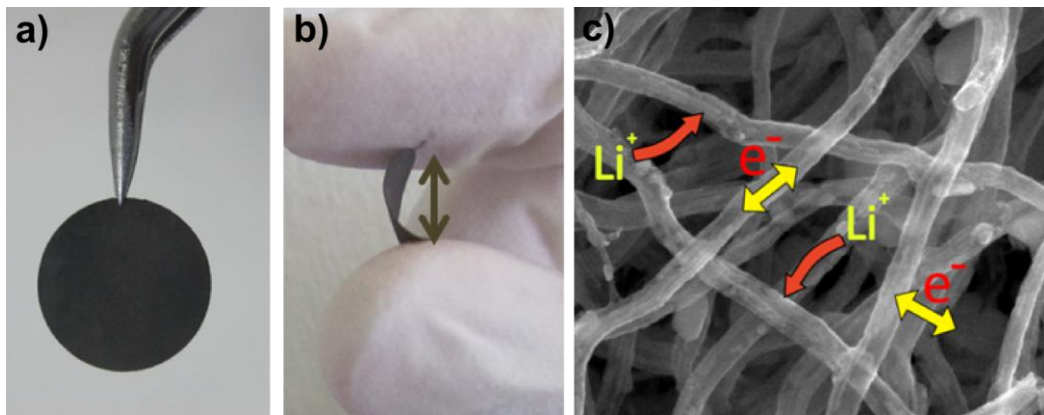
Elektrospinnen von selbsttragenden Kompositnanofaserelektroden ist innovativ und ließe sich möglicherweise auch in einem größeren technischen Maßstab verwerten, da die Methode skalierbar ist (vgl. **Abbildung 2-33**). Im Fall der  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ -Kathoden waren die genutzten Edukte darüber hinaus kommerziell erhältlich und kostengünstig.



**Abbildung 2-33:** Herstellung selbsttragender Nanofaserelektroden durch Elektrospinnen und anschließender Kalzinierung.

Durch die Nanokompositstruktur mit dem anorganischen Aktivmaterial und dem leitfähigkeitssteigernden Kohlenstoff waren die erhaltenen Nanofaserelektroden mechanisch flexibel, was ihre Verarbeitung vereinfacht und neuartige Batteriekonzepte erlaubt (vgl. **Abbildung 2-34**). Aufgrund ihrer hohen Porosität wiesen sie eine gute Elektrolytzugänglichkeit auf und aufgrund der vielen Faser-Faser-Knotenpunkte in dem Netzwerk war für eine hohe Ladungsträgermobilität gesorgt, wodurch eine hohe Stromdichteverträglichkeit erreicht wurde. Die Autoren

verfolgen das Ziel, diese Strukturen weiter zu verbessern und das Verfahren bspw. zu nutzen, um dreidimensionale Batterieanordnungen aufzubauen. Hierdurch könnten neue Zellkonzepte entwickelt werden, die Gewichtseinsparungen (Stromableiterfolie, etc.) ermöglichen und somit zu höheren praktisch nutzbaren Zellkapazitäten führen. Entsprechend laufen Bemühungen mit einzelnen Projektpartnern Folgeprojekte zu generieren.



**Abbildung 2-34:** Eigenschaften selbsttragender Kompositnanofaser-Elektroden.

## 2.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses

### Veröffentlichungen in begutachteten Zeitschriften

“Synthesis, Characterization and Humidity Detection of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanorods and SnO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Heterostructures”

R. Fiz et al., **2012**, *J. Phys. Chem. C*, submitted.

„Influence of Precursor Chemistry on Morphology and Composition of CVD-Grown SnO<sub>2</sub> Nanowires“

R. Müller, F. Hernandez-Ramirez, H. Shen, H. Du, W. Mader, S. Mathur, *Chem. Mater.*, **2012**, *24*, 4028.

“Influence of electrode design on the electrochemical performance of Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C nanocomposite cathode in lithium ion batteries”

R. von Hagen, A. Lepcha, X. Song, W. Tyrra, S. Mathur, *Nano Energy*, **2012**, *1*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.10.002>.

“High-rate and elevated temperature performance of electrospun  $V_2O_5$  nanofibers carbon-coated by plasma enhanced chemical vapour deposition”

Y. L. Cheah, R. von Hagen, V. Aravindan, R. Fiz, S. Mathur, S. Madhavi, *Nano Energy*, **2012**, 1, <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.07.012>.

„New iso-propoxides, tert-butoxides and neo-pentoxides of niobium(V): synthesis, structure, characterization and stabilization by trifluoroheteroarylalkenolates and pyridine ligands”

Appel, R. Fiz, W. Tyrre, S. Mathur, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 1981.

“Electrospun  $LiFe_{1-y}Mn_yPO_4/C$  Nanofiber Composites as Self-Supporting Cathodes in Li-Ion Batteries”

R. von Hagen, H. Lorrmann, K.-C. Möller, S. Mathur, *Adv. Energy Mater.*, **2012**, 2, 553.

“Electrospinning of preceramic polymers for the preparation of SiBNC felts and their modification with semiconductor nanowires”

J. Wilfert, R. von Hagen, R. Fiz, M. Jansen, S. Mathur, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 2099.

“Morphology Controlled Electrospinning of  $V_2O_5$  Nanofibers and Their Gas Sensing Behavior”

R. von Hagen, A. Lepcha, M. Hoffmann, M. Di Biase, S. Mathur, **2011**, in *Nanostructured Materials and Nanotechnology V: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Volume 32 (eds S. Mathur, S. S. Ray, S. Widjaja and D. Singh), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.

## **Buchkapitel**

S. Mathur, R. von Hagen, R. Müller, *4.14 Functional inorganic materials in energy storages*, in *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, (eds J. Reedijk, K. R. Poeppelmeier), Elsevier, Oxford, UK, in print.

### **Konferenzvorträge**

“Electrospun Ceramic and Composite Nanofibers as Electrode Material in Lithium Ion Batteries”, Nanotage, 19.-21.07.2012, Gießen.

“Functional Nanoparticles and Nanowires: Chemical Synthesis and Application”, 10<sup>th</sup> CMCee, 20.-23.05.2012, Dresden.

“Electrospun Nanofiber Networks as Electrode Materials for Li-Ion Batteries”, 36<sup>th</sup> International Conference on Advanced Ceramics and Composites, 22.-27.01.2012, Daytona Beach, FL, USA.

“Electrospinning as a Versatile Method for Production of Ceramic and Composite Nanofibers”, 36<sup>th</sup> International Conference on Advanced Ceramics and Composites, 22.-27.01.2012, Daytona Beach, FL, USA.

“Electrospun Nanofiber Networks as Electrode Materials for Li-ion Batteries”, MRS-Fall Meeting & Exhibit, 28.11.11 – 02.12.11, Boston, MA, USA.

“Reversible and Higher Capacity Nanostructured Electrodes for Li-Ion Battery”, E-MRS Spring Meeting, 9.-13.05.2011, Nizza, Frankreich.

“Chemically Engineered Nanoparticles and Nanowires: Processing and Functional Applications”, Fifth International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology, 7.-11.02.2011, Wellington, Neuseeland.

“Nanofiber Networks as Electrode Material for Li-Ion Batteries by Electrospinning”,  
35<sup>th</sup> International Conference on Advanced Ceramics and Composites, 23.-  
28.01.2011, Daytona Beach, FL, USA.

“Transparent Nanostructures by using Chemical Methods”, TCM 2010, 19.10.2010,  
Kreta.

### **Posterpräsentationen**

“Electrospun Nanofiber Networks as Electrode Materials for Li-Ion Batteries”,  
AGICHEM 2011, 21.-23.09.2011, Heidelberg.

“Semiconductor Nanostructures as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries”,  
Materials for Energy, 4.-8.07.2010, Karlsruhe.

“VLS growth of SnO<sub>2</sub> nanowires by vapor phase disproportionation of a Sn<sup>II</sup>  
precursor”, Materials, Science & Engineering 2010, 24-26 August 2010, Darmstadt.

“Tin oxide nanostructures for advanced nanodevice applications”, Baltic ALD &  
GerALD 2, 16-17 September 2010, Hamburg

### 3 Literaturverzeichnis

- [1] R. von Hagen, Keramik und Kompositnanofasern: Erzeugung mittels Elektrospinnen und Verwendung als Elektrodenmaterialien in Lithium-Ionen-Batterien, Dissertation, Universität zu Köln, **2012**.
- [2] P. G. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2930–2946.
- [3] J. W. Long, B. Dunn, D. R. Rolison, H. S. White, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4463–4492.
- [4] C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins, Y. Cui, *Nat. nanotechnol.* **2008**, *3*, 31–35.
- [5] S. Cavaliere, S. Subianto, I. Savych, D. J. Jones, J. Rozière, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4761–4785.
- [6] L. Zou, L. Gan, F. Kang, M. Wang, W. Shen, Z. Huang, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 1216–1220.
- [7] Y. Gu, D. Chen, X. Jiao, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17901–17906.
- [8] K. L. Choy, *Prog. Mater. Sci.* **2003**, *48*, 57–170.
- [9] C. K. Chan, X. F. Zhang, Y. Cui, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 307–309.
- [10] J. Xie, X. Yang, S. Zhou, D. Wang, *ACS nano* **2011**, *5*, 9225–9231.
- [11] J. Pan, R. Ganesan, H. Shen, S. Mathur, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 8245–8250.
- [12] S. Mathur, S. Barth, U. Werner, F. Hernandez-Ramirez, A. Romano-Rodriguez, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1550–1554.
- [13] R. S. Wagner, W. C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.* **1964**, *4*, 89–90.
- [14] S. Barth, F. Hernandez-Ramirez, J. D. Holmes, A. Romano-Rodriguez, *Prog. Mater. Sci.* **2010**, *55*, 563–627.
- [15] J. Pan, S.-M. Hühne, H. Shen, L. Xiao, P. Born, W. Mader, S. Mathur, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 17265–17269.
- [16] J.-C. Lee, K.-S. Park, T.-G. Kim, H.-J. Choi, Y.-M. Sung, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 4317–4321.
- [17] A. Marcu, L. Trupina, R. Zamani, J. Arbiol, C. Grigoriu, J. R. Morante, *Thin Solid Films* **2012**, *520*, 4626–4631.
- [18] M. Lei, P. G. Li, L. H. Li, W. H. Tang, *Mater. Res. Bull.* **2011**, *46*, 501–504.



- [19] R. E. Diaz, R. Sharma, K. Jarvis, Q. Zhang, S. Mahajan, *J. Crys. Growth* **2012**, *341*, 1–6.
- [20] M. J. Bierman, Y. K. A. Lau, S. Jin, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2907–2912.
- [21] D. Zopes, R. von Hagen, R. Müller, R. Fiz, S. Mathur, *Nanoscale* **2010**, *2*, 2091–2095.
- [22] D. Li, J. T. McCann, Y. Xia, M. Marquez, *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, *89*, 1861–1869.
- [23] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novák, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 725–763.
- [24] I. A. Courtney, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 2045–2052.
- [25] S. Mathur, S. Barth, H. Shen, J.-C. Pyun, U. Werner, *Small* **2005**, *1*, 713.
- [26] S. Mathur, S. Barth, *Small* **2007**, *3*, 2070.
- [27] M.-K. Song, S. Park, F. M. Alamgir, J. Cho, M. Liu, *Mat. Sci. Eng. R* **2011**, *72*, 203–252.
- [28] S. Han, B. Jang, T. Kim, S. M. Oh, T. Hyeon, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1845–1850.
- [29] I. A. Courtney, R. A. Dunlap, J. R. Dahn, *Electrochim. Acta* **1999**, *45*, 51–58.
- [30] X. H. Liu, J. Y. Huang, *Energy Environ. Sci. Environmental Science* **2011**, *4*, 3844–3860.
- [31] R. Müller, F. Hernandez-Ramirez, H. Shen, H. Du, W. Mader, S. Mathur, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 4028–4035.
- [32] Y. L. Cheah, R. von Hagen, V. Aravindan, R. Fiz, S. Mathur, M. Srinivasan, *Nano Energy* **2012**, accepted.
- [33] I. Amadei, S. Panero, B. Scrosati, G. Cocco, L. Schiffini, *J. Power Sources* **2005**, *143*, 227–230.
- [34] J. Graetz, C. C. Ahn, R. Yazami, B. Fultz, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A698–A702.
- [35] R. Padilla, H. Y. Sohn, *Metall. Mater. Trans. B* **1979**, *10*, 109–115.
- [36] R.-Q. Zhang, Y. Lifshitz, S.-T. Lee, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 635–640.
- [37] G. Murken, M. Trömel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *397*, 117–126.
- [38] M. Batzill, U. Diebold, *Prog. Surf. Sci.* **2005**, *79*, 47 – 154.

- [39] H. Wang, P. Gao, S. Lu, H. Liu, G. Yang, J. Pinto, X. Jiang, *Electrochim. Acta* **2011**, *58*, 44–51.
- [40] M. Inagaki, Y. Yang, F. Kang, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2547–2566.
- [41] S. Dalton, F. Heatley, P. M. Budd, *Polymer* **1999**, *40*, 5531–5543.
- [42] M. von Bistram, Strukturierte funktionelle Nanofasern durch Elektrospinnen, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2007**.
- [43] J. Scheirs, S. W. Bigger, E. T. H. Then, N. C. Billingham, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1993**, *31*, 287 – 297.
- [44] M. Yoshida, P. N. Prasad, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 235–241.
- [45] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 14095–14107.
- [46] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 075414.
- [47] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Philos. T. Roy. Soc. A* **2004**, *362*, 2477–512.
- [48] L. Ji, X. Zhang, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 155705–155712.
- [49] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1188 – 1194.
- [50] Y. Z. Dong, Y. M. Zhao, H. Duan, *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *129*, 756–760.
- [51] S.-Y. Chung, J. T. Bloking, Y.-M. Chiang, *Nat. mater.* **2002**, *1*, 123–128.
- [52] J. Molenda, A. Stoklosa, T. Bak, *Solid State Ionics* **1989**, *36*, 53–58.
- [53] H. Huang, S.-C. Yin, L. F. Nazar, *Electrochem. Solid St.* **2001**, *4*, A170–A172.
- [54] B. Kang, G. Ceder, *Nature* **2009**, *458*, 190–193.
- [55] C. Delacourt, P. Poizot, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, C. Masquelier, *Chem. Mater.* **2004**, *5*, 93–99.
- [56] J. Hong, F. Wang, X. Wang, J. Graetz, *J. Power Sources* **2011**, *169*, 3659–3663.
- [57] N.-H. Kwon, T. Drezen, I. Exnar, I. Teerlinck, M. Isono, M. Graetzel, *Electrochem. Solid St.* **2006**, *9*, A277–A280.
- [58] D. Wang, H. Buqa, M. Crouzet, G. Deghenghi, T. Drezen, I. Exnar, N.-H. Kwon, J. H. Miners, L. Poletto, M. Grätzel, *J. Power Sources* **2009**, *189*, 624–628.
- [59] M. P. Pechini, U.S. Patent 3.330.697, **1967**.
- [60] Y. Li, Z. Zhou, X. Gao, J. Yan, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 4922–4926.

- [61] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, "Jana2006," <http://jana.fzu.cz/>, **14.12.2012**.
- [62] J. Molenda, W. Ojczyk, J. Marzec, *J. Power Sources* **2007**, *174*, 689–694.
- [63] R. von Hagen, H. Lorrmann, K.-C. Möller, S. Mathur, *Adv. Energy Mat.* **2012**, *2*, 553 – 559.
- [64] B. C. Lippens, J. H. de Boer, *J. Catal.* **1965**, *4*, 319 – 323.
- [65] J. H. de Boer, B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. C. P. Broekhoff, A. van den Heuvel, T. J. Osinga, *J. Colloid Interf. Sci.* **1966**, *21*, 405 – 414.
- [66] M. Gaberscek, R. Dominko, J. Jamnik, *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 2778–2783.
- [67] E. Hosono, Y. Wang, N. Kida, M. Enomoto, N. Kojima, M. Okubo, H. Matsuda, Y. Saito, T. Kudo, I. Honma, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 212–218.
- [68] K. Saravanan, V. Ramar, P. Balaya, J. J. Vittal, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 14925.
- [69] T. Muraliganth, A. V. Murugan, A. Manthiram, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5661–5668.
- [70] M. Ender, J. Joos, T. Carraro, E. Ivers-Tiffée, *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 166–168.
- [71] P. R. Shearing, L. E. Howard, P. S. Jørgensen, N. P. Brandon, S. J. Harris, *Electrochemistry Commun.* **2010**, *12*, 374–377.
- [72] M. Ender, J. Joos, T. Carraro, E. Ivers-Tiffée, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, A972–A980.
- [73] J. Y. Huang, L. Zhong, C. M. Wang, J. P. Sullivan, W. Xu, L. Q. Zhang, S. X. Mao, N. S. Hudak, X. H. Liu, A. Subramanian, et al., *Science* **2010**, *330*, 1515–1520.
- [74] X. H. Liu, J. Y. Huang, *Energ. Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3844–3860.