

**Reaktivsprühtrocknung von Graphitoxid zur Synthese
Silizium- oder Schwefel-haltiger Kompositelektroden
für Lithium-Ionen-Batterien**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von

Sebastian Müllner, M.Sc.

aus

Amberg

Erstgutachterin: Prof. Dr.-Ing. Christina Roth
Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Thorsten Gerdes
Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 2023

Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik
Universität Bayreuth

2024

„Sie sägten die Äste ab, auf denen sie saßen
Und schrien sich zu ihre Erfahrungen
Wie man schneller sägen konnte, und fuhren
Mit Krachen in die Tiefe, und die ihnen zusahen
Schüttelten die Köpfe beim Sägen und
Sägten weiter.“

- **Bertolt Brecht**

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich vorab allen, die mich bei der Anfertigung der vorliegenden Dissertation unterstützt haben, meinen tiefen und aufrichtigen Dank aussprechen. Mir ist mehr als bewusst, dass ohne Euch ein erfolgreicher Abschluss dieser fordernden Zeit niemals möglich gewesen wäre.

Mein Dank gilt dabei Frau Prof. Christina Roth für die herzliche Aufnahme in Ihrer Arbeitsgruppe und die hervorragende Betreuung sowie die immerwährende Unterstützung bei der Umsetzung der gesamten Arbeit. Deinen offenen, unkomplizierten Führungsstil, Deine tagtäglich, freundliche und gutherzige Art sowie Dein Vertrauen in meine Fähigkeiten wusste ich stets zu schätzen.

Ebenso großer Dank gebührt Herrn Prof. Thorsten Gerdes für sein jahrelanges Vertrauen und die Aufnahme in seine Glasgruppe sowie in sein An-Institut, die die Grundlage dieser Arbeit bildeten und ohne die sie nicht zustande gekommen wäre. Ich danke Dir dafür, dass Du mich auch in schwierigen Situationen weiter unterstützt hast.

Besonders möchte ich mich bei allen Studenten bedanken, die mich auf diesem Weg begleitet und unterstützt haben und die so unheimlich wertvoll für das Gelingen dieser Doktorarbeit waren. Allen voran geht mein außerordentlicher Dank dabei an Tilo Held. Neben Deinen hervorragenden studentischen Arbeiten, die mich „von Stunde null“ an begleiteten, bin ich so unendlich froh, Dich in dieser Zeit als Kollegen und Freund gewonnen zu haben. Ich danke Dir für die gelungene Wiedereingliederung, Deine unschätzbar wertvolle Hilfe im Labor und die unzähligen amüsanten Stunden in unserem Büro. Ohne Dich hätte ich die Freude an unserer Disziplin nicht wiedergefunden und diese Arbeit würde es nicht geben. Lieber Kollege, vielen Dank für Deine Hilfe! Weiterhin möchte ich Ferdinand Fischer, Camilo Ortiz-Monsalve, Wiebke Hagemeyer, Lukas Wölfel und Michael Reichel für die vielen hilfreichen Arbeiten im Labor danken, sei es im Rahmen von studentischen Arbeiten oder als studentische Hilfskräfte.

Großer Dank geht an das gesamte Team vom Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik, insbesondere an Angelika Kreis, Maximilian Kutter, Daniel Leykam, Lena Geiling, Kerstin Söllner, Marius Gernhard, Ming Cheng und Hendrik Hoffmann, für sämtliche Unterstützung und die wundervolle Atmosphäre im Labor wie außerhalb. Ich werde immer mit einem breiten Grinsen auf die Zeit mit Euch zurückblicken. Außerdem möchte ich mich bei Philipp Rank für die stets heitere Zusammenarbeit in unserem gemeinsamen Projekt GlasSeLIB bedanken. Ich danke Dir dafür, dass du mir während der Projektarbeit oftmals den Rücken freigehalten hast, so dass ich mich auch auf meine Promotion konzentrieren konnte.

Den alten „LSWV-Veteranen“ Olga Isakin, Ulrich Schadeck, Tobias Michlik und Michael Fink bin ich für die Einführung in die Welt der Batterietechnik zu großem Dank verpflichtet, da mir so der Einstieg in diese für mich damals völlig neue Thematik mehr als erleichtert wurde. Besonderer Dank gilt Tobias Michlik für die erfolgreiche Zusammenarbeit während seiner Postdoc-Zeit. Des Weiteren danke allen ehemaligen Kollegen am Keylab Glastechnologie, allen voran Andreas Rosin, Philipp Ponfick und Dominik Helling, für die freundliche und stets hilfsbereite Atmosphäre zu Beginn meiner Promotion. Ganz herzlich möchte ich Birgit Brunner und Jörg Gerchau vom Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik für die zahlreichen praktischen und alles andere als selbstverständlichen Hilfen danken.

Allen meinen ehemaligen Kollegen am Institut für Innovative Verfahrenstechnik Achim Schmidt-Rodenkirchen, Frank Neuner, Christoph Popp, Konstantin Mierdel und Stefan Hofmann danke ich für die Unterstützung während der Projektbearbeitung im Rahmen von COATEMO II.

In besonderem Maß danke ich meinen Eltern und meinen Geschwistern für ihre bedingungslose Unterstützung während meiner gesamten Ausbildung. Ich habe euren Glauben an mich immer gespürt. Dank Euch wusste ich dabei stets, was im Leben wirklich von Bedeutung ist.

Zu guter Letzt gebührt mein größter Dank meiner geliebten Ehefrau. Liebe Sabi, ich kann nicht beschreiben, wie wertvoll Du in meinem Leben bist. Ohne Deine grenzenlose Unterstützung, Dein liebevolles Verständnis und Deinen unerschütterlichen Rückhalt hätte ich so manche Herausforderung in meinem Leben nicht gemeistert – so auch diese Arbeit. Danke für alles!

Teile der in der vorliegenden Arbeit diskutierten Ergebnisse wurden bereits vorab veröffentlicht. Zu nennen sind folgende Veröffentlichungen in begutachteten Fachzeitschriften:

- S. Müllner, T. Held, A. Schmidt-Rodenkirchen, T. Gerdes, C. Roth, "Reactive Spray Drying as a One-Step Synthesis Approach towards Si/rGO Anode Materials for Lithium-Ion Batteries", *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, 168, 120545.
- S. Müllner, T. Michlik, M. Reichel, T. Held, R. Moos, C. Roth, "Effect of Water-Soluble CMC/SBR Binder Ratios on Si-rGO Composites using μ - and nm-sized Silicon as Anode Material for Lithium-Ion Batteries", *Batteries*, 2023, 9, 248.
- S. Müllner, T. Held, T. Tichter, P. Rank, D. Leykam, W. Jian, T. Lunkenbein, T. Gerdes, C. Roth, "Impact of Functional Groups in Reduced Graphene Oxide Matrices for High Energy Anodes in Lithium-Ion Batteries", *Journal of the Electrochemical Society*, 2023, 170, 070523.

Des Weiteren wurden Teile der Forschungsergebnisse in Zwischenberichten sowie im Abschlussbericht des Projektes COATEMO II dargestellt:

- S. Müllner, C. Ortiz, A. Schmidt-Rodenkirchen, „Entwicklung und Herstellung des Basiscomposits für die Anode der Li-Ionen-Batterie“, Abschlussbericht Coatemo II - Hochenergieelektroden für die Elektromobilität (Teilvorhaben), Forschungsförderung im 6. Energieforschungsprogramm des Bundesministeriums für Wirtschaft und Klimaschutz (Förderkennzeichen 03ETE014C), 2022.

Darüber hinaus sind Ergebnisse teilweise bereits in betreuten studentischen Arbeiten beschrieben. Folgende studentische Arbeiten sind im Rahmen der Promotion entstanden:

- F. Fischer, T. Held, „Charakterisierung und Reaktivsprühtrocknung von Si/C-Dispersionen zum Einsatz als LIB-Anodenmaterial“ (Teamprojektarbeit), Keylab Glastechnologie, Lehrstuhl für Keramische Werkstoffe, Universität Bayreuth, 2019.
- T. Held, „Elektrochemische Charakterisierung von Si/rGO-Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien“ (Masterarbeit), Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik, Universität Bayreuth, 2020.
- I. Jaiswal, „Si-C nanocomposites as an Anode Material for Li-ion Batteries“ (Masterarbeit), Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik, Universität Bayreuth, 2021.
- M. Reichel, „Untersuchung variierender Binderzusammensetzungen auf die Leistungsfähigkeit von Silizium-/Graphenoxid-Anoden für Lithium-Ionen-Batterien“ (Bachelorarbeit), Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik, Universität Bayreuth, 2022.

I. Kurzzusammenfassung

Der Inhalt dieser Arbeit gliedert sich in drei Themenkomplexe. Die Entwicklung eines Reaktivsprühtrocknungsverfahrens (RST) zur Synthese von Graphen-ähnlichen Matrices ausgehend von Graphitoxid (GO) - dem sogenannten „reduzierten Graphitoxid“ (rGO). Die Einbettung von Silizium-Nanopartikeln in die rGO-Matrix über das entwickelte Reaktivsprühtrocknungsverfahren zur Anwendung als Anodenmaterial und die Untersuchung der Eignung dieser rGO-Materialien als Matrix in Schwefel-haltigen Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien.

Grundlage für die Anlagenauslegung der RST stellen kinetische Untersuchungen und Modellierungen dar, wobei die Parameter mittels thermogravimetrischer Analysen ermittelt werden. Die praktischen Versuche können bestätigen, dass die thermische Reduktionsreaktion in der RST trotz der kurzen Verweilzeiten abläuft. Zur Ermittlung des Einflusses des Reduktionsgrades werden verschiedene thermische Nachbehandlungen durchgeführt, wodurch weitere funktionelle Gruppen aus der Matrix entfernt werden. Temperaturnachbehandlungen bei 700 °C führen außerdem zu einer signifikanten Steigerung der kristallinen Fernordnung, die bei weiterer Erhöhung der Reduktionstemperatur jedoch wieder abnimmt. Mit extremeren thermischen Bedingungen setzen außerdem zunehmend unerwünschte Partikelvergrößerungseffekte ein, wodurch die gewünschte Graphen-ähnliche Struktur verloren geht. Es wird gezeigt, dass bei rGO-Anodenmaterialien zwei verschiedene (De-) Lithiierungsmechanismen ablaufen: ein hochreversibler Prozess mit den graphitischen Domänen und Faraday'sche Reaktionen mit funktionellen Randgruppen, wobei letztere deutlich weniger reversibel sind. Die Reversibilität kann durch Wasserstoffterminierung als Folge einer reduzierenden Atmosphäre verbessert werden. Die spezifische Kapazität der am stärksten (bei 1000 °C) reduzierten rGO-Materialien ist dennoch über die gesamten 100 Zyklen hinweg die niedrigste aller untersuchten Materialien, da hier die thermische Energie noch nicht ausreicht, um sämtliche Defekte in der graphitischen Struktur auszuheilen, aber die Faraday'schen Reaktionen kaum mehr zur Gesamtkapazität beitragen. Unabhängig davon kann mit steigendem Reduktionsgrad ein linearer Rückgang der irreversiblen Kapazität in den ersten Zyklen beobachtet werden. Auf Basis dieser Ergebnisse erfolgt eine verfahrenstechnische Skalierung der RST-Technologie auf Technikumsmaßstab.

Der zweite Abschnitt der Arbeit befasst sich mit Synthese und Charakterisierung von Si-rGO Kompositen über das entwickelte Reaktivsprühtrocknungsverfahren, wobei zusätzlich Silizium-Nanopartikel dispergiert und prozessiert werden. Eine unerwünschte Si-Oxidation durch die wasserdampfhaltige Atmosphäre ist vernachlässigbar. Die Siliziumpartikel beeinflussen aber die Funktionalisierung der rGO-Matrix, was sich während der (De-) Lithiierungsreaktion bemerkbar macht. Mit zunehmendem Si-Anteil sinkt sowohl das Potential der initialen SEI-Bildung als auch der Anteil an irreversibler Kapazität während der ersten Zyklen. Zwar kann die Zyklenstabilität von Si/rGO Kompositen aus der RST im Vergleich zu einem Kugelmahlprozess deutlich erhöht werden, nichtdestotrotz nimmt die Kapazität bei Verwendung eines Ethylencarbonat-haltigen Elektrolyten im Laufe der Zyklierung sukzessive ab. Variationen des Leitadditivanteils und des verwendeten Bindersystems ergeben, dass die Zyklenstabilität nicht nur vom Aktivmaterial abhängig ist. Mit erhöhter Zugabe des Leitadditivs *Acetylen Carbon Black* werden die spezifischen Kapazitäten länger und auf höherem Niveau aufrechterhalten. Ferner ist die optimale Binderzusammensetzung abhängig von der Siliziumpartikelgröße sowie der verwendeten Kohlenstoffmatrix. So ist der für $\mu\text{-Si}$ vorteilhafte, flexible Binderbestandteil Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) für die Si/rGO Komposite mit Nanopartikeln nicht notwendig. Bei Bindermischungen aus Carboxymethylcellulose (CMC) und SBR überwiegt stattdessen der Vorteil der starken supramolekularen Wechselwirkungen der Carboxygruppen von CMC. Eine Substitution

des CMC/SBR-Binders mit lithierter Polyacrylsäure (LiPAA) führt durch weitere Erhöhung der Konzentration an Carboxygruppen folgerichtig zur höchsten Zyklenstabilität. Der entscheidende Degradationsmechanismus der Si/rGO Anodenmaterialien ist das konstante Wachstum der *Solid Electrolyte Interphase (SEI)*. Die Zusammensetzung und damit auch die Stabilität der *SEI* ist in erster Linie abhängig vom verwendeten Elektrolyten. Die Verwendung eines Fluorethylencarbonat-haltigen (FEC) Elektrolyten hat nach 100 Zyklen signifikant höhere Kapazitäten zur Folge als Mischungen ohne FEC. Ferner wird der Einfluss der Additive Lithiumnitrat (LiNO_3), Lithiumfluorid (LiF) und Phosphorpentoxid (P_2O_5) auf die *SEI*-Stabilität untersucht. Das P_2O_5 -Additiv führt allerdings zu keiner erkennbaren Verbesserung der *SEI*-Stabilität, sondern lediglich zur Erhöhung des Innenwiderstands, wodurch gezeigt werden kann, dass die Flusssäuredissoziation hier keinen entscheidenden Faktor für die Zyklenstabilität darstellt. Die Zugabe von LiF-Nanopartikeln führt zu Beginn der Zyklierung ebenfalls zu erhöhten Widerständen, allerdings im Laufe der Zyklierung zu einer signifikant geringeren Degradation. Die Zugabe von LiNO_3 hingegen resultiert durchweg in einer erhöhten Kapazität, jedoch ohne merklichen Einfluss auf den Degradationsverlauf.

Im dritten Teil dieser Arbeit wird die Eignung von rGO aus der RST als Matrix in Schwefel-Kathoden untersucht. Aus einem Vergleich von unbehandeltem GO mit rGO direkt aus der RST-Anlage sowie thermisch nachbehandeltem Material geht hervor, dass ein Kompromiss aus ausreichender Elektronenleitfähigkeit und Funktionalisierung, die für eine erhöhte Polysulfid-Adsorption sorgt und damit zu höherer Zyklenstabilität führt, gefunden werden muss. Zur Ermittlung des Optimums aus Funktionalisierung und elektrischer Leitfähigkeit wird eine Temperaturvariation während der thermischen GO-Reduktion durchgeführt. Die rGO-Matrix, die bei der geringsten Temperatur reduziert wird, zeigt die höchste Reversibilität, wobei keinerlei Auswirkungen der geringen elektrischen Leitfähigkeit detektiert werden. Für die nicht-reduzierte GO-Matrix können hingegen signifikante (resistive) Überspannungen beobachtet werden, die die Nutzung des Aktivmaterials limitieren. Ferner ist festzustellen, dass Schwefel an der thermischen Reduktion von GO teilnimmt, was zu deutlich geringeren Sauerstoffgehalten in der rGO-Matrix führt. Trotzdem kommt es zur thermischen Exfolierung, was in einer erhöhten spezifischen Oberfläche sowie elektrischen Leitfähigkeit resultiert. Die höhere Oberfläche besitzt einen signifikant größeren Einfluss auf die Zyklenstabilität als die Sauerstofffunktionalisierung der rGO-Matrix. Ferner kann die Zyklenstabilität durch eine Schwefel-freie rGO-Schutzschicht zwischen Kathode und Separator signifikant erhöht werden. Aus dem unterschiedlichen Degradationsverhalten der S/rGO-Kathodenmaterialien mit und ohne Schutzschicht werden zwei Degradationsmechanismen postuliert. Bei der Kathode ohne Schutzschicht kann eine irreversible Lithiierung zu Li_2S beobachtet werden, was auf eine inhomogenen Abscheidung zurückgeführt wird. In Folge der sehr geringen elektrischen Leitfähigkeit kann Li_2S ab einer kritischen Clustergröße nicht mehr delithiiert werden. Die Degradation der Kathode mit Schutzschicht verläuft hingegen auf andere Weise. Hier stammt der Kapazitätsverlust aus einer Reduktion der spezifischen Kapazität von der Delithiierung hin zur Lithiierung, was deutlich darauf hinweist, dass die Schutzschicht zunehmend gefüllt wird und erstmals Polysulfid-Spezies von der Kathode in Richtung Anode diffundieren können.

II. Abstract

The scope of this PhD thesis can be divided into three main topics. The development of a reactive spray drying (*german: Reaktivsprühtrocknung, RST*) process for the synthesis of graphene-like matrices starting from graphite oxide (GO); the so-called "reduced graphite oxide" (rGO). Embedding silicon nanoparticles into the rGO matrix via the developed reactive spray drying process for application as anode materials and the investigation of the suitability of these rGO materials as matrix in sulfur-containing cathode materials.

The RST plant design is based on kinetic studies and modelling, with the parameters being obtained from thermogravimetric analyses. The practical investigations confirm that the thermal reduction reaction in the RST proceeds despite the short residence times. Various thermal post-treatments are done to determine the influence of the reduction degree by removing more functional groups from the matrix. Temperature post-treatments at 700 °C further lead to a significant increase in crystalline long-range order, but this decreases, as the reduction temperature is further increased. Further, with more extreme thermal conditions, undesirable particle coarsening effects begin to occur, resulting in the loss of the desired graphene-like structure. Two different (de)lithiation mechanisms occur in rGO anode materials: a highly reversible process involving the graphitic domains and faradaic reactions with functional groups on the edge plane, the latter being much less reversible. Reversibility can be enhanced by hydrogen termination as a consequence of a reducing atmosphere. Nevertheless, the specific capacity of the most reduced (at 1000 °C) rGO materials is the lowest of all investigated materials over the entire 100 cycles, since here the thermal energy is still insufficient to effectively heal all defects in the graphitic structure, but the faradaic reactions barely contribute to the overall capacity. Independently of this, a linear decrease in irreversible capacity can be observed in the first cycles as the degree of reduction increases. Based on these results, a scale-up of the RST technology to pilot plant scale is carried out.

The second part focuses on synthesis and characterization of Si-rGO composites using the developed reactive spray drying method, with additional dispersion and processing of silicon nanoparticles. Undesired Si oxidation by the steam-containing atmosphere is negligible. However, the silicon particles affect the functionalization of the rGO matrix, which is noticeable during the (de)lithiation reaction. With increasing Si content, both the potential of initial SEI formation and the proportion of irreversible capacity during the first cycles decrease. Although the cycling stability of Si/rGO composites from RST can be significantly increased compared to a ball milling process, the capacity decreases successively during cycling when using an ethylene carbonate-containing electrolyte. Variations of the conductive additive content as well as the used binder system show that the cycling stability is not only dependent on the active material. With an increased addition of the conductive additive acetylene carbon black, the specific capacities are maintained at higher levels for extended times. Furthermore, the optimum binder composition depends on the silicon particle size as well as the carbon matrix used. The flexible binder component styrene butadiene rubber (SBR), which is advantageous for μm -sized Si, is not necessary for the Si/rGO composites containing Si nanoparticles. Instead, for binder blends of carboxymethyl cellulose (CMC) and SBR, the strong supramolecular interactions of the carboxy groups of CMC are advantageous. Substitution of the CMC/SBR binder with lithiated polyacrylic acid (LiPAA) consequently leads to the highest cycling stability by further increase of the concentration of carboxy groups. However, the crucial degradation mechanism of Si/rGO anode materials is the continuous growth of the solid electrolyte interphase (SEI). The composition and stability of the SEI depends primarily on the electrolyte used. The use of an electrolyte containing fluoroethylene carbonate (FEC) results in significantly higher capacities after 100 cycles than mixtures without FEC. Furthermore, the influence of the additives

lithium nitrate (LiNO_3), lithium fluoride (LiF) and phosphorus pentoxide (P_2O_5) on the *SEI* stability is investigated. However, P_2O_5 does not lead to any detectable improvement in *SEI* stability, but only to an increase in internal resistance, demonstrating that HF dissociation is not a decisive factor for cycling stability here. Despite the increased internal resistance at the beginning of the cycling by the addition of LiF nanoparticles, a significantly lower degradation can be observed in the course of cycling. In contrast, the addition of LiNO_3 consistently leads to an increase in capacity without noticeably affecting the degradation behaviour.

In the third part, the suitability of rGO from RST as a matrix in sulfur cathodes is investigated. From a comparison of untreated GO with rGO directly from the RST plant and thermally post-treated, it is found that a compromise must be made between sufficient electron conductivity and functionalization, which leads to increased polysulfide adsorption and thus to cycling stability. To determine the optimum of functionalization and electrical conductivity, temperature variation is performed during thermal GO reduction. The rGO matrix reduced at the lowest temperature shows the highest reversibility, while no effects of low electrical conductivity can be detected. On the contrary, significant (resistive) overpotentials can be observed for the non-reduced GO matrix, limiting the use of the active material. Furthermore, it is found that sulfur participates in the thermal reduction of GO, which leads to significantly lower oxygen contents in the rGO matrix. Nevertheless, thermal exfoliation occurs, resulting in increased specific surface area as well as electrical conductivity. The higher surface area has a much stronger influence on the cycling stability than the oxygen functionalization. Furthermore, the cycling stability can be significantly enhanced by a sulfur-free rGO protective layer between cathode and separator. Two degradation mechanisms are postulated from the different degradation characteristics of the S/rGO cathode materials with and without protective layer. For the cathode without a protective layer, irreversible lithiation to Li_2S can be observed, which is attributed to inhomogeneous deposition. As a consequence of the very low electrical conductivity, Li_2S cannot be delithiated after reaching a critical cluster size. The degradation of the cathode with protective layer proceeds in a different way. Here, the capacity loss is due to a decrease in specific capacity from delithiation to lithiation, indicating that the protective layer is increasingly filled, and polysulfide species can diffuse from the cathode to the anode for the first time.

III. Inhaltsverzeichnis

I.	Kurzzusammenfassung	i
II.	Abstract	iii
III.	Inhaltsverzeichnis	v
1.	Motivation	1
2.	Zielsetzung der Arbeit.....	3
3.	Theoretische Grundlagen	4
3.1	Herstellung von Graphen-ähnlichen Materialien über Graphitoxid	4
3.2	Reaktivsprühtrocknung	6
3.3	Elektrochemische Grundlagen von Sekundärbatterien	8
3.4	Die Lithium-Ionen-Batterie.....	11
3.4.1	Anodenmaterialien	14
3.4.2	Elektrolyt und Elektroden-Elektrolyt-Grenzphase (SEI).....	21
3.4.3	Binder für Siliziumanoden.....	25
3.5	Die Lithium-Schwefel-Batterie.....	27
3.5.1	Anodenmaterialien	29
3.5.2	Typische Elektrolytkonfigurationen.....	30
3.5.3	Kathodenmaterialien	30
3.6	Elektrochemische Charakterisierungsverfahren	32
3.6.1	Galvanostatische Zyklisierung.....	32
3.6.2	Cyclovoltammetrie.....	33
3.6.3	Galvanostatische Impedanzspektroskopie	34
4.	Methodik und Materialien.....	36
4.1	Ausgangsmaterialien und Synthesemethoden.....	36
4.2	Kinetik und Modellierung der Reaktivsprühtrocknung von Graphitoxid	38
4.3	Morphologie und Strukturaufklärung	40
4.4	Probenzusammensetzung und Bindungsformen	40
4.5	Elektrodenherstellung und Prozessierung	41
4.6	Elektrochemische Charakterisierung.....	42
5.	Ergebnisse und Diskussion.....	49
5.1	Reaktivsprühtrocknung von Graphitoxid	49
5.1.1	Kinetik der thermischen Reduktion von Graphitoxid	49
5.1.2	Verfahrenstechnik der Reaktivsprühtrocknung.....	53

5.1.3	Physikochemische Charakterisierung	56
5.1.4	Elektrodenherstellung und elektrochemische Charakterisierung	64
5.1.5	Skalierung zu einer Pilotanlage im Technikumsmaßstab.....	72
5.2	Si-rGO Komposite für die Anode der Lithium-Ionen-Batterie	75
5.2.1	Passivkomponenten Leitfähigkeitsadditiv und Binder.....	75
5.2.2	Si-rGO Komposite aus der Reaktivsprühtrocknung	87
5.3	S-rGO Komposite für die Kathode der Lithium-Schwefel-Batterie	106
5.3.1	rGO aus der Reaktivsprühtrocknung als Matrix in der Schwefel-Kathode	106
5.3.2	Einfluss von Reduktionstemperatur und spezifischer Oberfläche.....	110
5.3.3	Schutzschicht und Degradation	116
6.	Zusammenfassung	120
7.	Einordnung in den aktuellen Stand der Forschung und Ausblick	125
8.	Literatur	127
IV.	Anhang.....	140
IV.1	Ergänzende Informationen zur Reaktivsprühtrocknung von GO.....	140
IV.2	Ergänzende Informationen zu Si-rGO-Kompositen aus dem Kugelmahlprozess.....	143
IV.3	Ergänzende Informationen zu Si-rGO Kompositen aus der Reaktivsprühtrocknung	146
IV.4	Ergänzende Informationen zu S-rGO-Kompositen	149
V.	Abkürzungsverzeichnis	151
VI.	Symbolverzeichnis	154
VII.	Verzeichnis eigener Publikationen.....	156

1. Motivation

Im Zuge der sich derzeit vollziehenden Klimaerwärmung steigt der Anteil an Kohlenstoffdioxid in der Atmosphäre und damit auch die mittlere Oberflächentemperatur der Erde stetig an [1]. Um die befürchteten Auswirkungen in Grenzen zu halten, wird eine zügige Abkehr von der Nutzung fossiler Energieträger angestrebt. Vor diesem Hintergrund verschärfte das Europäische Parlament im neuen EU-Klimagesetz das Emissionsreduktionsziel bis 2030 auf mindestens 55 % gegenüber der Werte von 1990 mit dem Ziel der Klimaneutralität bis zum Jahr 2050 [2].

Diese Ziele haben unter anderem unmittelbaren Einfluss auf den Verkehrssektor, sodass bis 2035 die zulässigen (direkten) CO₂-Emissionen von neuen Personenkraftwagen sowie leichten Nutzfahrzeugen auf null reduziert werden müssen. Eine Möglichkeit, wie diese Vorgaben eingehalten werden können, ist die Umstellung auf rein elektrisch betriebene Fahrzeuge. Die Automobilindustrie muss somit zwangsläufig zum Innovationstreiber für neue Batteriematerialien werden, um in der Käuferschaft Akzeptanz für elektrisch betriebene Kraftfahrzeuge zu gewährleisten. Laut Verband der Automobilindustrie sollen daher bis 2025 rund 150 Milliarden Euro für Elektromobilität, neue Antriebe und Digitalisierung investiert werden [3]. In elektrisch betriebenen Kraftfahrzeugen wird derzeit aufgrund der im Vergleich zu anderen kommerzialisierten Batterietypen höheren spezifischen Energiedichte die Lithium-Ionen-Technologie verwendet [4]. Während der Markt für die Elektromobilität in den letzten Jahren stetig und zügig anwächst, sind die Ressourcen und die Abbaugeschwindigkeiten der notwendigen Rohstoffe, insbesondere der verwendeten Kathodenmaterialien, begrenzt. Die Anzahl an im Jahr 2012 weltweit vertriebenen Elektrofahrzeugen wurde neun Jahre später, also 2021, in nur einer Woche verkauft (2012: 120 Tausend Fahrzeuge; 2021: 6,6 Millionen Fahrzeuge) [5]. Dieser massive Nachfrageanstieg sorgt notwendigerweise für eine signifikante Erhöhung des Rohstoffbedarfs, sodass der Lithium- und Kobaltverbrauch im Jahr 2040 je nach Technologieszenario allein für Batteriematerialien die gesamte heutige Produktionskapazität bis um das Achtfache übersteigen könnte [5]. „Worst-Case“-Szenarien zeigen außerdem, dass bis 2050 mehr als 83 % der gesamten 2013 identifizierten Kobaltressourcen gefördert werden müssten, um den weltweiten Verbrauch zu decken [6]. Für Nickel ist eine ähnliche Entwicklung, wenn auch in weniger drastischem Ausmaß, abzusehen [5,7]. Neben dem (Aus-) Bau von Batterierecyclinganlagen stellt die Entwicklung neuer (unkritischer) Elektrodenmaterialien eine entscheidende Stellschraube dar, um diese Rohstoffproblematik zu umgehen und die Umstellung der gesamten Wirtschaft auf „CO₂-arme“ Technologien zu ermöglichen [5–7].

Ein weltweiter Umstieg auf nicht-fossile Energieträger kann dabei nur bei etwa gleichbleibendem Wohlstand in den sogenannten Industrienationen bei gleichzeitig steigender Lebensqualität in den übrigen (Schwellen-) Ländern funktionieren. Um dies zu erreichen, sind weitreichende Innovationen im Bereich der erneuerbaren Energien sowie der Energiespeicher nötig. Allerdings müssen hierzu bereits frühzeitig die verfügbaren Rohstoffkapazitäten in Betracht gezogen werden, um die Technologien identifizieren zu können, mit denen die weltweite Nachfrage an („CO₂-neutraler“) Energie gedeckt werden kann. Dabei sind insbesondere statische und dynamische Reichweiten von Rohstoffen bzw. Ressourcen relevant.

Neben den notwendigen Innovationen in Systeme, die heute bereits in vielen Anwendungen etabliert sind, müssen also stetig neue Technologien mit weniger kritischen Rohstoffen entwickelt und zur Marktreife gebracht werden. Ein Beispiel hierfür ist Silizium, ein potentielles Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien mit enorm hoher theoretischer Speicherkapazität. Gleichzeitig ist Silizium mit über 25 Gew.-% das nach Sauerstoff am zweithäufigsten vorkommende Element in der Erdkruste [8]. Die Rohstoffverfügbarkeit

ist somit grundsätzlich gegeben, sodass einem weltweiten Einsatz dieser (neuen) Technologie nichts im Wege stünde.

Die beschriebene Rohstoffproblematik derzeit liegt aber vor allem bei den eingesetzten Kathodenmaterialien, im Speziellen bei Kobalt und Nickel [7]. Ein bereits etabliertes Kathodenmaterial, das keines dieser Elemente enthält, ist Lithium-Eisen-Phosphat. Während für Eisen keine Angebotsknappheit zu erwarten ist, sind die Phosphatgestein-Reserven der Erde auf absehbare Zeit endlich. Allein im Jahr 2020 wurden 223 Millionen Tonnen der (geschätzten) Reserven von 71.000 Millionen Tonnen abgebaut, wobei hiervon 85 % für die Düngemittelproduktion, 10 % für Tierfutterzusätze und nur die übrigen 5 % für andere Produkte verwendet wurden [9]. Mit einer signifikanten Nachfragezunahme an Phosphat-haltigen Kathodenmaterialien geht also zum einen eine Nutzungskonkurrenz mit der Nahrungsmittelerzeugung einher. Zum anderen wird der globale Phosphorbedarf derzeit von nur wenigen Ländern gedeckt [9]. Nur fünf Länder kontrollieren dabei 85 % der globalen Phosphatreserven, weshalb zu befürchten ist, dass bereits bevor die weltweiten Reserven erschöpft sind, keine zuverlässige Versorgung mehr gewährleistet werden kann [9].

Großes Potential die Abhängigkeiten auf der Kathodenseite zu verringern und gleichzeitig höhere Energiedichten zu erreichen, besitzt die Lithium-Schwefel-Batterie, bei der als Kathode elementarer Schwefel verwendet wird [7]. Ähnlich zu Silizium sind auch für Schwefel insbesondere in der oberen Erdkruste ausreichend hohe Vorkommen meist in Form von Pyrit-Sedimenten vorhanden [10]. Neben der höheren Verfügbarkeit zeichnet sich Schwefel im Vergleich zu den derzeit verwendeten Nickel- und Kobalt-haltigen Kathodenmaterialien außerdem durch eine geringere Toxizität und eine achtmal so hohe theoretische Kapazität aus [11].

2. Zielsetzung der Arbeit

Damit in Zukunft für diese Technologie hohe Marktanteile erreicht werden können, müssen aber die Lebensdauer bzw. die Zyklenstabilität signifikant erhöht werden. Diese Parameter haben nicht zuletzt einen entscheidenden Einfluss auf den notwendigen Rohstoffbedarf und damit auf die Nachhaltigkeit [11]. Die mangelnde Zyklenstabilität von Siliziumanoden und Schwefelkathoden ist Hauptgrund für die bis jetzt geringe Marktreife dieser Materialkonzepte. Diese soll durch Zugabe einer geeigneten Kohlenstoffmatrix, also durch Bildung von Silizium-Kohlenstoff- bzw. Schwefel-Kohlenstoff-Kompositen entscheidend erhöht werden. Im Rahmen dieser Arbeit soll hierfür ein industriell skalierbares Verfahren zur Herstellung dieser Komposite bzw. einer geeigneten Kohlenstoffmatrix entwickelt und deren Eignung als Hochenergieelektrodenmaterial untersucht werden.

In den letzten Jahrzehnten wurden zahlreiche Kohlenstoff-(Komposit-)Materialien entwickelt und veröffentlicht sowie vielversprechende Ansätze für neue Elektrodenmaterialien aufgezeigt. Eine davon ist die „Entdeckung“, also die erstmalige technische Synthese von Graphen im Jahr 2004 [12], das großes Potential für die Anwendung als Matrixmaterial im Bereich von Energiespeichern bietet. Allerdings ist die Praxisrelevanz der Prozessroute zur Herstellung von Graphen bzw. Graphen-ähnlichen Materialien von großer Bedeutung, um eine Skalierung der jeweiligen Technologie auf industrielle Maßstäbe umsetzen zu können. Daher soll im Rahmen dieser Arbeit ein großtechnisch durchführbares Verfahren entwickelt werden, mit dem Graphen-ähnliche Strukturen schnell, einfach und damit (kosten-) effizient erzeugt werden können. Von entscheidender Bedeutung ist daher neben der Verfügbarkeit der notwendigen Rohstoffe auch eine möglichst geringe Komplexität des Herstellungsverfahrens. Ein so hergestelltes Material soll anschließend als Matrix für neuartige Elektrodenaktivmaterialien mit höherer Speicherkapazität dienen.

Für die Anode der Lithium-Ionen-Batterie werden in dieser Arbeit Silizium-haltige Aktivmaterialien betrachtet. Silizium gilt zwar aufgrund der sehr hohen Lithiumspeicherkapazität seit Längerem als Anode der „nächsten Generation“, allerdings lässt die Summe verschiedener Nachteile eine Nutzung von reinem Silizium nicht zu, wodurch die Zugabe einer geeigneten (Kohlenstoff-) Matrix bzw. eine Silizium-Kohlenstoff-Kompositstruktur benötigt wird.

Neben Si/C-Anodenmaterialien wird im Rahmen dieser Arbeit zudem der Einsatz der synthetisierten Kohlenstoffmatrix in Schwefel-haltigen Kathodenmaterialien für die Lithium-Schwefel-Batterie untersucht. Die Li-S Batterie hat durch die sehr hohe theoretische Energiedichte das Potential die klassische Lithium-Ionen-Technologie in einigen Anwendungsgebieten zu verdrängen oder gar neue zu schaffen, wie beispielsweise im Flugverkehr. Auch hier ist die reine Nutzung des Aktivmaterials Schwefel aber mit vielen Nachteilen verbunden, sodass eine geeignete Kompositstruktur entwickelt werden muss, um praxistaugliche Zyklenstabilitäten zu erreichen.

3. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die theoretischen Grundlagen erläutert werden, die zum Verständnis der vorliegenden Dissertationsschrift nötig sind. Zu Beginn wird die Herstellung von Graphen bzw. Graphen-ähnlichen Materialien ausgehend von Graphitoxid beschrieben. Hierbei wird insbesondere die modifizierte Hummers Methode zur Teiloxidation von Graphit erläutert. Fokus dieser Arbeit ist die Reaktivsprühtrocknung von Graphitoxid (-Kompositen), weshalb die Grundlagen der Reaktivsprühtrocknung kurz vorgestellt werden. Im Anschluss werden die allgemeinen elektrochemischen Grundlagen von Sekundärbatterien beschrieben. Daraufhin wird zuerst die klassische Lithium-Ionen-Batterie beschrieben, bevor die Lithium-Schwefel-Batterie vorgestellt wird. Zum Abschluss des Kapitels werden die Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten elektrochemischen Charakterisierungsverfahren erläutert.

3.1 Herstellung von Graphen-ähnlichen Materialien über Graphitoxid

Graphen stellt neben der Graphit-, der Diamant-, der Nanoröhren-, der Fulleren- sowie der amorphen Struktur eines der möglichen Kohlenstoffallotrope dar [13,14]. Im Gegensatz zu Graphit, der aus mehreren zweidimensionalen Schichten von kovalent-gebundenen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen besteht, handelt es sich bei Graphen lediglich um eine einzelne Monolage dieser hexagonalen Kristallstruktur [13,15]. Die theoretisch unendliche Abfolge eines polyaromatischen Kohlenwasserstoffs und das daraus resultierende ausgedehnte konjugierte π -Elektronensystem hat unter anderem eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit sowie eine hohe mechanische Stabilität zur Folge [14,16]. Diese Eigenschaften machen Graphen für zahlreiche Anwendungen – unter anderem für Batteriewerkstoffe – äußerst attraktiv [17].

Erstmalig konnte Graphen von *Novoselov et al.* durch mechanische Exfolierung von Graphit im Jahr 2004 erfolgreich synthetisiert und beschrieben werden [12]. Diese Herstellungsmethode ist ein Musterbeispiel des sogenannten „*Top-Down*“-Verfahrens, bei dem die gewünschte Graphenmonolage durch mechanische und/oder chemische Behandlung von Graphit erzeugt wird [18]. Bei der energetisch aufwändigeren „*Bottom-up*“-Methode hingegen wird die gewünschte Schichtstruktur aus molekularen Vorstufen synthetisiert; ein Beispiel hierfür ist die katalytische Gasphasenabscheidung von Methan [19]. In dieser Arbeit wird die „*Top-Down*“-Prozessroute ausgehend von Graphit über sogenanntes Graphitoxid (GO) verwendet. Dieses Verfahren bietet grundsätzlich das Potential Graphen-ähnliches Material in großen Mengen zu niedrigen Kosten zu produzieren [20].

Bei **Graphitoxid** handelt es sich um eine teiloxidierte, metastabile und nicht-stöchiometrische Kohlenstoffverbindung, deren Struktur bis heute nicht vollständig geklärt ist [21]. Die funktionellen Gruppen, die an der Oberfläche vermutet werden, sind Epoxid- (C-O-C), einfach gebundene Sauerstoff- (C-O) und Hydroxyl- (C-OH) Gruppen. Darüber hinaus wird erwartet, dass sich an Defektstellen Carbonylgruppen (C=O) sowie an den Rändern Carboxylgruppen (O=C-O-H), Carbonylgruppen und Hydroxylgruppen bilden [22,23]. In Abbildung 1 sind sechs mögliche und in der Literatur vorgeschlagene Strukturen für Graphitoxid dargestellt. Graphitoxid wird heutzutage meist mittels **modifizierter Hummers Methode** hergestellt. Bei der im Jahr 1958 von Hummers und Offeman vorgestellten Synthese wird die Oxidation mittels Zugabe von Natriumnitrat, Schwefelsäure und Kaliumpermanganat durchgeführt, gefolgt von mehreren Waschschritten mit einer wässrigen Wasserstoffperoxid-Lösung beziehungsweise reinem Wasser [24]. Die Reaktion kann grundsätzlich in drei Schritte aufgeteilt werden, wie nachfolgende Abbildung 2 veranschaulichen soll [21].

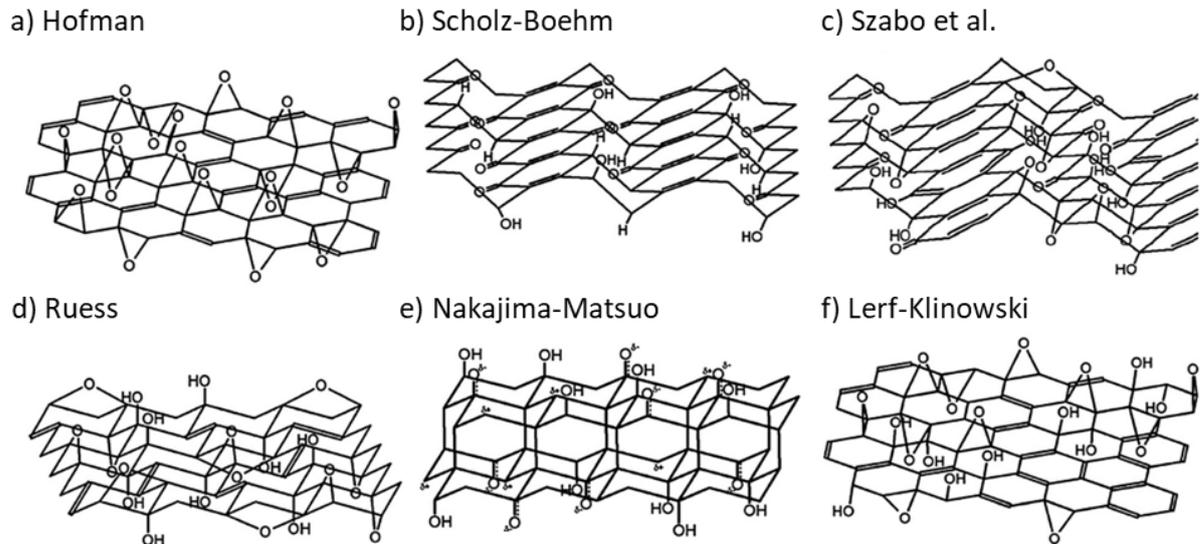


Abbildung 1: Verschiedene in der Literatur vorgeschlagene Strukturen von Graphitoxid; modifizierte Darstellung nach [25].

Der erste Schritt ist die Umwandlung in eine Schwefelsäure-Graphit-Interkalationsverbindung. Es kommt zu einer Aufweitung der einzelnen Graphenlagen durch eine ungeordnete, dicht-gepackte Interkalation von H_2SO_4 -Molekülen sowie HSO_4^- -Ionen [26,27]. Diese Einlagerung und die damit verbundene Aufweitung des Gitters sind essentiell für die Diffusion oxidierender KMnO_4 -Spezies zwischen die einzelnen Lagen, was eine Oxidation im zweiten Schritt ermöglicht [28]. Die Oxidationsreaktion läuft dabei innerhalb des Partikels ohne zusätzliche Umlagerungen der Graphitstruktur von außen nach innen ab, wobei die Interkalation des Oxidationsmittels den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt [21]. Im anschließenden dritten Schritt erfolgt die Delaminierung einzelner Schichten durch die Einlagerung von Wasser während der Waschvorgänge. Bei ausreichendem Oxidationsgrad geschieht die Exfolierung spontan durch Rühren in wässrigem Medium; Ultraschallbehandlung kann den Vorgang unterstützen und beschleunigen [21].

Die mit der Bildung von Graphitoxid verbundene Aufweitung der einzelnen Lagen bis hin zu einer Exfolierung ermöglicht die nachfolgende Synthese von Graphen-ähnlichen Monolagen durch Reduktion. Das so synthetisierte Material wird als reduziertes Graphit- oder Graphenoxid (rGO) bezeichnet. Grundsätzlich kann zwischen chemischen, biologischen, photochemischen und thermischen **Reduktionsverfahren** unterschieden werden [20]. Die chemische Reduktion ist dabei auf zahlreiche Arten durchführbar; klassische Reduktionsmittel sind Hydrazin [29,30], Natriumborhydrid [31] und Ascorbinsäure [32]. Mit Hilfe von Mikroorganismen der Bakteriengattung *Shewanella* kann Graphitoxid auch biologisch reduziert werden [33,34]. Beispiele für eine photochemische Reduktion sind Plasma- [35] und Laser-induzierte [36] Reaktionen sowie photokatalytische Ansätze [37,38], wobei eine Differenzierung zu thermischen Reduktionsverfahren nicht immer eindeutig möglich ist.

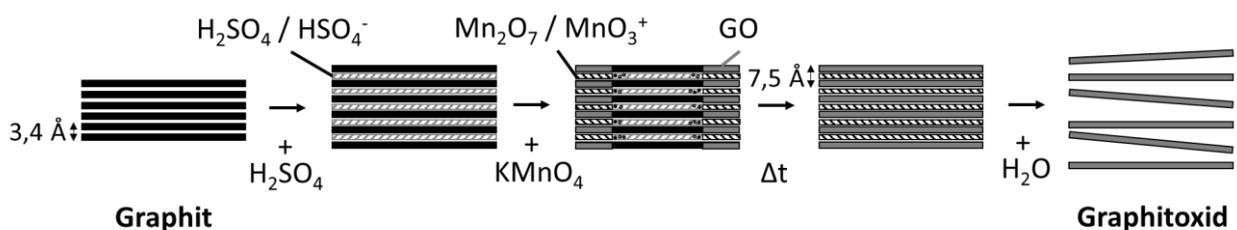


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Oxidation von Bulk-Graphit zu Graphitoxid während des modifizierten Hummers-Verfahrens; eigene Darstellung nach [28].

Bei der **thermischen Reduktion** von Graphitoxid, die auch in dieser Arbeit verwendet wird, wird die gewünschte Reaktion allein durch Erhitzen in inerter oder reduzierender Atmosphäre induziert. Damit stellt diese Technik im Vergleich zu den übrigen eine einfachere, sicherere und ökonomischere Alternative dar [39]. Nichtsdestotrotz ist die thermische Reduktion von GO ein komplexer Vorgang, bei dem durch den Eintrag thermischer Energie ein mehrstufiger Abbau- bzw. Zerfallsprozess ausgelöst von der Reaktion von interkalierten Wassermolekülen sowie der verschiedenen Oxidgruppen abläuft [40]. Dieser Vorgang kann in vier unterschiedliche (Temperatur-) Bereiche gegliedert werden: 25 – 130 °C (Stufe I), 140 – 180 °C (Stufe II), 180 – 600 °C (Stufe III) und 600 – 1000 °C (Stufe IV) [40]. In der ersten Stufe bis 130 °C kommt es zu einem ersten langsamen und milden Verdampfen eingelagerter Wassermoleküle (ähnlich einer Trocknung). Die Gitterabstände der einzelnen GO-Lagen werden dabei nur geringfügig verringert. In der zweiten Stufe hingegen sorgt ein rapides Entweichen sich bildender Gase – hauptsächlich H₂O – für eine Exfolierung einzelner GO-Schichten. Oberhalb von 180 °C in Stufe III werden erste Oxidgruppen entfernt, vorwiegend Carboxylgruppen [40]. Neben Wasser entstehen hier auch gasförmiges Kohlendioxid sowie -monoxid; während der Reaktion geht also Kohlenstoff aus dem Graphengerüst verloren, infolgedessen sich weitere Fehlstellen ausbilden können [23]. Ferner kommt es zu einer Umlagerung sauerstoffhaltiger Gruppen, bei der insbesondere phenolische Gruppen gebildet werden [41]. Oberhalb von 600 °C werden in der letzten Stufe auch Hydroxyl- und Exoxid- sowie restliche Carboxylgruppen entfernt [20,40]. In diesem Temperaturbereich wird die aromatische Struktur wiederhergestellt, wobei für eine vollständige Regraphitisierung Temperaturen über 1000 °C notwendig sind [41].

In dieser Arbeit wird die thermische Reduktion von Graphitoxid über ein eigens entwickeltes Reaktivsprühtrocknungsverfahren untersucht. Im folgenden Abschnitt sollen die Grundlagen der Reaktivsprühtrocknung (RST) kurz vorgestellt werden.

3.2 Reaktivsprühtrocknung

Klassische Sprühtrocknungsprozesse stellen eine industriell weit verbreitete Methode zur Kompositherstellung dar [42]. Hierbei wird ein flüssiges Medium (Suspension oder Dispersion) in einem sogenannten Sprühturm durch ein vorgeheiztes Trocknungsgas zerstäubt. Das jeweilige Lösemittel, oftmals Wasser, verdampft, sodass im Anschluss ein festes, partikuläres Produkt aus der Gasphase abgeschieden werden kann [42,43]. Hierzu werden klassischerweise Tangentialabscheider verwendet [43]. Reaktive Trocknungsprozesse stellen eine Weiterentwicklung dieses Verfahrens dar, bei denen während des Prozesses zusätzlich chemische Reaktionen ablaufen [42–44]. Diese können auch bereits innerhalb des Tröpfchens, also in der Flüssigphase vor der vollständigen Trocknung, ablaufen, wie beispielsweise während der Sprühpolymerisation [42,45]. Es sind also neben den fluiddynamischen Vorgängen zusätzlich reaktionskinetische Aspekte zu berücksichtigen [43]. Die Kombination der Prozessschritte Sprühtrocknung und Reaktion innerhalb eines Apparates ist ein Musterbeispiel für die Prozessintensivierung, insbesondere wenn kleine und sphärische Partikel gewünscht sind [42]. Allerdings ist die Realisierung von Reaktivsprühtrocknungsanlagen oftmals schwierig, was insbesondere an den geringen Verweilzeiten im Bereich weniger Sekunden liegt [42,43]. Diese kann grundsätzlich über die Strömung (-sführung) des Trockengases, die Reaktorhöhe und die Tropfengröße eingestellt werden [42].

Tabelle 1 fasst die Vor- und Nachteile der Reaktivsprühtrocknung gegenüber der klassischen Sprühtrocknung zusammen [43]. Grundsätzlich kann zwischen der Normaltemperatur- (NT-RST; engl. *NT-RSD*) und der Hochtemperatur- Reaktivsprühtrocknung (HT-RST; engl. *HT-RSD*) unterschieden werden [43].

Tabelle 1: Vor- und Nachteile des Reaktivsprühtrocknungsverfahrens gegenüber der klassischen Sprühtrocknung nach [43].

Parameter	Vorteile	Nachteile
Zeit	Kurze Trocknungszeiten bei Verweilzeiten zwischen zwei und zehn Sekunden	Geringe Verweilzeiten erfordern schnelle chemische Reaktionen mit geringer Aktivierungsenergie bzw. hohe Geschwindigkeitskonstanten
Kosten	Erhebliche Reduktion von (Folge-) Investitions- und Betriebskosten durch die Kombination mehrerer verfahrenstechnischer Grundoperationen	Hohe produktbezogene Energiekosten wegen notwendiger Energieübertragung aus Gas- an disperse Phase mit resultierenden Energieverlusten des erwärmten Abgases
Produktqualität	Homogene, sphärische Produktpartikel ohne Nachbehandlung; Enge Produktgrößenverteilung (im Mikrometerbereich)	(Teil-) Reaktionen im Vorratsbehälter können zu Agglomeraten sowie inhomogenen Kristallen führen

Bei der NT-RST werden Eintrittstemperaturen des Trocknungsgases von bis zu etwa 200 °C verwendet, die resultierende Austrittstemperatur liegt daher lediglich im Bereich von 80 bis 120 °C und damit im Bereich von klassischen Sprühtrocknungsverfahren [43]. Die relativ geringe Überhitzung des Produkts hat zur Folge, dass die gewünschte Reaktion in der Regel vor der Trocknung in der Flüssigphase stattfinden muss. Die Reaktionskinetik wird also entscheidend von der maximalen Flüssigkeitstemperatur durch das sich einstellende Gleichgewicht aus Verdunstung und Wärmezufuhr begrenzt [43]. Aufgrund der geringen Temperaturdifferenz zwischen Reaktor und Vorratsbehälter stellen die in Tabelle 1 beschriebenen unerwünschten (Teil-)Reaktionen vor Eindüsen in die Reaktionszone insbesondere bei der Normaltemperatur-Reaktivsprühtrocknung eine große Herausforderung dar [43]. Von einer Hochtemperatur-Reaktivsprühtrocknung spricht man bei Reaktionstemperaturen von 200 °C bis zu mehreren tausend Grad Celsius [43]. Hierbei soll also weniger eine Flüssigphasenreaktion erreicht werden als eine Sprühtrocknung mit nachfolgender Feststoffreaktion.

Klassische Einsatzgebiete der Reaktivsprühtrocknung sind die Rauchgasentschwefelung in Kraftwerksabgasen oder die Entstickung von Kraftfahrzeugsabgasen durch Harnstoff-Einspritzung [42,43]. Diese Verfahren sind also nicht auf maximale Produktqualität oder -ausbeute optimiert [42]. In Produktionsprozessen hingegen spielt die Kombination aus Sprühtrocknung und chemischer Reaktion noch eine untergeordnete Rolle [42]. Bekannte Anwendungen der Normaltemperatur-Reaktivsprühtrocknung sind die anorganischen Synthesen von Bariumacetat-Katalysatoren für die Chemie- sowie Automobilindustrie sowie von Barium- und Strontiumcarbonaten für die Chlor-Alkali-Elektrolyse [43]. Mit Hilfe der HT-RST können qualitativ hochwertige Keramiken beispielsweise für die Anwendung als Hochleistungswerkstoffe für die Luft- und Raumfahrtindustrie, als Supraleiter, als Dielektrikum oder als Piezokeramik synthetisiert werden. Zu nennen sind hier insbesondere Aluminium-, Kupfer-, Magnesium-, Silizium-, Yttrium, Zirkon- und Zinkoxide sowie Bariumtitanat [43].

In der Literatur sind außerdem bereits einige Ansätze zur industriell skalierbaren **Synthese von Batteriewerkstoffen** über die Reaktivsprühtrocknung bzw. die Sprühpyrolyse beschrieben [44,46,47]. *Yang et al.* berichten beispielsweise über die Synthese von Si-C Nanokompositen über die Sprühpyrolyse

eines organischen Silans [46]. *Jung et al.* beschreiben die Herstellung von Si-C Anodenmaterialien über die kombinierte Sprühtrocknung mit Karbonisieren einer Silizium-Saccharose-Dispersion [47]. Den unterschiedlichen Ansätzen ist gemein, dass es innerhalb eines Aggregats nach dem Trocknungsschritt zu einer Überhitzung des Partikels (bzw. Tröpfchens) in inerter Atmosphäre bei über 600 °C kommt. In der Literatur werden außerdem Si-rGO Komposite für die Anode von Lithium-Ionen-Batterien beschrieben, die über die klassische Sprühtrocknung hergestellt werden, mit dem Ziel die Siliziumpartikel in eine Graphenmatrix einzubetten [48,49]. Bei allen bisher beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Si-rGO-Kompositen ist im Anschluss an die Sprühtrocknung allerdings ein zusätzlicher zeit- und energieaufwändiger Kalzinierungsschritt erforderlich, um die "reduzierte Graphenoxid"-Struktur (rGO) zu erhalten [48,50–52].

Die vorliegende Dissertationsschrift beschäftigt sich mit der verfahrenstechnischen Kombination von Sprühtrocknung und GO-Reduktion zur Herstellung von Silizium-Kohlenstoff- bzw. Schwefel-Kohlenstoff-Materialien als Aktivkomponenten für Elektroden in Sekundärbatterien. Im nachfolgenden Abschnitt sollen daher die elektrochemischen Grundlagen dieser erläutert werden

3.3 Elektrochemische Grundlagen von Sekundärbatterien

Mit Hilfe von Sekundärbatterien kann, anders als bei der erstmals um 1800 von Alessandro Volta beschriebenen (Primär-) Batterie [53], elektrische Energie reversibel in chemische Energie umgewandelt werden; im Gegensatz zu Primärzellen können diese also mehrfach be- bzw. entladen werden [54]. Man spricht auch von Akkumulatoren (kurz Akku) [55].

Unabhängig von der Wiederaufladbarkeit besteht eine Batterie (auch: galvanische Zelle) aus zwei Elektroden, eingetaucht in einen ionenleitenden Elektrolyten und meist getrennt durch einen elektrisch isolierenden Separator. Die jeweiligen Elektroden beinhalten die oder bestehen aus den für die Lade- und Entladereaktionen notwendigen Aktivmaterialien. Beim Entladevorgang wird die negative Elektrode unter Abgabe von Elektronen oxidiert, während an der positiven Elektrode eine Reduktionsreaktion unter Aufnahme der gleichen Anzahl an Elektronen abläuft. Die Elektronen fließen hierbei über den äußeren Stromkreis und können von einem Verbraucher genutzt werden. Als Folge kommt es zu einem Ionentransport innerhalb des Elektrolyten, um einen Ladungsausgleich innerhalb der Zelle zu erreichen. Allgemein wird in der Elektrochemie die Elektrode, an der die Oxidationsreaktion abläuft, als Anode und diejenige, an der die Reduktionsreaktion vonstattengeht, als Kathode bezeichnet. Da Sekundärbatterien durch Anschluss einer Spannungsquelle erneut geladen werden können, sind alle Vorgänge (Oxidation bzw. Reduktion, Stromrichtung und Ionenfluss) in der Batterie umkehrbar. Demnach ist die negative Elektrode während des Ladevorgangs per Definition die Kathode und die positive Elektrode die Anode. Um Verwirrung durch ständigen Bezeichnungswechsel zu vermeiden, werden die Begrifflichkeiten Anode und Kathode in Batterien – unabhängig von den realen ablaufenden Reaktionen – stets auf den Fall der Entladung bezogen. Die negative Elektrode wird also grundsätzlich als Anode, die positive als Kathode bezeichnet [55].

Die Speicherung von Energie in Batterien kann mit Hilfe von elektrischen Ladungsträgern wie folgt beschrieben werden:

$$Q = \int_0^t i \, d\tau \quad \text{Gleichung (3-1)}$$

Häufig werden zur Charakterisierung bzw. Nutzung galvanostatische Messmethoden verwendet, sodass die Gleichung vereinfacht werden kann. Eine übliche Kenngröße, die für den Vergleich verschiedener

Seite | 8

Aktivmaterialien verwendet wird, ist die sogenannte spezifische Kapazität c . Hierbei handelt es sich um die aufgenommene elektrische Ladung bezogen auf die eingesetzte Masse der jeweiligen Aktivkomponente m_{AK} . Es ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$c = \frac{I \cdot t}{m_{AK}} \quad \text{Gleichung (3-2)}$$

Für Redoxreaktionen besteht zwischen der eingesetzten Stoffmenge und den freigesetzten Ladungsträgern, also der elektrischen Ladung, ein proportionaler Zusammenhang, der erstmalig 1833 von Michael Faraday beschrieben wurde (zweites Faraday'sches Gesetz) [56]:

$$Q = n \cdot z \cdot F \quad \text{Gleichung (3-3)}$$

Die Faraday-Konstante F beschreibt die elektrische Ladung eines Mols einfach geladener Ionen und kann aus der Avogadro-Konstante n und der Elementarladung z bestimmt werden. Somit kann die theoretische Kapazität für alle denkbaren Redoxreaktionen bestimmt werden. Dies ist insbesondere nützlich für die Ermittlung und Entwicklung möglicher neuer Aktivmaterialien mit hohem Innovationspotential.

Mit Hilfe der Gesetze der Thermodynamik können Systeme in ihrem Gleichgewichtszustand beschrieben werden. In der Elektrochemie ist dies gegeben, sobald kein Stromfluss mehr stattfindet. Die Zelle befindet sich unter der Annahme, dass keine Selbstentladung stattfindet, im Ruhezustand. Die relevante Größe zur Beschreibung der spezifischen Energie von Akkumulatoren ist die freie Reaktionsenthalpie ΔG , die die maximal (elektrisch) umsetzbare Energie W_{el} einer Reaktion darstellt. Zwischen der freien Reaktionsenthalpie, der Reaktionsenthalpie ΔH und der Reaktionsentropie ΔS gilt nachfolgender Zusammenhang (Gibbs-Helmholtz-Gleichung):

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -W_{el} \quad \text{Gleichung (3-4)}$$

Hierbei beschreibt die Reaktionsenthalpie ΔH die abgegebene oder aufgenommene Energie während einer Reaktion. Das Produkt aus Temperatur T und Reaktionsentropie ΔS wird auch als „reversibler Wärmeeffekt“ bezeichnet, beschreibt also die mit der Umgebung ausgetauschte Wärmeenergie. Unter Kenntnis dieser thermodynamischen Größen können wichtige Kenndaten von Akkumulatoren, wie die theoretische Gleichgewichtsspannung $U_{0,S}$, bestimmt werden. Die elektrische Arbeit, also die freie Reaktionsenthalpie, kann ferner auch als Produkt aus Gleichgewichtsspannung und Ladungsmenge beschrieben werden:

$$W_{el} = -\Delta G = U_{0,S} \cdot Q \quad \text{Gleichung (3-5)}$$

Somit ergibt sich für die Gleichgewichtsspannung $U_{0,S}$ unter Zuhilfenahme des zweiten Faraday'schen Gesetzes folgender Zusammenhang:

$$U_{0,S} = -\frac{\Delta G}{n \cdot F} \quad \text{Gleichung (3-6)}$$

Die beiden thermodynamischen Größen ΔH und ΔG sind abhängig von der Temperatur sowie der Konzentration der Reaktanten. Für die freie Reaktionsenthalpie gilt:

$$\Delta G = \Delta G_S - R \cdot T \cdot \sum_j \ln[(a_j)^{\nu_j}] \quad \text{Gleichung (3-7)}$$

Dabei steht ΔG_S für die freie Reaktionsenthalpie bei Standardbedingungen (1 mol l^{-1} , 25 °C), R für die ideale Gaskonstante, a_j für die Aktivität (effektive Konzentration) eines Stoffes j und ν_j für die stöchiometrische Zahl dessen; die stöchiometrische Zahl ist positiv für alle Produkte und negativ für alle Edukte.

Aus der Kombination obiger Gleichungen Gleichung (3-6) und Gleichung (3-7) ergibt sich die Nernst-Gleichung, mit Hilfe derer die Gleichgewichtsspannung in Abhängigkeit der (effektiven) Konzentrationen sowie der Temperatur ermittelt werden kann:

$$U_0 = U_{0,S} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \sum_i \ln[(a_i)^{\nu_i}] \quad \text{Gleichung (3-8)}$$

Sobald elektrischer Strom durch eine Zelle fließt, verlässt das System das thermodynamische Gleichgewicht. Infolgedessen treten Polarisierungseffekte auf, die dazu beitragen, dass ein Anteil an (theoretisch) nutzbarer Energie in Form von Wärme dissipiert wird; die Zellspannung sinkt ab. Man spricht im Allgemeinen von der sogenannten Überspannung. Dabei handelt es sich um eine Summe verschiedener Polarisierungseffekte, die hauptsächlich folgende Ursachen haben [55]:

- Ohm'sche Überspannung η_{IR} ,
- Durchtrittsüberspannung η_{CT} (auch Aktivierungsüberspannung) und
- Diffusionsüberspannung η_{diff} .

Daneben können in manchen Batterietypen auch Reaktionsüberspannungen vor- oder nachgelagerter Reaktionen und Kristallisationsüberspannungen auftreten [55]. Die reale Zellspannung kann demnach folgendermaßen beschrieben werden [54,57]:

$$U_{real} = U_0 - \sum \eta = U_0 - \eta_{IR} - \eta_{CT} - \eta_{diff} \quad \text{Gleichung (3-9)}$$

Ohm'sche Überspannungen resultieren aus den einzelnen Widerständen der Stromkollektoren, der Aktivmaterialien und des Elektrolyten, sind daher proportional zur Stromstärke und treten unmittelbar mit einer Belastung des Systems auf. Man spricht vom Ohm'schen Spannungsabfall (engl. „IR-drop“, R_{IR}). Der Ohm'sche Widerstand einer Zelle kann sich in Folge von Alterungseffekten stark verändern. Gründe hierfür sind Veränderungen im Elektrolyten oder im Aktivmaterial, ausgelöst durch Bildung von Passivierungsschichten an der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche oder zwischen einzelnen Partikeln. Ein Musterbeispiel stellt die Elektroden-Elektrolyt-Grenzphase (engl. *solid electrolyte interphase, SEI*) in Lithium-Ionen-Batterien dar [54,55].

Bei der eigentlichen Lade- bzw. Entladereaktion kommt es zu einem Übergang von elektrischer zu ionischer Leitung. Aus der notwendigen Aktivierung der Teilchen bei diesem Ladungsdurchtritt folgen die **Durchtrittsüberspannungen** (engl. *charge transfer resistance, R_{CT}*). Auch im Ruhezustand finden stets Ladungsdurchtritte in beide Richtungen statt, allerdings befinden sich hier alle Hin- und Rückreaktionen in einem dynamischen Gleichgewicht; summarisch kann also kein Durchtritt beobachtet werden. Durch Anlegen einer äußeren Spannung wird das Gleichgewicht verändert und es folgt ein Ladungsdurchtritt in eine Richtung. Die jeweiligen Reaktionen können mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung beschrieben werden. Typischerweise müssen im Laufe der Reaktion Zwischenstufen auf einem höheren Energieniveau erreicht

und die hierzu notwendigen Aktivierungsenergien durch Durchtrittsüberspannungen aufgebracht werden. Zur mathematischen Beschreibung sei an dieser Stelle auf die Butler-Volmer-Gleichung verwiesen. Die Durchtrittsüberspannung wird durch eine sich parallel ausbildende Doppelschichtkapazität beeinflusst, weshalb sich diese wie ein Zeitglied erster Ordnung (RC-Glied) verhält. Die Doppelschichtkapazität bildet sich an der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche aus, wo sich Ladungsträger unterschiedlicher Polarisierung gegenüberstehen; es bildet sich also ein Kondensator aus (Helmholtzschicht), der den Ladungsdurchtritt beeinflusst [54,55].

Im Zuge der Ladungsdurchtrittsreaktionen werden entweder Ionen verbraucht oder gebildet, was zu einem Konzentrationsgradienten zwischen Elektrodengrenzfläche und (Bulk-) Elektrolyt führen kann. Insbesondere bei sehr schnellen Reaktionen gelingt es nicht, den Konzentrationsunterschied durch Diffusion auszugleichen. Die Konzentrationsänderung der Reaktanten beeinflusst damit die Gleichgewichtsspannung (siehe Nernst-Gleichung in Gleichung (3-8)), was als **Diffusionsüberspannung** bezeichnet wird. Die Geschwindigkeit der Diffusion und damit die resultierende Diffusionsüberspannung ist stark temperaturabhängig (Fick'sches Gesetz). Bei Batteriesystemen mit sogenannten Interkalationsmaterialien, wie beispielsweise Graphit-Anoden in Lithium-Ionen-Batterien, kommt es neben der Diffusion im flüssigen Elektrolyten zu einer Festkörperdiffusion im Elektrodenaktivmaterial. In der Regel sind die Diffusionsvorgänge von Ladungsträgern in festen Phasen deutlich langsamer und bilden damit den reaktionslimitierenden Faktor [54,55].

Die mittlerweile kommerziell bedeutendste Sekundärbatterie ist die Lithium-Ionen-Batterie. Folgendes Kapitel behandelt die Grundlagen dieser Technologie, wobei der Fokus auf die für diese Arbeit wichtigen Komponenten, die Anode, den Elektrolyten samt Elektroden-Elektrolyt-Grenzphase sowie den Binder gelegt wird.

3.4 Die Lithium-Ionen-Batterie

Lithium (aus dem Griechischen: *Lithos*, der Stein) ist mit einem Atomgewicht von etwa 7 g mol^{-1} [58] sowie einer Dichte von $0,53 \text{ g cm}^{-3}$ [59] das leichteste feste Element des Periodensystems. Gleichzeitig besitzt Li mit $-3,04 \text{ V}$ [60] gegen die Standardwasserstoffelektrode (engl. *standard hydrogen electrode*, SHE) das höchste (negative) elektrochemische Standardpotential aller Elemente [55]. Die Kombination dieser Eigenschaften prädestinieren Lithium als Batteriewerkstoff, nicht zuletzt für mobile Anwendungen.

Der größte Nachteil beim Einsatz von Lithium ist die spontane, sehr starke Reaktion mit Wasser, die zur Bildung von Wasserstoff führt:



Erste wiederaufladbare Lithiumbatterien mit Anoden aus Li-Metall mussten in den 1980er Jahren wegen Sicherheitsproblemen wieder vom Markt genommen werden [55,61]. Infolgedessen wurde die Lithium-Ionen-Technologie entwickelt, bei der Li lediglich als Ion beziehungsweise Atom vorliegt, aber die aktive Spezies darstellt. Hierzu wird es als sogenanntes „Gastatom“ im Wirtsgitter der Elektrodenmaterialien eingelagert [55]. Die Speicherung kann dabei über verschiedene Mechanismen umgesetzt werden; zu nennen sind hier Interkalation, Konversion und Legierungsbildung [62]. Um einen Transport zwischen den Wirtsmaterialien von Anode und Kathode zu ermöglichen, liegen zusätzlich im Elektrolyten gelöste Lithium-Ionen vor. Folgende Abbildung 3 gibt einen Überblick über den Aufbau von Li-Ionen Zellen und die darin klassischerweise eingesetzten Materialien.

Wie aus der Abbildung hervorgeht, gibt es eine Vielzahl möglicher Materialien für die Elektroden von Lithium-Ionen-Batterien. Aus der Kombination verschiedener Aktivmaterialien resultieren unterschiedliche Anwendungsgebiete; dabei kann der Fokus beispielsweise auf eine besonders hohe Zyklenstabilität oder auf eine hohe Speicherfähigkeit gelegt werden [55].

Die spezifische Energie einer Zelle korreliert mit der Kapazität der jeweiligen Elektroden c_{Anode} und c_{Kathode} sowie mit dem mittleren Potential (U_{mittel}) zwischen den einzelnen Aktivmaterialien [55]:

$$E \sim \frac{U_{\text{mittel}}}{\left(\frac{1}{c_{\text{Anode}}} + \frac{1}{c_{\text{Kathode}}}\right)} \quad \text{Gleichung (3-11)}$$

Abbildung 4 zeigt eine Übersicht über mögliche Aktivmaterialien, deren Kapazitäten und Potentiale gegen Li/Li^+ und soll verdeutlichen, dass neben der spezifischen Kapazität der verschiedenen Aktivmaterialien die Spannung (meist angegeben gegen Li/Li^+) eine entscheidende Rolle für die resultierende Zelleistung besitzt und sich diese zwischen den Materialien teilweise deutlich unterscheidet. Es gibt also nicht nur eine Konfiguration der Lithium-Ionen-Batterie, sondern vielfältige Möglichkeiten verschiedene Wirtsmaterialien zu kombinieren. Tabelle 2 gibt eine Zusammenfassung eingesetzter (Schlüssel-) Komponenten nach dem Stand der Technik [61].

Im Folgenden sollen die einzelnen Bestandteile Anode, Elektrolyt und Binder genauer betrachtet werden, da sie für dieser Arbeit von besonderem Interesse sind. Dabei werden zuerst die C-basierten Anodenmaterialien Graphit und amorpher Kohlenstoff, hierin auch *Soft* und *Hard Carbons*, beschrieben. Im Anschluss wird der Fokus auf Silizium gelegt. An der Anoden-Elektrolyt-Grenzfläche bildet sich bei der ersten Lithiierung die sogenannte *Solid Electrolyte Interphase (SEI)* aus. Die Zusammensetzung dieser Grenzphase hängt in erster Linie vom eingesetzten Elektrolyten ab, sodass auch hierfür der Stand der Technik kurz vorgestellt werden soll. Die Stabilität dieser Passivierungsschicht ist von entscheidender Bedeutung für die Lebensdauer von Silizium-haltigen Elektroden und kann unter anderem durch die Wahl des Bindemittels beeinflusst werden. Daher sollen auch hierzu einige Grundlagen beschrieben werden.

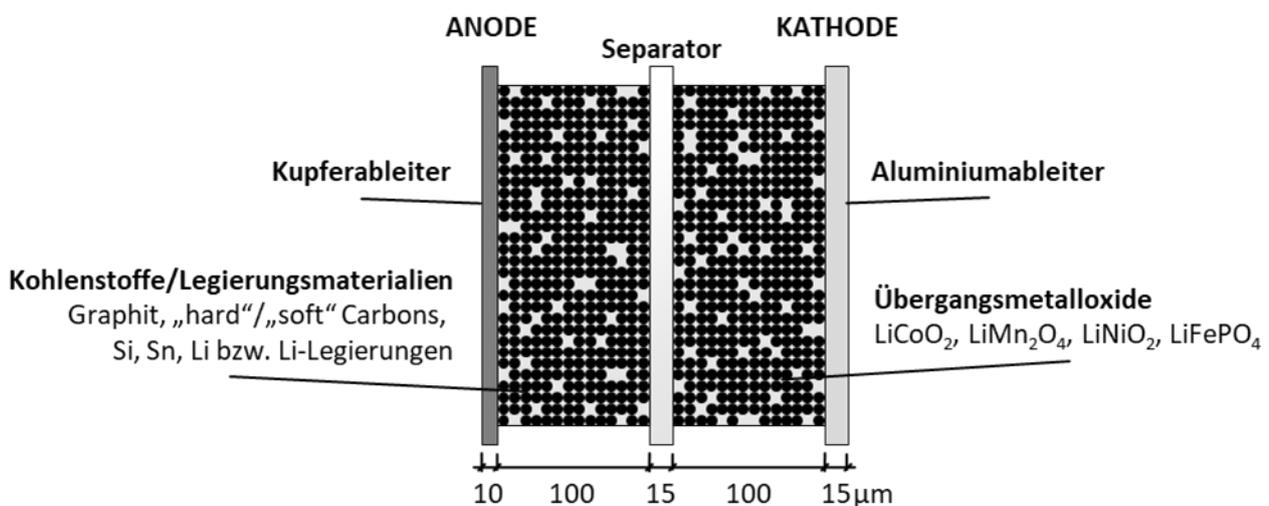


Abbildung 3: Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie im Querschnitt mit Separator- und Ableiterfolien sowie der ungefähren Dicke der jeweiligen Schichten; eigene Darstellung nach [55].

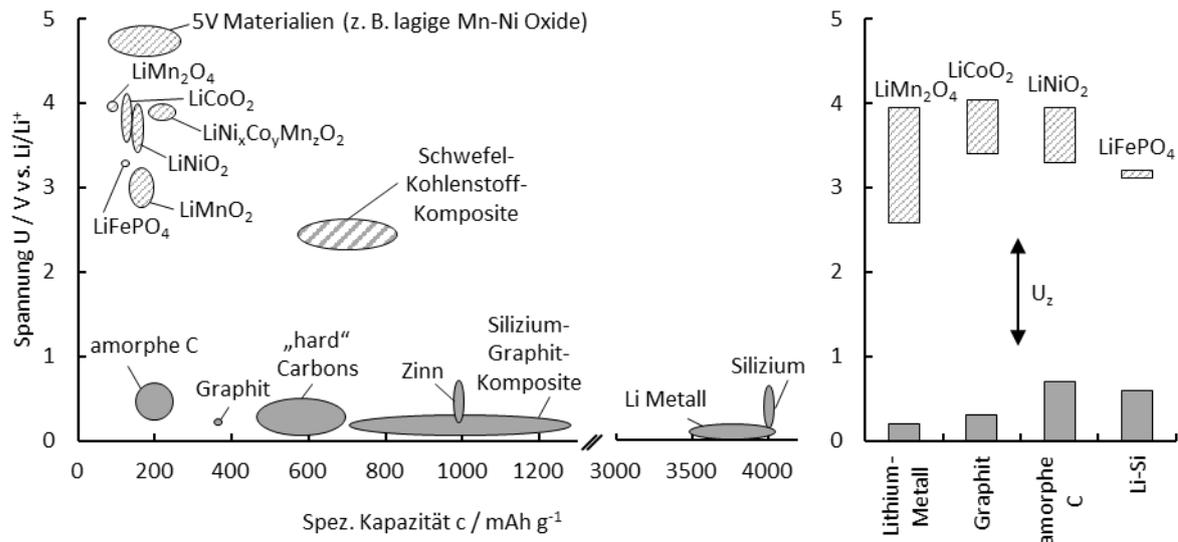


Abbildung 4: Verschiedene mögliche Aktivmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien auf Kathoden- und Anodenseite sowie deren Potentialbereiche; eigene Darstellung nach [55].

Tabelle 2: Zusammenfassung eingesetzter (Schlüssel-) Komponenten in Lithium-Ionen-Batterien nach dem Stand der Technik nach [61].

Komponente	Material	Eigenschaften	Beispiele
Anodenmaterial	Kohlenstoffe, Legierungsmaterialien	Reversibel Li-speicherfähig mit möglichst niedrigem Potential vs. Li/Li^+	Graphit, <i>Hard / Soft carbons</i> , Li, Si, Sn, Li-Legierungen
Kathodenmaterial	Übergangsmetalloxide	Reversibel Li-speicherfähig mit möglichst hohem Potential vs. Li/Li^+	LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , LiFePO_4
Leitfähigkeitsadditiv	Kohlenstoff	elektrische Leitfähigkeit	<i>Acetylen (Carbon) Black</i>
Binder	Polymere	Bindend / haftend	PVdF, SBR/CMC
Stromkollektor	Metallfilme	Mechanische Festigkeit, elektrische Leitfähigkeit	Cu (-), Al (+)
Separator	Polymere	Elektrisch isolierend	PE, PP, PVdF
Lithiumsalz	Organische / inorganische Lithiumverbindung	Ionische Leitfähigkeit	LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiClO_4 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$
Elektrolytlösemittel	(nicht-wässriges) organisches Lösemittel	Li-Salz lösend	EC, PC, DMC, DEC, EMC
Additive	Organische Verbindungen	Einfluss auf SEI-Bildung, Überladungsschutz	VC, BP

3.4.1 Anodenmaterialien

Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien müssen eine Reihe von Anforderungen erfüllen, um für einen Einsatz in Betracht gezogen werden zu können; zu nennen sind hier insbesondere [61]:

- ein möglichst niedriges Potential (vs. SHE bzw. Li/Li⁺),
- keine wesentliche Änderung der Kristallstruktur während der Lithierungsreaktion,
- eine hohe Reversibilität der Li-Einlagerung,
- ein hoher Li⁺-Diffusionskoeffizient innerhalb des Aktivmaterials,
- eine hohe elektrische Leitfähigkeit,
- eine hohe Dichte sowie
- eine große spezifische Ladungsspeicherkapazität.

Weitere nicht zu vernachlässigende Parameter, die die Energiedichte beeinflussen, sind die spezifische Oberfläche des Materials, die Schüttdichte und die Partikelgröße [61]. In Tabelle 3 ist ein Überblick möglicher Anodenmaterialien gegeben [61]. Einige der Materialien werden nachfolgend genauer betrachtet.

Lithium

Lithiummetall ist trotz der oben beschriebenen Nachteile aufgrund des niedrigen Potentials (- 3,04 V vs. SHE) [61] in Verbindung mit der sehr hohen spezifischen Kapazität (3800 mAh g⁻¹) [61] weiterhin ein hochattraktives Anodenmaterial. Lithium liegt in einer kubisch-raumzentrierten Struktur vor, besitzt eine hohe Ionisierungsneigung sowie einen sehr kleinen Atomradius (0,76 Å), allerdings eine geringe Dichte. Die geringe Dichte hat zur Folge, dass Lithiummetall eine geringere (theoretische) spezifische Kapazität aufweist als zum Beispiel eine Lithium-Silizium-Legierung (Li₂₂Si₅). Neben der stark-exothermen Reaktion bei Kontakt mit Feuchtigkeit, stellt das Dendritenwachstum ein weiteres Sicherheitsrisiko während des Betriebs der Batterie dar. Abgesehen von der Gefahr eines Kurzschlusses kann das dendritische Wachstum auch zum Verlust von Aktivmaterial sowie zur Ausbildung einer dicken und mechanisch instabilen SEI führen [63]. In Abbildung 5 sind die Nachteile von Lithiummetallanoden schematisch gezeigt.

Nichtsdestotrotz wird weiter daran gearbeitet, die Herausforderungen der Lithiumanode in den Griff zu bekommen, was insbesondere für die Lithium-Schwefel- oder Lithium-Luft-Batterie von großer Bedeutung ist. Für einen tieferen Einblick in mögliche Strategien, wird an dieser Stelle aber auf die relevante Literatur verwiesen [64–66].

Tabelle 3: Überblick über wichtige Parameter gängiger und potentieller Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien nach [61].

Anodenmaterial	Theor. Kapazität in mAh g ⁻¹	Praktische Kapazität in mAh g ⁻¹	Mittleres Potential vs. Li/Li ⁺ in V	Dichte in g cm ⁻³
Lithiummetall	3800	-	0	0,535
Graphit	372	~ 360	~ 0,10	2,20
Koks	-	~ 170	~ 0,15	< 2,2
Silizium	4200* bzw. 3579**	~ 1000	~ 0,16	2,36
Zinn	790	~ 700	~ 0,4	7,30

*) Li₂₂Si₅: theoretisch maximal lithiierte Siliziumlegierung;

***) Li₁₅Si₄: bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck realisierbare maximal lithiierte Legierung.

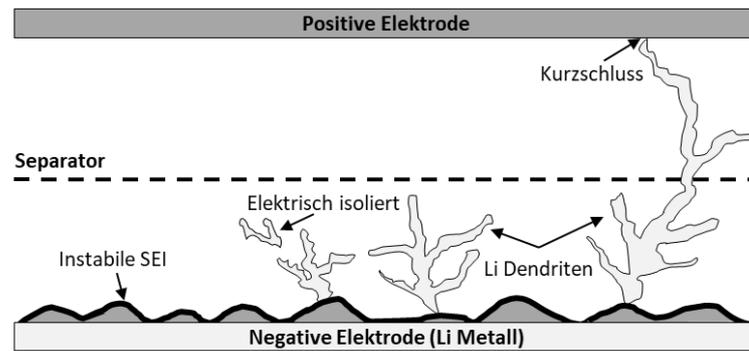
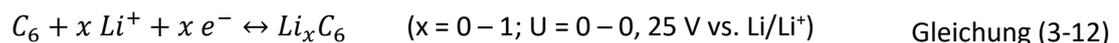


Abbildung 5: Übersicht über die Degradationsmechanismen von Lithiummetallelektroden; eigene Darstellung nach [63].

Kohlenstoff

Das derzeit am häufigsten eingesetzte Anodenmaterial ist **Graphit** [54,67]. Graphit (aus dem Griechischen: *graphein*, schreiben) besteht aus mehreren übereinanderliegenden, kristallinen, ebenen Schichten; den sogenannten Basalebene oder auch Graphen-Schichten. Eine Schicht besteht aus kovalent gebundenen, sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen in einer hexagonalen Struktur. Das sich parallel dazu ausbildende delokalisierte π -Elektronensystem führt zu einer Bindung der einzelnen Basalebene untereinander über van-der-Waals-Wechselwirkungen. Da hier die Bindungsenergie allerdings deutlich schwächer ausgeprägt ist als bei kovalenten Bindungen, resultiert eine starke Anisotropie der mechanischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften. Man muss daher zwischen der Basalebene (engl. *basal plane*) und der Rand- bzw. Kantenebene (engl. *edge plane*) unterscheiden. In Abbildung 6 ist der strukturelle Aufbau von graphitischen Kohlenstoffen inklusive der Gitterabstände im delithiierten sowie lithiierten Zustand gezeigt.

Die Randebenen besitzen eine hohe (elektrochemische) Reaktivität und bilden außerdem funktionelle, sauerstoffhaltige Oberflächengruppen aus [61,68]. Die Basalebene hingegen sind elektrochemisch eher inaktiv; zwischen zwei Basalebene können aber Lithium-Ionen interkalieren. Während des Ladevorgangs wird der Kohlenstoff reduziert und Lithiumionen werden unter Bildung von Li_xC -Verbindungen eingelagert:



Die Einlagerung von Li-Ionen erfolgt entweder über die Randebene oder über Defekte innerhalb der Basalebene. Zu Beginn der Interkalation bildet sich eine einzige mit Li-Ionen gefüllte Schicht; benachbarte Graphenschichten werden dabei (noch) nicht lithiiert.

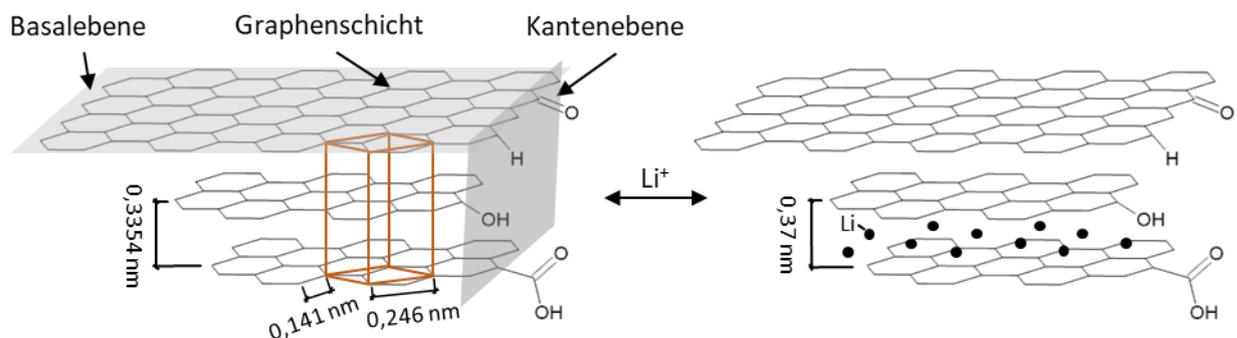


Abbildung 6: Struktureller Aufbau graphitischer Kohlenstoffe mit den charakteristischen Gitterabständen (hexagonale Einheitszelle) in lithiiertem (rechts) und delithiiertem (links) Zustand; eigene Darstellung nach [61] und [68].

Erst mit Zunahme der Lithiumkonzentration werden weitere Kohlenstoffschichten bis zu einer Zusammensetzung von LiC_6 reduziert. Diese schrittweise Einlagerung ist als *staging* bekannt und in Abbildung 6 angedeutet [61]. Im Zuge der Lithierungsreaktion kommt es zu einer Aufweitung der Abstände zwischen den Basalebene von 0,34 auf 0,37 nm, was einer makroskopischen Volumenausdehnung von etwa 10 % entspricht [61]. Im Allgemeinen ist zwischen natürlichem und synthetischem (engl. *artificial*) Graphit zu unterscheiden, wobei (rein) synthetischer Graphit aufgrund der höheren Herstellungskosten eher in Spezialanwendungen zum Einsatz kommt [54,55].

Neben graphitischem ist **amorpher Kohlenstoff** ein weiteres mögliches Anodenmaterial. Nicht-graphitischer Kohlenstoff besteht aus kleineren hexagonalen Netzwerken mit ungeordneter Struktur. Zwischen den kristallinen Bereichen liegen amorphe Vernetzungen vor. Amorpher Kohlenstoff kann reversibel bis zu 0,6 Lithiumatome pro C_6 -Ring einlagern. Das Potential gegen Lithium ist stark abhängig vom Beladungszustand und liegt zwischen 700 und 50 mV (vs. Li/Li^+); ein klassisches Spannungsplateau während der Lithierung liegt nicht vor [55]. Innerhalb dieser Gruppe bzw. quasi als Übergang zu Graphit kann zwischen sogenannten graphitisierbarem (engl. **Soft Carbons**) und nicht-graphitisierbarem (engl. **Hard Carbons**) Kohlenstoff unterschieden werden [55,61]. Folgende Abbildung 7 zeigt eine schematische Darstellung der Lithierung dieser beiden Kohlenstoffarten im Vergleich zu Graphit sowie deren typische Spannungsverläufe während des ersten Lithierungs- und Delithierungsvorgangs. Sowohl nicht- als auch graphitisierbarer Kohlenstoff weisen in der Nahordnung kristalline graphitische Strukturen auf, wobei sich im Gegensatz zu Graphit jedoch keine Fernordnung ausbildet. Die einzelnen Kohlenstofflagen besitzen außerdem meist etwas größere Gitterabstände, sind also weniger dicht gepackt, da das Gitter vermehrt Fehlstellen oder Hohlräume enthält [55]. *Hard* und *Soft Carbons* unterscheiden sich lediglich in der Raumorientierung der Graphitdomänen.

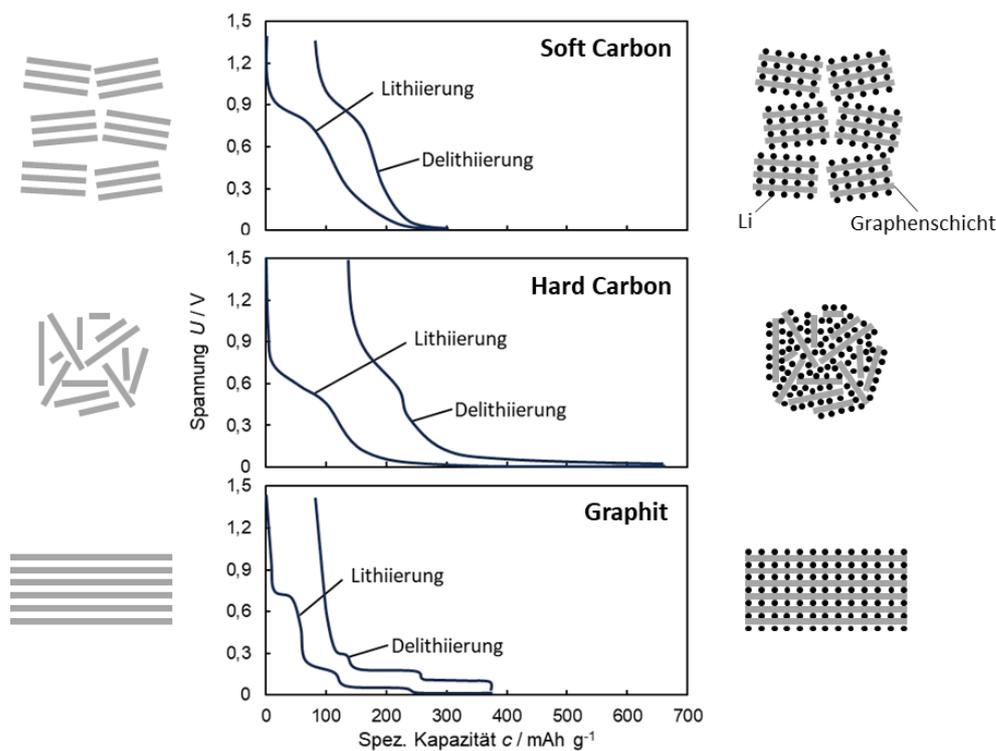


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Lithiumspeichermechanismen und der resultierenden Spannungsverläufe (vs. Li/Li^+) für Soft Carbons, Hard Carbons und Graphit; eigene Darstellung nach [69,70].

Durch Wärmebehandlung in inerte Atmosphäre bei Temperaturen über 2000 °C können *Soft Carbons* in Graphit umgewandelt werden, *Hard Carbons* jedoch nicht, woher die deutsche Namensgebung der beiden Materialien stammt [61]. In der Regel werden die Materialien aber bei niedrigeren Temperaturen prozessiert, sodass die Basalebene weiterhin mit einem gewissen Grad an turbostratischer Unordnung vorliegen. Die kleinen Kristallitgrößen in Verbindung mit den vorhandenen Fehlstellen können die Gitterabstände vereinzelt auch verkleinern, sodass die Interkalation von Lithium erschwert wird [61]. Die weniger geordnete Struktur ermöglicht dafür, dass an mehreren Stellen Lithiumionen eingelagert werden bzw. eindiffundieren können, was zur Folge hat, dass kein Lade-/ Entladeplateau auftritt. Bei Wärmebehandlungen unterhalb von 1000 °C enthalten die amorphen Kohlenstoffe noch signifikante Mengen an Wasserstoff, was dazu führen kann, dass höhere Lithiumspeicherkapazitäten erreicht werden als bei Graphit. Gleichzeitig steigt aber auch die Spannungshysterese; das Potential der Lithium-Deinterkalation ist also deutlich größer als bei der Interkalation. Die Hysterese resultiert aus der Ausbildung von Lithium-Wasserstoff-Bindungen am Rand der hexagonalen Kohlenstoffstruktur, sodass der Kohlenstoff von einem sp^2 -Orbital in ein sp^3 -Hybridorbital wechselt. Dies erfordert eine große Menge an Aktivierungsenergie [61]. Die durch Wasserstoffterminierung bedingte Kapazität ist jedoch deutlich weniger reversibel, was im Laufe der Zyklisierung zu einer allmählichen Kapazitätsabnahme und zu einer weniger ausgeprägten Hysterese führt [61].

In der Regel haben *Soft Carbons* mit weniger als 300 mAh g^{-1} [71] zwar eine geringere Kapazität als Graphit, trotzdem werden sie als Anodenmaterial in der Elektromobilität in Betracht gezogen, was an deren verbesserter Schnelladefähigkeit liegt. Durch die höhere spezifische Oberfläche der *Soft Carbons* steigt auch die beteiligte Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche, wodurch die Leistungsfähigkeit bei hohen Stromraten verbessert wird. Außerdem ist es durch die steilen Spannungsverläufe einfacher, die galvanische Lithiummetallabscheidung (engl. *lithium plating*) zu vermeiden (siehe Abbildung 7). Für eine Kommerzialisierung muss aber die irreversible Kapazität in Folge der hohen spezifischen Oberfläche und der Gitterfehlstellen reduziert werden [61].

Durch die Raumorientierung von *Hard Carbons* können mit bis zu 700 mAh g^{-1} [61] sogar weit höhere Kapazitäten im Vergleich zu Graphit erreicht werden. Die hohe reversible Kapazität lässt sich durch die Anlagerung von Lithium an beiden Seiten der Kohlenstoffschichten und der Bildung von Lithiumclustern in den Mikroporen erklären. Bei Wärmebehandlungen über 1000 °C nimmt die Kapazität jedoch ab, da die Poren verkleinert werden und so weniger Platz für die Lithiumadsorption vorhanden ist [61]. Eine weitere Eigenschaft von *Hard Carbons* ist ihre geringe makroskopische Volumenausdehnung, welche die Zyklenstabilität der Materials erhöht [55,61].

Silizium

Derzeit ist Kohlenstoff in Form von Graphit zwar noch immer etablierter Stand der Technik für die negative Elektrode in Lithium-Ionen-Batterien (LiB). In den letzten Jahren sind jedoch Anoden, die geringe Mengen an Silizium enthalten, zunehmend in den Fokus des Interesses gerückt. Dies liegt vor allem an der hohen theoretischen spezifischen Kapazität von 3579 mAh g^{-1} ($Li_{15}Si_4$) [72]. Die Erhöhung der Energiedichte ist wichtig für die Anwendungen als mobiler Energiespeicher, und zwar nicht nur in tragbaren Geräten, sondern vor allem für die Elektromobilität und hier für hohe Reichweiten. Obwohl es als *next-generation* Anodenmaterial in der Forschung bereits seit mehreren Jahren große Aufmerksamkeit erfährt, ist Silizium in kommerziellen Batterien noch die Ausnahme. Dies liegt vor allem an der großen Volumenausdehnung während der Lithiierung, die zwangsläufig mit der hohen Lithium-Speicherkapazität einhergeht und zur

Pulverisierung oder Delaminierung der Anode sowie zu einer instabil ausgebildeten Elektroden-Elektrolyt-Grenzphase führt [73], wie in Abbildung 8 zusammenfassend veranschaulicht.

Zur Pulverisierung sei erwähnt, dass *Liu et al.* einen kritischen Partikeldurchmesser von 150 nm bestimmen konnten, unterhalb dessen keine Rissbildung oder gar eine Pulverisierung der Aktivkomponenten stattfindet [74]. Die übrigen zwei Degradationsmechanismen treten aber auch oder vor allem bei Einsatz von Si-Nanopartikeln auf. Die Kombination der genannten Si-spezifischen Degradationsmechanismen führt zu einer verringerten Zelleistung, insbesondere in Bezug auf die Zyklenstabilität, was die Verwendung von reinem Silizium als Anodenmaterial wenig attraktiv macht. Daher haben sich in den letzten Jahren viele Forschungsgruppen entweder mit Silizium-Kohlenstoff-Kompositen oder Graphit-Silizium-Mischungen beschäftigt, um diese Nachteile abzumildern. Zu beachten ist hierbei, dass mit steigendem Siliziumgehalt auch das Anodenpotential zunimmt. Dies führt also zu einem Absinken des Zellpotentials, da das mittlere Delithierungspotential von Silizium mit 450 mV deutlich höher ist als das von Graphit 125 mV. Die vollständige (De-) Lithiierung von Si findet aber – wie bei Graphit – nicht bei exakt einem Potential statt, sondern ist abhängig vom Lithiierungsgrad sowie der Kristallstruktur bzw. der kristallinen Fernordnung. Abbildung 9 veranschaulicht die unterschiedlichen Lithierungs- und Delithierungspotentiale über die Darstellung der differentiellen Kapazitätsänderung über die Spannung.

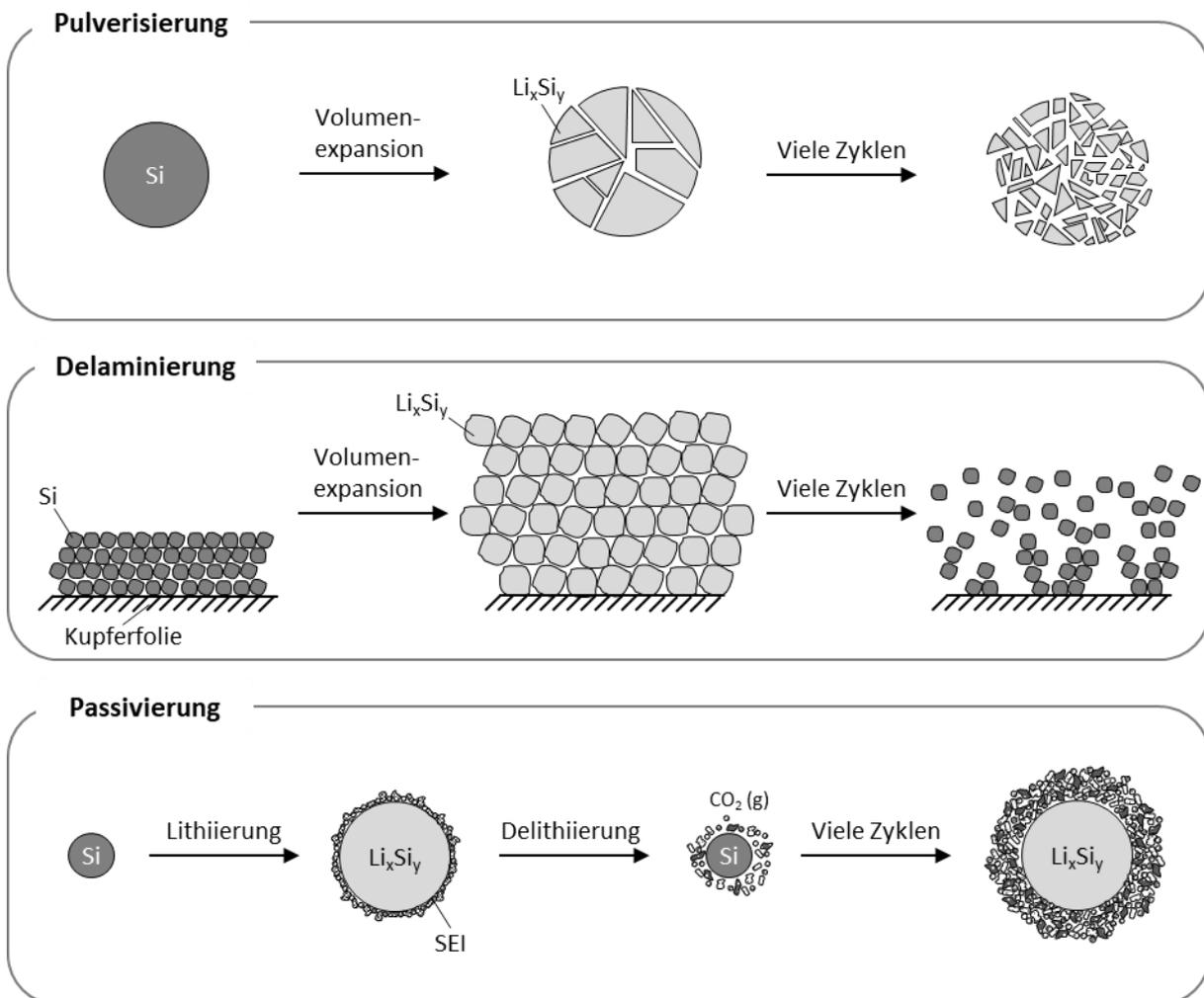


Abbildung 8: Schematische Darstellung der drei Degradationsmechanismen von Silizium-haltigen Anodenmaterialien: Pulverisierung, Delaminierung und Passivierung; eigene Darstellung nach [73].

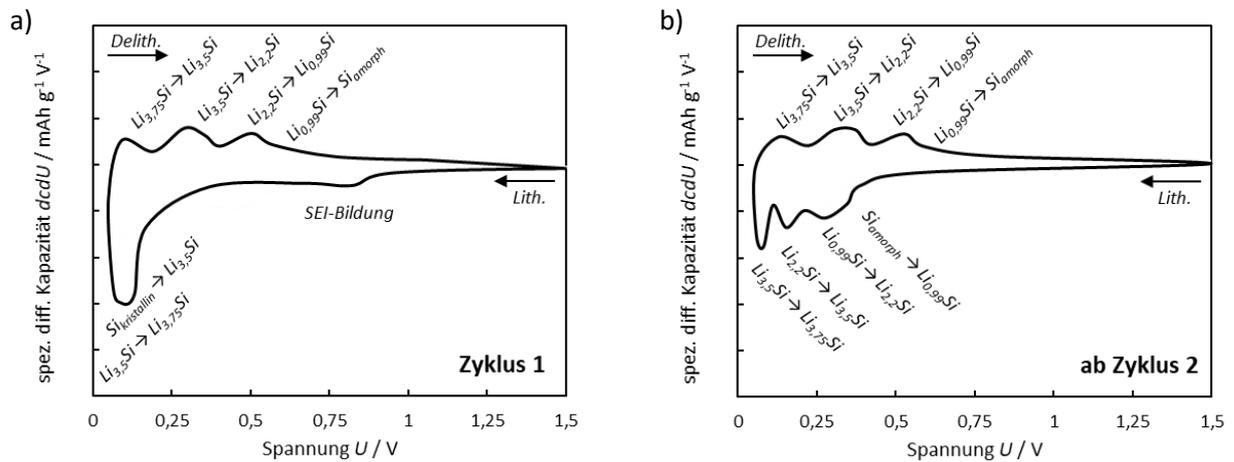
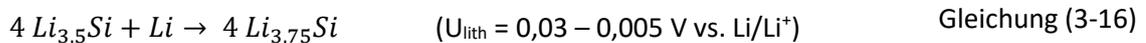
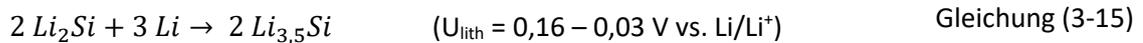
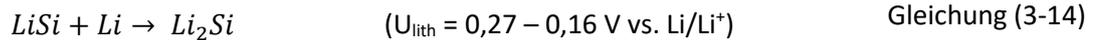
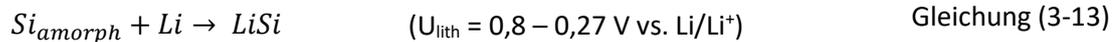
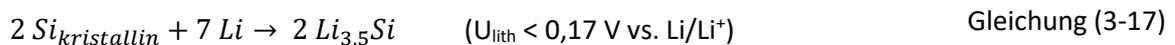


Abbildung 9: Typische Lithierungs- und Delithierungspotentiale (vs. Li/Li^+) von Siliziumelektroden im a) ersten und b) zweiten Zyklus; eigene Messung mit Peakzuordnung nach [75,76].

Grundsätzlich kann man für Silizium zwischen vier Teilreaktionen unterscheiden, die bei verschiedenen Lithierungspotentialen ablaufen [75]:



Während der ersten Lithierung von kristallinem Silizium mit hoher Fernordnung treten aufgrund kinetischer Hemmungen starke Polarisierungseffekte auf, die dazu führen, dass das Lithierungspotential hier unter 170 mV liegt [77,78]. Bei dieser Lithierungsreaktion werden die Zwischenstufen LiSi und Li_2Si übersprungen und direkt $\text{Li}_{3,5}\text{Si}$ gebildet [76].



Während der Delithierung von ursprünglich kristallinem Si kann die hohe Fernordnung nicht wiederhergestellt werden, sodass ab dem zweiten Zyklus ausschließlich obige Lithierungspotentiale von amorphem Silizium (Gleichung (3-13) bis Gleichung (3-16)) beobachtet werden [75,76]. Somit ist spätestens ab der zweiten Lithierung die (De-) Lithierungskapazität im Vergleich zu Graphit signifikant erhöht, sodass ein praktikabler Si-Gehalt in Kompositen auf etwa 40 Gew.-% begrenzt ist. Eine weitere Erhöhung hat nur noch einen geringen Einfluss auf die praktische Energiedichte einer Vollzelle mit den derzeit gängigen Übergangsmetallen als positive Gegenelektrode [79]. Bei der Diskussion der Ergebnisse in dieser Arbeit werden die vier Teilreaktionen der Einfachheit halber häufig auf zwei Teilreaktionen ($\text{Si} \rightarrow \text{Li}_{2,0}\text{Si}$ und $\text{Li}_{2,0} \rightarrow \text{Li}_{3,5}\text{Si}$) reduziert.

Eine Graphit/Silizium-Mischung kann die negativen Eigenschaften von Silizium nur abmildern, während Si-C-Komposite diese zumindest theoretisch vermeiden können. In der Literatur sind mehrere Verfahren zur

Synthese solcher Kompositmaterialien beschrieben. Zu nennen sind hier insbesondere die (chemische) Gasphasenabscheidung, die Sprühtrocknung und der Kugelmahlprozess [80]. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die synthetisierten Si-Strukturen für die Massenproduktion einfach, kostengünstig und leicht herzustellen sind [80]. Im Rahmen dieser Arbeit wird sowohl der Kugelmahl- als auch ein weiterentwickelter Sprühtrocknungsprozess verwendet, sodass im Folgenden der Fokus auf diese beiden Verfahren gelegt wird.

Die Herstellung von Si/C-Kompositen über **Kugelmahlen** stellt ein sehr einfaches und damit kostengünstiges Verfahren dar, was es zur bevorzugten Technologie für die Kommerzialisierung im großen Maßstab macht [80]. Darüber hinaus kann das mechanische Mahlen nicht nur die Adhäsionskraft zwischen Kohlenstoff und Silizium, sondern auch die Leitfähigkeit verbessern, indem ein umfassendes elektrisches Netzwerk ausgebildet wird [80]. Nichtsdestotrotz können einige der Si-spezifischen Herausforderungen mit einer rein mechanischen Mahlmethode für die kommerzielle Anwendungen nicht zufriedenstellend adressiert werden. Zu nennen sind hier beispielsweise strukturelle Schäden an Silizium und Kohlenstoff durch den energieeintragenden Mahlprozess verbunden mit einer signifikanten Vergrößerung der Oberfläche, die zu einer großen irreversiblen Kapazität führt, sowie zu einem hohen Anteil an freien Siliziumoberflächen, wodurch ein kontinuierliches *SEI*-Wachstum nicht verhindert werden kann.

Ein vielversprechender Ansatz, mit dem dies (zumindest theoretisch) unterbunden werden kann, besteht darin, Siliziumnanopartikel durch **Sprühtrocknung** in eine Graphen-ähnliche Matrix einzubetten [48,49]. Die Verwendung von nanoskaligem Silizium, eingebettet in eine Kohlenstoffmatrix, kann die mögliche Pulverisierung sowie die Delamination deutlich reduzieren. Darüber hinaus wird die Silizium-Elektrolyt-Grenzfläche durch die Umhüllung mit (wenigen) Graphenlagen reduziert, wodurch das kontinuierliche *SEI*-Wachstum verringert werden soll. Ein geeignetes Ausgangsmaterial für die Herstellung einer solchen Matrix ist Graphitoxid (GO, siehe Kapitel 3.1) [48,81]. Bei allen bisher beschriebenen Verfahren ist allerdings ein zusätzlicher zeit- und energieaufwändiger Kalzinierungsschritt erforderlich, um die graphenartige "reduzierte Graphenoxid"-Struktur (rGO) zu erhalten. *Lee und Moon* [48] stellten 2017 erstmalig Si/rGO-Komposite als Anodenmaterial für LIB vor, die über die Sprühtrocknungsrouten hergestellt wurden. Im Anschluss an die Herstellung der μm -skaligen Komposite folgte ein Kalzinierungsschritt bei 700 °C in Argon-Atmosphäre, um die GO-Matrix zu reduzieren. Die verwendeten Siliziumpartikel haben einen mittleren Partikeldurchmesser von etwa 100 nm. Es konnte gezeigt werden, dass die Zyklenstabilität der Komposite, die über diese Prozessroute hergestellt werden, im Vergleich zu Si-rGO-Mischungen signifikant erhöht wird [48]. Neben dem Verfahren der Sprühtrocknung sind in der Literatur zahlreiche weitere Methoden beschrieben, mit denen Si-Nanopartikel in eine GO-Matrix eingebracht werden können. Im ersten Schritt werden die Partikel dabei meist mittels Ultraschallbehandlung in einem flüssigen und oftmals wässrigen Medium dispergiert. Die Kompositbildung und -abscheidung kann dann abgesehen von der Sprühtrocknung auch über Zentrifugieren [51], Eindüsen in ein organisches Medium [50] oder Gefriertrocknung [52] erfolgen. Allen Herstellungsrouten ist aber gemein, dass die GO-Matrix in einem nachfolgenden weiteren Prozessschritt für mehrere Stunden bei 600 bzw. 700 °C in Argon- oder Argon-Wasserstoff-Atmosphäre reduziert werden muss [48,50–52].

Von entscheidender Bedeutung für die Zyklenstabilität ist neben der Einbettung der Si-Partikel in eine geeignete Matrix, die Zusammensetzung des verwendeten Elektrolyten und damit der sich bildenden Elektroden-Elektrolyt-Grenzphase.

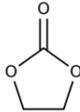
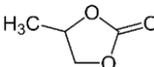
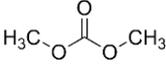
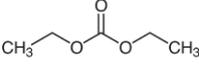
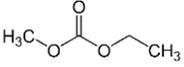
3.4.2 Elektrolyt und Elektroden-Elektrolyt-Grenzphase (SEI)

Der Elektrolyt in Lithium-Ionen-Batterien besteht üblicherweise aus einem Lithium-haltigen Salz, gelöst in einer Mischung aus wasserfreien (< 10 ppm [55]) organischen Lösemitteln. Im Vergleich zu wässrigen besitzen organische Elektrolyte in der Regel eine deutlich verringerte Ionenleitfähigkeit, was den Innenwiderstand erhöht und damit die Schnellladefähigkeit erschwert [55]. Grundbedingung für den Einsatz in LIB ist aber ein möglich breites Stabilitätsfenster im Spannungsbereich von 0 bis 5 V vs. Li/Li⁺, was nur wenige organische und kein wässriges Lösemittel erfüllen. Beispiele häufig genutzter Elektrolytlösemittel sind Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC), Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC) und Ethylmethylcarbonat (EMC). Sie unterscheiden sich teilweise stark in ihren Eigenschaften, wie Schmelzpunkt oder Ionenleitfähigkeit, wobei keine Reinsubstanz sämtliche Anforderungen erfüllen kann (siehe Tabelle 4). Erst die Mischung verschiedener Lösemittel ermöglicht die Optimierung der Viskosität sowie des Temperaturverhaltens in Abhängigkeit der vorgesehenen Anwendung [55].

Eine weitere Komponente des Elektrolyten ist das lithiumhaltige Leitsalz. In kommerziellen Anwendungen wird derzeit hauptsächlich Lithiumhexafluorophosphat (LiPF₆) verwendet. Die optimale Ionenleitfähigkeit liegt üblicherweise im Konzentrationsbereich von 1 bis 1,2 mol l⁻¹; abhängig von Temperatur und Lösemittelzusammensetzung liegt die ionische Leitfähigkeit zwischen 5 und 20 mS cm⁻¹ [55]. Neben LiPF₆ gibt es weitere mögliche Leitsalze, wie Lithiumperchlorat (LiClO₄), Lithiumhexafluoroarsenat (LiAsF₆) und Lithiumtetrafluoroborat (LiBF₄). Diese werden aber aufgrund vorhandener Nachteile weniger häufig eingesetzt. So zersetzt sich LiClO₄ bei hohen Spannungen, LiAsF₆ ist aufgrund der hohen Toxizität aufwändig in der Handhabung und LiBF₄ besitzt eine deutlich geringere Ionenleitfähigkeit [55]. Teilweise kommen Salzkombinationen beziehungsweise Additive zum Einsatz; zu nennen wären hier unter anderem Lithiumbisoxalatoborat (LiBOB) oder Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)amid (LTFSi) [55].

Ferner können dem Elektrolyten Additive in fester oder flüssiger Form hinzugefügt werden, um die Eigenschaften der entstehenden Passivierungsschichten beziehungsweise der Elektroden-Elektrolyt-Grenzphase zu beeinflussen. Verbreitet sind beispielsweise Vinylidencarbonat (VC) und Propylensulfit (PS) [55].

Tabelle 4: Eingesetzte Lösemittel in Flüssigelektrolyten für Lithium-Ionen-Batterien nach [55,82].

Lösemittel	Ethylen-carbonat	Propylen-carbonat	Dimethyl-carbonat	Diethyl-carbonat	Ethylmethyl-carbonat
Abkürzung	EC	PC	DMC	DEC	EMC
Strukturformel					
Summenformel	(CH ₂ O) ₂ CO	CH ₃ C ₂ H ₃ O ₂ CO	OC(OCH ₃) ₂	OC(OCH ₂ CH ₃) ₂	OC(OCH ₃)(OCCH ₃)
Schmelzpunkt	36 °C	-49 °C	3 °C	-43 °C	-14 °C
Flammpunkt	150 °C	135 °C	18 °C	33 °C	25 °C
Dichte / g cm ⁻³	1,32	1,21	1,07	0,98	1,00
Dielektrizitätskonstante (25 °C)	89,8	64,9	3,1	2,8	3,0
Dyn. Viskosität / mPa s (25 °C)	1,9	2,5	0,6	0,8	0,6

Die **Elektroden-Elektrolyt-Grenzphase** wird an der Anode während der ersten Ladezyklen gebildet. Dabei handelt es sich um eine elektrisch isolierende Passivierungsschicht auf der Oberfläche, die eine weitere Zersetzung des Elektrolyten verhindert und somit eine lange Lebensdauer erst ermöglicht [83]. Der Standardelektrolyt in Lithium-Ionen-Batterien mit Graphitanoden enthält üblicherweise Ethylencarbonat als (eines der) Lösemittel [83]. Die Reduktionsprodukte von EC sind die Hauptbestandteile der Elektroden-Elektrolyt-Grenzphase [83,84]. Daneben spielt auch das verwendete Leitsalz (meist LiPF_6) eine Rolle für die Bildung der Passivierungsschicht und deren Zusammensetzung. Untersuchungen von Si-Anoden mit EC-haltigen Elektrolyten haben gezeigt, dass die anfängliche *SEI* hauptsächlich aus Lithiummethyldicarbonat (LEDC) und Lithiumfluorid, also den Reduktionsprodukten von EC und LiPF_6 , zusammengesetzt ist (siehe Abbildung 10) [83,84].

In Abbildung 11 sind die *SEI*-Bildung, -Zusammensetzung sowie das -Wachstum an der Oberfläche von Siliziumanoden in EC-haltigen Elektrolyten schematisch dargestellt. Damit unterscheidet sich die *Solid Electrolyte Interphase* Silizium-haltiger Anoden nicht wesentlich von der von Graphit [85]. Allerdings besteht die Oberfläche der Siliziumelektrode meist aus SiO_x , das in Lithiumsilikat umgewandelt wird, wodurch die *SEI* auf Silizium etwas komplexer zusammengesetzt ist. Außerdem verändert sich die Zusammensetzung der Passivierungsschicht bei Verwendung von Silizium im Laufe der Zyklierung, wobei Zersetzungsprodukte teilweise in die Si-Partikelstrukturen integriert werden können [86]. Die Entwicklung der *SEI* auf Siliziumanoden während des Zyklierens kann mittels Hartröntgen-Photoelektronenspektroskopie (HAXPES) untersucht werden, wodurch eine Analyse des Tiefenprofils der *SEI*-Schichten möglich wird [87]. Dabei konnte gezeigt werden, dass bei EC-haltigen Elektrolyten zwischen einer inneren und einer äußeren *SEI* unterschieden werden kann, wobei die äußere weiterhin hauptsächlich aus LEDC und LiF zusammengesetzt ist, während die innere aus Li_2CO_3 , LiF und Li_xSiO_y besteht [83,84,87]. Es kann also eine signifikante Änderung der (inneren) *SEI* festgestellt werden, die auf die Instabilität der *SEI*-Komponenten zurückgeführt wird. Die anfängliche Reduktionsreaktion von EC in LiPF_6 -haltigen Elektrolyten ähnelt zwar sehr der beschriebenen Reduktionsreaktion bei Graphitanoden und wird von LEDC dominiert. Im Zuge der Zyklierung zersetzt sich LEDC aber, wobei Li_2CO_3 und andere Spezies entstehen. Diese Reaktionen laufen zwar bei der *SEI* auf Graphitanoden ähnlich ab, allerdings auf den Siliziumanoden deutlich schneller [84,85]. Bei der Zersetzung, bei der Li_2CO_3 sowie gasförmige und im Elektrolyten lösliche Produkte erzeugt werden [83,84], wird die Oberfläche der Si-Partikel dem Elektrolyten (erneut) ausgesetzt, was zu einer weiteren Elektrolytreduktion führt. Dies führt zur Bildung einer schichtförmig aufgebauten (Passivierungs-) Schicht auf den Siliziumpartikeln. In der Nähe der Siliziumoberfläche wird eine hohe Konzentration von Lithiumsilikat und Siliziumdioxid gemessen, gefolgt von einer Zwischenschicht, die reich an Li_2CO_3 und LiF ist, und einer äußeren Oberflächenschicht, die überwiegend aus LEDC besteht [84]. Es ist noch nicht vollständig geklärt, warum die Zersetzung von LEDC beim Zyklieren von Siliziumelektroden verstärkt wird.

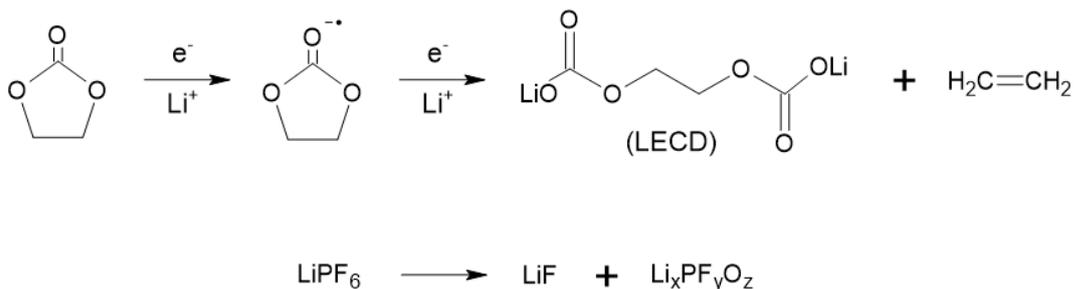


Abbildung 10: Elektrolytzersetzung von Ethylencarbonat-haltigen (EC) Elektrolyten während der *SEI*-Bildung (mit LiPF_6 als Leitsalz); eigene Darstellung nach [83].

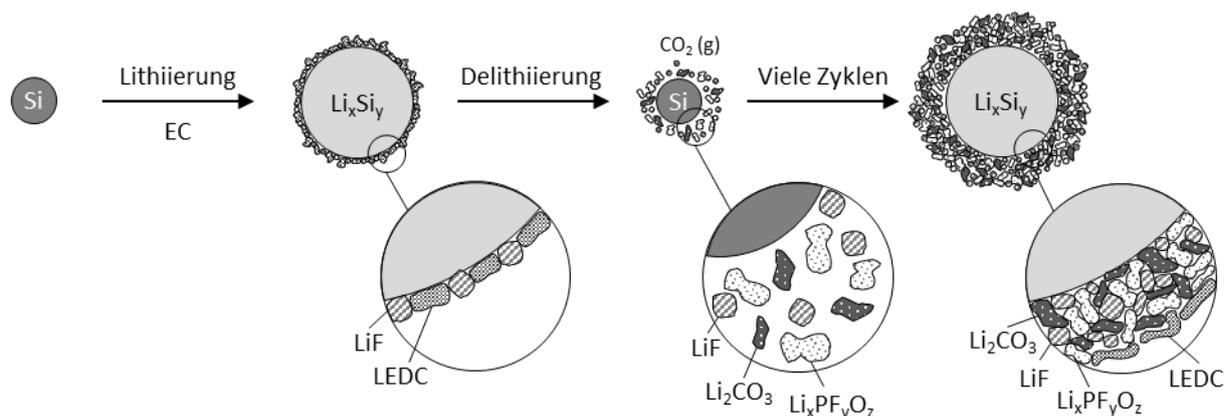


Abbildung 11: Schematische Darstellung der SEI-Bildung, -Zusammensetzung und des -Wachstums bei Siliziumanoden in Ethylencarbonat-haltigen Elektrolyten (mit LiPF_6 als Leitsalz); eigene Darstellung nach [84].

Es wird vermutet, dass dies entweder auf eine mechanische Beschädigung [88] aufgrund der großen Volumenänderungen der Siliziumpartikel oder auf eine katalysierte Zersetzung [84] durch die Siliziumoxid- bzw. Lithiumsilikatoberfläche zurückzuführen ist. Bei der volumetrischen Expansion und Kontraktion der Siliziumpartikel im Zuge des (De-) Lithiierungsprozesses, bricht die starre SEI auf und vergrößert so auch die (freie) Oberfläche der LEDC-Partikel, was die Wechselwirkung mit dem Elektrolyten erhöht. Der intensivere Kontakt mit dem Elektrolyten erhöht die Reaktivität der sauren Zersetzungsprodukte von LiPF_6 (PF_5 , POF_3 und HF) mit LEDC, was zu einer schnelleren Umwandlung von LEDC und LiPF_6 in LiF , CO_2 , Fluorophosphate, Lithiumalkoxide und Polyether führt [84,89]. Alternativ kann Silizium(di)oxid bzw. Lithiumsilikat (thermische) Zersetzungsreaktionen von LEDC katalysieren, die zur Bildung von Li_2CO_3 , Li_2O , CO_2 , Ethylen und Lithiumcarboxylaten führen [84,90]. Eine Kombination dieser beiden Effekte könnte die erhöhte Zersetzungsrate von LEDC auf Silizium erklären. Die Zersetzungsreaktionen der Anfangskomponenten führen zu einer zunehmenden Komplexität der SEI, wobei die Zusammensetzung unter anderem abhängig von Elektrolytzusammensetzung und -menge ist [84]. Ein kritischer Aspekt dieser Zersetzungsreaktionen ist, dass viele der entstehenden Komponenten entweder im Elektrolyten löslich oder gasförmig sind, was zur Erhöhung der Porosität der SEI führt. In Folge kann mehr Elektrolyt mit der Oberfläche interagieren, was zu einer weiteren Elektrolytreduktion und einer dickeren Passivierungsschicht führt. Diese Modellvorstellung stimmt auch mit den relevanten Veröffentlichungen zur Struktur der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche überein, wonach die innere Schicht eher anorganisch und die äußere eher organisch ist [84].

Die Stabilität der Elektroden-Elektrolyt-Grenzphase spielt also eine entscheidende Rolle für die Leistungsfähigkeit von Silizium-haltigen Anodenmaterialien. Die Instabilität der SEI bei längerer Zyklierung oder Alterung ist ein, wenn nicht der Hauptgrund für die hohe beobachtete Degradation [84,88]. Die kontinuierliche Zersetzung bzw. Umbildung der Oberfläche führt letztlich zur Bildung einer isolierenden Schicht auf den Siliziumpartikeln, welche die elektrische Leitfähigkeit der Elektrode signifikant herabsetzt. Infolgedessen können Lithium-Ionen irreversibel in der Siliziummatrix eingeschlossen werden, woraus ein starker Kapazitätsabfall resultiert [84,88].

Auch die Alterung im Zuge der Lagerung bei erhöhten Temperaturen ist ein kritisches Problem für Anoden auf Siliziumbasis. Aufgrund der starken Zersetzung, die durch die saure und thermische Reaktion verursacht wird, wächst die Passivierungsschicht stark an, was eine starke Polarisierung der Zelle und damit einen Ausfall zur Folge haben kann [84,90].

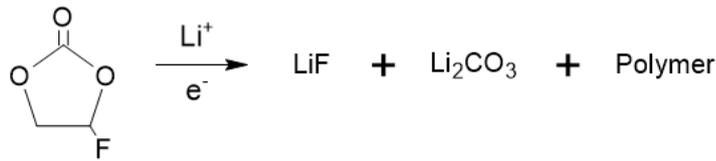


Abbildung 12: Elektrolytzerersetzung von Fluorethylencarbonat-haltigen (FEC) Elektrolyten während der SEI-Bildung; eigene Darstellung nach [84].

Eine Möglichkeit die Zusammensetzung der Elektroden-Elektrolyt-Grenzphase zu beeinflussen sind Elektrolytadditive. Deren Entwicklung ist damit entscheidend für die Stabilität von Siliziumanoden für zukünftige kommerzielle Anwendungen [84]. **Fluorethylencarbonat** (FEC) stellt einen der bekanntesten und vielversprechendsten Elektrolytzusätze dar [83]. Forschungsarbeiten hierzu lieferten wichtige Erkenntnisse über die Veränderungen in der Zusammensetzung von Passivierungsschichten, die von LiF und polymeren Spezies dominiert wird. Es konnte gezeigt werden, dass die aus einem FEC-Elektrolyten stammende SEI nicht nur dünner ist [83], sondern auch andere Elektrolyt-Zersetzungsprodukte aufweist als die für den EC-Elektrolyten beobachteten. Bei Verwendung von FEC besteht diese hauptsächlich aus Li₂CO₃, LiF und Polycarbonat [84,86].

Wie bei EC-haltigen Elektrolyten wird also auch Lithiumfluorid auf der Oberfläche gebildet, allerdings in höherer Konzentration und in nanostrukturierter Form. Es ist noch nicht geklärt, wie die LiF-Nanopartikel zur Verbesserung der Zyklierbarkeit der Si-Anoden beitragen. Bei Lithiummetallanoden konnten aber ähnliche Strukturen beobachtet werden, die zu einer Verbesserung der Kapazitätserhaltung führen [84]. HAXPES-Untersuchungen zeigen, dass bei Verwendung von FEC-Elektrolyten auch nach längerer Zyklierung immer noch eine innere Schicht aus Lithiumsilikat und Siliziumdioxid zu beobachten ist, während sich die Zusammensetzung der äußeren Schicht der SEI (LiF, Li₂CO₃ und Polycarbonate) nicht wesentlich ändert [84,85]. Dies deutet eindeutig darauf hin, dass die bei der Reduktion von FEC entstehenden SEI-Komponenten stabiler sind, sich also weniger stark zersetzen, was das Wachstum der SEI beschleunigen würde. Es ist noch nicht geklärt, welche der Komponenten für die verbesserte Stabilität am wichtigsten sind, aber Li₂CO₃ ist grundsätzlich stabiler als LEC [84]. Damit kommt es zwar zu einer ähnlichen mechanischen Zersetzung, aber die geringere Reaktivität verlangsamt die Geschwindigkeit der zunehmenden SEI-Bildung. Die vorhandenen Polycarbonate führen vermutlich zu einer Erhöhung der Elastizität der SEI, was die mechanische Festigkeit während der Volumenänderung erhöht [84]. Alles in allem zeigen Silizium-haltige Anoden bei Verwendung von FEC signifikant erhöhte Zyklenstabilitäten und die Si-Partikel bleiben deutlich stärker von den SEI-Bestandteilen getrennt [86].

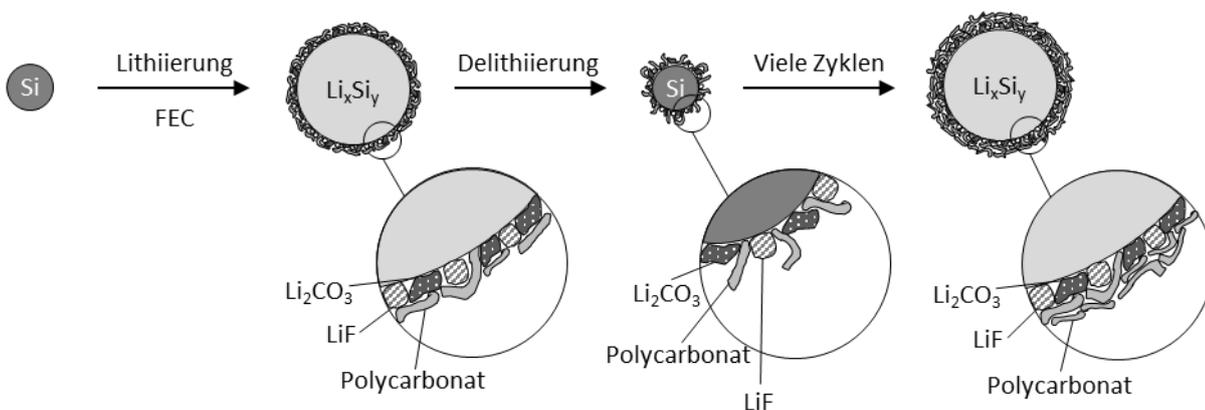


Abbildung 13: Schematische Darstellung der SEI-Bildung, -Zusammensetzung und des -Wachstums bei Siliziumanoden in Fluorethylencarbonat-haltigen Elektrolyten (mit LiPF₆ als Leitsalz); eigene Darstellung nach [84].

Neben der Modifikation des Elektrolytlösemittels, können dem Elektrolyten auch andere Additive zugesetzt werden, mit dem Ziel die Struktur der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche zu verändern. Ein Beispiel hierfür ist **Lithiumnitrat** [91]. *Ryneron et al.* konnten zeigen, dass die Zugabe von gelöstem LiNO_3 durch Variation des Elektrolytlösemittels sowohl für Silizium- als auch für Silizium-Graphit Anoden verbesserte Zyklenstabilitäten zur Folge hat als die Zugabe von FEC [92]. Simulationen ergeben, dass LiNO_3 während der *SEI*-Bildung vorwiegend zersetzt wird und somit unter Zugabe von LiNO_3 eine zweiphasige Anorganik-reiche *SEI* gebildet wird [91]. Die Stickstoff-haltigen Reduktionsprodukte Li_3N und LiN_xO_y sind dabei fein an der Oberfläche verteilt und bilden eine elektrisch passivierende und dabei gut Li^+ -leitfähige Schicht [91,93]. Die initiale Ablagerung dieser Produkte führt im Allgemeinen dazu, dass die *SEI* insgesamt einen stärkeren anorganischen Charakter aufweist, insofern als auch deutlich mehr **Lithiumfluorid** eingebettet ist [93,94]. Der größte Nachteil der LiNO_3 -Zugabe ist die Erhöhung der Porosität, was unter anderem die mechanische Stabilität verringert [91]. Ferner weist Lithiumnitrat nur eine sehr geringe Löslichkeit in den gängigen Karbonat-basierten Elektrolytlösemitteln auf [93,95]. Das Zerfallsprodukt Lithiumfluorid führt also zu einer erhöhten Langzeitstabilität [84]. Zum anderen konnten *Brown et al.* zeigen, dass die Anwesenheit von LiF in der *SEI* die nutzbare Kapazität von Lithiummetall-Elektroden erhöht [96]. Aus diesem Grund soll in dieser Arbeit die direkte Zugabe von Lithiumfluorid-Nanopartikeln als Elektrolyt-Additiv im Vergleich zu LiNO_3 und Phosphorpentoxid (P_2O_5) untersucht werden. **Phosphorpentoxid** soll dabei als „HF-Fänger“ (engl. *HF getter*) fungieren [97]. *Strmcnik et al.* haben gezeigt, dass kommerzielle Elektrolyte Wasserverunreinigungen bis zu 60 ppm aufweisen können, was im Zuge der Formierung unter anderem die Bildung von Flusssäure (HF) zur Folge hat [98]. Die anschließend einsetzende HF-Dissoziation führt neben einer signifikanten Gasbildung (Freisetzung von H_2) zur Elektrolytzersetzung und damit zur Passivierung der Elektroden-Elektrolyt-Grenzflächen [98,99]. Für Lithiummetall-Anoden konnten *Zhang et al.* kürzlich zeigen, dass Zugabe von P_2O_5 als Elektrolyt-Additiv (zu 1M LiPF_6 in EC/DEC) zu einer PO_xF_y -reichen und damit vorteilhaften *SEI* führt [97]. Durch die Neutralisation von HF bzw. die Unterbindung der HF-Entstehung durch vorherige Reaktion mit den vorhandenen Wasserverunreinigungen kann die *Solid Electrolyte Interphase* also stabilisiert werden, was insbesondere für Si-haltige Anodenmaterialien von großer Bedeutung ist. Im speziellen Fall von FEC-haltigen Elektrolyten wird so außerdem die Dehydrofluorierung verhindert [99].

Neben der Elektrolytzusammensetzung nimmt auch die Wahl eines geeigneten Bindersystems einen starken Einfluss auf die Degradation von Silizium-Anoden.

3.4.3 Binder für Silizumanoden

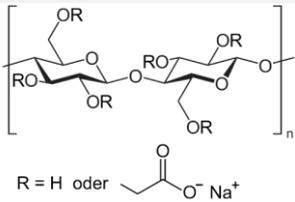
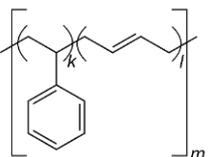
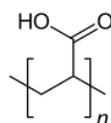
In den letzten Jahren konnten innerhalb der Batterieforschung große Fortschritte bei der Entwicklung von geeigneten Bindersystemen für Silizumanoden gemacht werden. Dies ist notwendig, da das für Graphit meist verwendete Bindersystem auf Basis von Polyvinylidendifluorid (PVdF) nicht geeignet ist, um die starke Volumenausdehnung von Si während der Lithiierung zu kompensieren [100]. Anders als bei den herkömmlichen Elektrodenmaterialien spielen die polymeren Bindemittel in Silizumanoden eine aktive Rolle, um die verschiedenen Degradationsmechanismen abzumildern [100]. Während der anfängliche Schwerpunkt der Forschung darin bestand die Elektrodenmorphologie zu erhalten, konnte mittlerweile gezeigt werden, dass geeignete Binder sogar die Pulverisierung von Si-Mikropartikeln signifikant mindern sowie die *Solid Electrolyte Interphase* stabilisieren und damit die elektrochemische Leistung erheblich verbessern können [100–102]. Die unterschiedlichen Polymerstrukturen auf molekularer Ebene führen zu verschiedenen supramolekularen Wechselwirkungen, die direkten Einfluss auf die elektrochemische

Stabilität von Si-Anoden nehmen [100]. Ferner können mit Hilfe verzweigter Polymere robustere Strukturen gebildet werden als mit linearen, sodass die unerwünschte Bewegung der Si-Partikel unterdrückt wird [100].

Hauptaufgabe des Binders in der Elektrodenbeschichtung ist der Zusammenhalt der Einzelkomponenten, also etwa von Aktivmaterial und Leitadditiv, sowie deren Haftung am Stromkollektor. Der Binder sorgt also durch seine Haftfestigkeit für die mechanische Stabilität der Elektrode und damit für die Zyklenstabilität. Die Haftfestigkeit ist eng mit der chemischen Zusammensetzung bzw. den chemischen Bindungsarten verbunden, die sich nach Reversibilität und Stärke in folgende drei Kategorien unterteilen lassen [100]: 1) schwache supramolekulare Wechselwirkungen, 2) starke supramolekulare Wechselwirkungen (einschließlich koordinativer Bindungen) und 3) kovalente Bindungen. Bei den drei Wechselwirkungsarten kommt es zu unterschiedlichen Reaktionen bei äußerer mechanischer Beanspruchung. Im Gegensatz zu kovalenten Bindungen sind supramolekulare Wechselwirkungen von Natur aus reversibel [100]. Hier kommt es eher zu einer Dissoziation, sodass die Bindungen nach Belastungsende wiederhergestellt werden können. Dies ist die Grundlage für die Realisierung von sogenannten „Selbsteilungseffekten“, wobei die Effizienz in hohem Maß von der Bindungsstärke abhängt [100,103]. Ein Beispiel für eher schwache supramolekulare Wechselwirkungen sind van-der-Waals-Kräfte, die schon bei geringer mechanischer Belastung aufbrechen [100]. Die schwache Bindung ist zwar theoretisch hochreversibel, allerdings ist die treibende Kraft zur Wiederherstellung der Ursprungsstrukturen ebenfalls schwach [103]. Starke supramolekulare Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen hingegen, stellen dissoziierte Bindungen aufgrund der Reversibilität in Verbindung mit der stärkeren Bindungskraft effizienter wieder her [100,103]. Kovalente Bindungen werden nach Aufbruch in der Regel nicht wiederhergestellt [104]. Allerdings kann über kovalente Vernetzung eine stabile Struktur ausgebildet werden, die das Ablösen von Aktivmaterial effizient unterdrückt [100]. Wiederholter Bindungsbruch durch die stetigen Volumenänderung der Si-Teilchen kann aber schließlich zum Versagen der Elektrode führen [100,104]. Zusammenfassend kann man also sagen, dass eine Erhöhung der Bindungsstärke nur bis zu dem Grad von Vorteil ist, solange die „Selbsteilungsfähigkeit“ nicht beeinträchtigt wird. Polymere Binder mit zu schwachen Wechselwirkungen sind nicht fähig, die Integrität der Si-Anode aufrechtzuerhalten, während die kovalenten zu stark sein können, um die gewünschte Selbsteilung zu gewährleisten [100,103]. Im Folgenden sollen die drei in dieser Arbeit verwendeten Bindemittel (Natrium-) Carboxymethylcellulose (CMC), Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) und (Lithium-) Polyacrylsäure (PAA) vorgestellt werden (siehe Tabelle 5).

Carboxymethylcellulose ist ein Musterbeispiel für ein Bindersystem mit starken supramolekularen Wechselwirkungen (Dipol-Dipol und Wasserstoffbrücken) [100]. CMC ist ein lineares Polysaccharid und ein Derivat der Cellulose, bestehend aus β -D-Glucopyranosen mit Carboxymethyl-Substitution [100].

Tabelle 5: Übersicht über die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Bindemittel (Natrium-) Carboxymethylcellulose, Styrol-Butadien-Kautschuk und (Lithium-) Polyacrylsäure.

Binder	(Natrium-) Carboxymethylcellulose	Styrol-Butadien-Kautschuk	(Lithium-) Polyacrylsäure
Abkürzung	NaCMC bzw. CMC	SBR	LiPAA bzw. PAA
Strukturformel	 <p>R = H oder $\text{-CH}_2\text{COO}^- \text{Na}^+$</p>		

Erste Anwendung fand es schon im Jahr 2005 bei Graphitanoden, um die wässrige Verarbeitung der Graphitpartikel zu verbessern [105,106]. Grund hierfür ist die Kombination aus hydrophober Grundstruktur mit geladenen Carboxylatgruppen, wodurch für die hydrophobe Graphitoberfläche eine tensidische Wirkung erreicht werden kann [100,105]. CMC allein ist ein extrem steifes und sprödes Polymer [107]. Frühzeitig konnte festgestellt werden, dass die Zugabe von emulgiertem **Styrol-Butadien-Kautschuk** zu einer homogenen und weniger porösen Mikrostruktur von Si-C-Anoden führt als die Zugabe von reinen CMC- oder SBR-Bindern [100,105]. Die Zugabe des Kautschuks erhöht die Adhäsion, wodurch die Flexibilität der Elektrode verbessert wird [108,109]. Diese hohe Flexibilität kann insbesondere wegen der großen Volumenänderung während der Lithierung bzw. Delithierung von Silizium-Anoden vorteilhaft sein [110].

Anders als bei der tensidischen Wirkung von CMC bei Graphit-Anodenmaterialien, gehen die geladenen Carbonsäuregruppen der Carboxymethylcellulose mit den OH-Oberflächengruppen von Silizium zusätzlich starke Wechselwirkungen ein, die dazu beitragen, die Elektrodenstruktur während der Zyklisierung zu erhalten [84,100,111,112]. Als Folge sind Bindersysteme auf Basis von CMC [106,113] bzw. CMC/SBR-Mischungen [114–116] häufig verwendete wasserbasierte Systeme für (Silizium-) Anoden in Lithium-Ionen-Batterien. Ein weiteres Bindersystem, das auf wässriger Basis funktioniert, ist **Polyacrylsäure**, ein synthetisch hergestelltes organisches und hochmolekulares Polymer der Acrylsäure. PAA, erstmalig 2010 von *Magasinski et al.* als Binder für Si-Anoden beschrieben, besitzt wie CMC Carbonsäuregruppen, die starke H-Brückenbindungen innerhalb der Binderstruktur sowie zur Si-Oberfläche ausbilden können [84,100,117]. Bei Kontakt mit Elektrolytlösemittel kommt es zu Quellungseffekten, wobei sich die mechanischen Eigenschaften des PAA hierbei nicht wesentlich verändern, die Adhäsion also erhalten bleibt [100]. Im Vergleich zu CMC besitzt PAA eine deutlich höhere Konzentration an Carboxygruppen, die mit der Si-Oberfläche kovalente Bindungen eingehen können, was zu einer noch höheren Interaktion und damit zu einer stabileren *SEI*-Bildung an den Silizium-Oberflächen führen kann [100,111,117]. Eine Möglichkeit die Bindungseigenschaften von PAA zu modifizieren bzw. kontrollieren ist die (Teil-) Neutralisation mit LiOH zu **LiPAA (Lithium-Polyacrylsäure)**, wodurch auch die Li⁺-Diffusion verbessert werden kann [111].

Neben den Silizium-Anoden für die klassische Lithium-Ionen-Batterie stellt die Untersuchung von Schwefelhaltigen Kathodenmaterialien für die Lithium-Schwefel-Batterie einen Schwerpunkt dieser Arbeit dar.

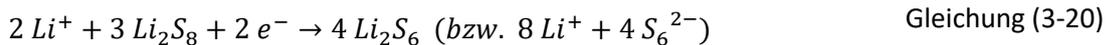
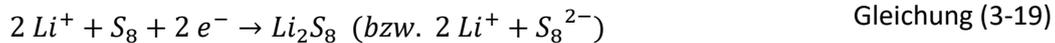
3.5 Die Lithium-Schwefel-Batterie

Der Aufbau einer Lithium-Schwefel-Batterie (LiS-Batterie) unterscheidet sich prinzipiell nicht von dem einer klassischen Lithium-Ionen-Batterie (siehe Kapitel 3.4 bzw. Abbildung 3). Bei der LiS-Batterie wird in der Regel Lithiummetall als Anodenmaterial eingesetzt; man spricht daher auch von einer sogenannten Lithiummetall-Batterie. Als Kathodenmaterial wird hierbei elementarer Schwefel mit einer theoretischen Kapazität von 1675 mAh g⁻¹ (Li₂S) [118] verwendet. Die typische (mittlere) Zellspannung liegt bei etwa 2,15 V [118] und damit etwa 40 Prozent [54] unter der von derzeit kommerziell erwerblichen Lithium-Ionen-Batterien (siehe Abbildung 4). Durch die zehnfache [54] spezifische Kapazität ergibt sich nichtsdestotrotz eine theoretische Energiedichte von über 2500 Wh kg⁻¹ [118], eine der höchsten, die über die Reaktion zweier bei Raumtemperatur fester Reaktanden erreicht werden kann [119,120]. Dabei handelt es sich keineswegs um eine neue Materialkombination für Batterien. Das erste Patent, das unter anderem die Kombination aus Lithium und Schwefel enthält, wurde im Jahr 1958 beantragt und 1962 erteilt [54]. Im Folgenden werden die Grundlagen und das Funktionsprinzip, mögliche Anodenmaterialien, typische Elektrolytkonfigurationen sowie die Herausforderungen für Kathodenmaterialien der LiS-Batterie vorgestellt.

Die theoretisch maximal erreichbare Lithiierung lautet wie folgt [67,118]:



Die Reaktion läuft allerdings in mehreren Teilschritten bei verschiedenen Potentialen und unter Bildung verschiedener Polysulfide (Li_xS_y) ab. Die Besonderheit der LiS-Batterie besteht darin, dass einige der entstehenden Polysulfid-Spezies in den derzeit gängigen organischen Elektrolytmitteln löslich sind und so zwischen Kathode und Anode diffundieren können, was als *Polysulfid-Shuttle* bezeichnet wird. Im schlimmsten Fall werden diese auf der Gegenelektrode, also der Anodenseite, zunehmend lithiiert und abgeschieden. Denn sowohl der vollständig lithiierte (Li_2S) als auch der vollständig delithiierte (S_8) Zustand sind unlöslich. Während der Lade- und Entladekurven unterscheidet man zwischen einem oberen Spannungsplateau bei etwa 2,3 V und einem unteren Spannungsplateau bei etwa 2,1 V vs. Li/Li^+ . Die Reaktionen im oberen Spannungsplateau besitzen im Allgemeinen eine schnellere Kinetik und liefern eine theoretische Maximalkapazität von $418 \text{ mAh g}_\text{S}^{-1}$ [54]. Folgende Teilreaktionen laufen auf der Kathodenseite während der Entladung (Lithiierung des Kathodenmaterials) nacheinander ab [67,121]:



Die entstehenden Polysulfide Li_2S_8 , Li_2S_6 und Li_2S_4 sind sehr gut löslich in den verwendeten organischen Lösemitteln [54,121]. Sie liegen also gelöst als S_8^{2-} , S_6^{2-} und S_4^{2-} vor [121]. Beim unteren Spannungsplateau kann maximal eine Kapazität von $1256 \text{ mAh g}_\text{S}^{-1}$ erreicht werden [67]. Hierbei entsteht zunächst Li_2S_2 (langsame Kinetik, die Konzentration bleibt also gering [67]), das zügig zum Endprodukt Li_2S reduziert wird [121]:



Während der Delithiierung (Ladung) wird Li_2S analog zur Entladereaktion über mehrere intermediäre Polysulfide zu S_8 oxidiert [121]. Die Gesamtreaktion läuft aufgrund des beschriebenen *Shuttle*-Effekts nicht ohne Weiteres so vollständig und reversibel ab wie gewünscht. In folgender Abbildung 14 sollen die typischen Herausforderungen der Lithium-Schwefel-Batterie zusammenfassend dargestellt werden.

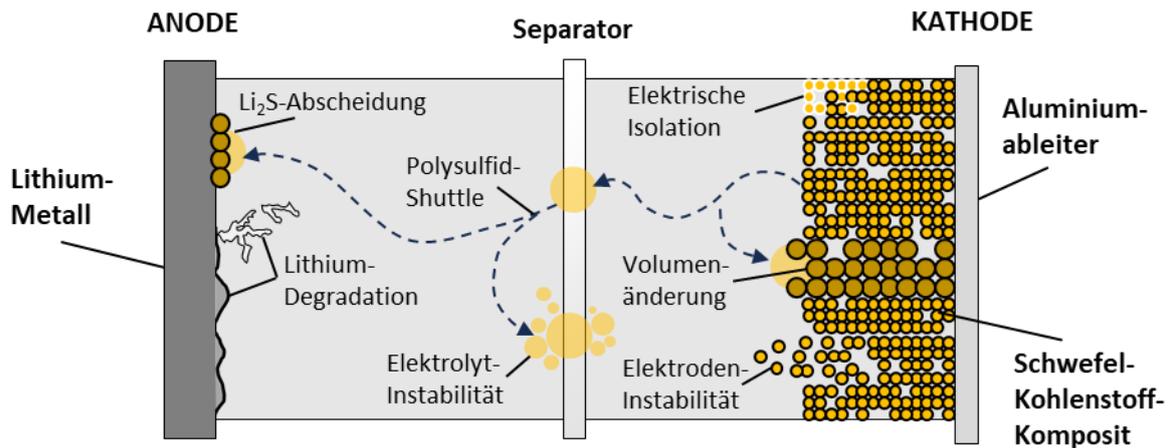


Abbildung 14: Schematische Darstellung der typischen Degradationsmechanismen in Lithium-Schwefel-Batterien; eigene Darstellung nach [54].

Es ergeben sich demnach folgende Herausforderungen [67]:

- Verlust von Aktivmaterial (Li und S) und damit an Kapazität,
- Ausbildung einer ungünstigen Li-Oberflächenstruktur (u.a. Dendriten),
- Verlust an Elektrolytlösemittel mit Viskositätssteigerung sowie
- Kathodenabschirmung durch erhöhten Polarisationswiderstand (Li₂S-Abscheidung).

Abgesehen davon kommt es bei Temperaturen über 130 °C durch die Reaktion von gelösten Polysulfid-Spezies an der Li-Metalloberfläche zum sogenannten „*thermal runaway*“ [67]. Zentrale Forschungsaufgabe ist also die effektive Unterdrückung des *Polysulfid-Shuttles* zur Gewährleistung von Sicherheit und Zyklenstabilität.

3.5.1 Anodenmaterialien

Als negative Elektrode kommt in Li-S-Batterien in der Regel vorstrukturierte **Lithiumfolie** zum Einsatz, um der Abscheidung eine Vorzugsrichtung vorzugeben [67]. Die Menge an eingesetztem Li beeinflusst dabei entscheidend die realisierbare Energiedichte [54]. Die Lithiummetall-spezifischen Herausforderungen stellen derzeit einen Hauptgrund für die zögerliche Kommerzialisierung von LiS-Batterien dar [54]. Eine tiefere Diskussion der Degradationsmechanismen von Li-Anoden ist in Kapitel 3.4 zu finden. Sie können in Kürze folgendermaßen zusammengefasst werden [54,121]: erstens allgemeine Sicherheitsbedenken, zweitens das Dendritenwachstum und drittens die instabile *SEI*-Ausbildung. Diese Eigenschaften führen zu geringen Zyklenstabilitäten sowie Coulomb'schen Effizienzen [54,121]. Für die Untersuchung von Kathodenmaterialien werden daher in der Regel unbalancierte „Halbzellenaufbauten“ gewählt. Hierbei wird die Li-Metall-Gegenelektrode deutlich überdimensioniert, um die irreversiblen Verluste zu kompensieren [54].

Neben der klassischen Lithiumanode können theoretisch auch andere Materialien wie **Silizium** als negatives Elektrodenmaterial verwendet werden [121]. *Elazari et al.* publizierten 2012 erstmals eine Vollzelle mit Schwefel-Kohlenstoff-Kathode und einer amorphen Siliziumfilmelektrode als Anode (engl. *Silicon-Lithium-Sulfur cell*, SLS) [122]. Die Si-Elektrode wurde vorab mittels Lithiumgegenelektrode galvanostatisch präliithiiert. Im Anschluss wurde das metallische Lithium entfernt und die lithiierte Anode mit der Schwefelkathode gekoppelt [121]. Bei der SLS-Batterie können zwei Spannungsplateaus bei 2,1 V und 1,85 V beobachtet werden, was etwa dem Potentialunterschied von Silizium zu Lithium entspricht [121,122]. Ferner konnten so während der ersten 10 Zyklen beachtliche Entladekapazitäten von etwa 600 mAh g⁻¹

erreicht werden [122]. Weitere mögliche und publizierte Anodenmaterialien sind beispielsweise präolithierte Zinn- oder Kohlenstoffelektroden [121].

3.5.2 Typische Elektrolytkonfigurationen

Wie bei kommerziellen LIB werden in Lithium-Schwefel-Batterien in der Regel flüssige organische Elektrolyte verwendet [54]. Allerdings reagieren die oben bereits beschriebenen entstehenden Polysulfid-Spezies mit Karbonat-basierten Elektrolytlösemitteln, wie sie häufig in der klassischen Li-Ionen-Technologie genutzt werden [54,121]. Hierunter fallen zum Beispiel Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC), Diethylcarbonat (DEC) und Dimethylcarbonat (DMC) [54]. Stattdessen müssen Ether-basierte Lösemittel verwendet werden, da sie eine ausreichende chemische Stabilität gegenüber Schwefel bzw. Sulfiden aufweisen. Die meist verwendete Elektrolytzusammensetzung besteht aus den beiden Lösemitteln 1,3-Dioxolan (DOL) und Dimethoxyethan (DME) [54,121]. In DME können die PS-Spezies besser gelöst werden als in DOL, was im Allgemeinen zu einer höheren Kapazität vor allem bei hohen Stromdichten führt [54]. Allerdings reagiert DME auch mit der Lithiumoberfläche. Um trotzdem eine stabile *Solid Electrolyte Interphase* ausbilden und so die elektrochemische Stabilität erhöhen zu können, wird daher DOL beigemischt [54,123]. Weitere publizierte Elektrolytlösemittel sind unter anderem Tetraethylenglycoldimethylether (TEFDME), Ethyl-Methyl-Sulfon oder Sulfolan (Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid) [54]. Die hohe Polysulfid-Löslichkeit in all diesen Elektrolytlösemitteln führt zu einem ausgeprägten *Shuttle*-Effekt und damit zu teilweise irreversiblen Verlagerungen des Schwefel-Aktivmaterials. Um dies zu unterdrücken, werden im Elektrolyten andere Lithiumsalze verwendet als bei S-freien Lithiumbatterien. Zu nennen sind hierbei Lithiumtrifluormethansulfonat (LiOTf), Lithiumperchlorat (LiClO₄) oder Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)-amid (LiTFSi) [54]. Mit Verwendung dieser Salze kann die Leistung der LiS-Batterie zwar verbessert werden, der Effekt allein reicht aber noch nicht aus. Eine signifikante Verbesserung der Entlade-Lade-Effizienz bei Ether-basierten Elektrolyten brachte erst die Einführung des LiNO₃-Additivs [54,121,124]. Lithiumnitrat passiviert die Lithiumoberfläche durch Ausbildung einer Li_xNO_y-reichen *SEI* [124]. Diese passivierende Schutzschicht verhindert die unerwünschten Redoxreaktionen zwischen Li-Metall und Polysulfiden durch Oxidation von Schwefel-haltigen Molekülen zu Li_xSO_y, was in einer Erhöhung der CE bis über 99 Prozent resultieren kann [54,124]. Auf der Kathodenseite unterstützt LiNO₃ zusätzlich die Polysulfid-Oxidation, vor allem am Ende der Ladereaktion [54]. Allerdings zerfällt Lithiumnitrat in Li-S-Batterien ab 1,6 V vs. Li/Li⁺ unter Bildung gasförmiger Produkte, was deren vollständige Entladung (bis 1,5 V) verhindert [54].

3.5.3 Kathodenmaterialien

Die positive und Schwefel-haltige Elektrode ist oftmals ebenfalls vorstrukturiert, um Ort und Richtung der Readsorption gelöster Polysulfide und damit die Abscheidung der S-haltigen Komponenten zu steuern. Ferner stabilisiert die **Zugabe von Kohlenstoff** den Gesamtaufbau und sorgt für ausreichend elektrische Leitfähigkeit [54,67,121]. Denn sowohl das vollständig delithiierte S₈ ($\sigma \approx 10^{-30} \text{ S cm}^{-1}$) [54,121] als auch das vollständig lithiierte Li₂S sind elektrische Isolatoren ($\sigma \approx 10^{-14} \text{ S cm}^{-1}$) [54], sodass die Zugabe größerer Mengen an Leitadditiv essentiell für die Reversibilität der Reaktion ist. Dies reduziert die praktische Energiedichte signifikant [118]. Die meisten in der Literatur beschriebenen Kathodenmaterialien besitzen Schwefelgehalte unter 60 Gew.-% und Porositäten von über 30 % [118]. Die hohen Porositäten sind unter anderem deswegen nötig, da es während der Lithiierung zu Li₂S zu einer Volumenausdehnung von bis zu 80 % kommt [54,118]. In den letzten Jahren wurden für die Anwendung in Kathoden der LIS-Batterie zahlreiche Kohlenstoffmatrizes entwickelt, mit dem Ziel den Polysulfid-Shuttle-Effekt zu vermindern. Im Prinzip soll dabei das jeweilige leitfähige Kohlenstoffgerüst den Schwefel stets innerhalb des Netzwerks halten und so den erforderlichen

elektrischen Kontakt für die Elektronenübertragung sowohl auf S_8 als auch auf Li_2S bieten. Hierzu muss der Schwefelanteil angepasst werden, um ausreichende Elektrolytdiffusion und die Ausdehnung des Aktivmaterials zu ermöglichen, sodass große Porenvolumina erforderlich werden [118]. Dies führt allerdings zugleich zu einer vereinfachten Polysulfid-Diffusion zur negativen Elektroden-seite, sodass Strategien zur Rückhaltung von Polysulfiden an der positiven Elektrode notwendig sind.

Graphen- bzw. Graphenoxid-Schichten sind hierfür aufgrund der hohen elektrischen Leitfähigkeit sowie der Vielfalt an möglichen Eigenschaften, die über die funktionellen Gruppen eingestellt werden können, vielversprechende Wirtsmaterialien [118,121,125,126]. Es können also die Eigenschaften der Matrix, zum Beispiel durch Kontrolle des Verhältnisses aus reduziertem und nicht-reduziertem Graphenoxid, gesteuert werden [118,125]. So kann von der hervorragenden elektronischen Leitfähigkeit des Graphens in Kombination mit den Polysulfid-Absorptionseigenschaften des Graphenoxids [127,128] profitiert werden, während gleichzeitig ein skalierbares, kostengünstiges Material bereitgestellt werden kann [118]. Ferner ist es möglich, mit Hilfe der 2D-Materialien Graphen (bzw. der Derivate) Schwefel räumlich einzukapseln und so einerseits den Elektronentransfer zu verbessern und andererseits die Polysulfid-Diffusion zu behindern [125]. Des Weiteren können diese Kompositstrukturen die Volumenzunahme während der Lithiierung puffern [125]. *Ji et al.* konnten zeigen, dass durch Zugabe von GO die Stabilität von Schwefelkathoden signifikant erhöht wird [127]. Gründe hierfür sind die hochreaktiven funktionellen Gruppen auf der Oberfläche, die mit den Schwefelspezies reagieren und diese somit immobilisieren, in Verbindung mit der hohen spezifischen Oberfläche der Graphen-artigen Materialien, die die PS-Adsorption zusätzlich erleichtert [125,127]. Die hochsymmetrische Bindungskonfiguration von Graphen hingegen führt zu stark unpolaren Oberflächeneigenschaften, die hervorragend mit dem ebenfalls unpolaren elementaren Schwefel S_8 interagieren können [125]. Die daraus resultierenden starken Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Graphen und Schwefel sind insbesondere bei der Komposit- bzw. Elektrodenherstellung von Vorteil [125]. Während der Lade- und Entladereaktion erweist sich hingegen die Einbringung von Defektstrukturen als sehr vorteilhaft [125]. Musterbeispiel hierfür sind die funktionellen Gruppen in (r)GO, die starke chemische Wechselwirkungen mit den gelösten Polysulfiden eingehen, sie somit immobilisieren und den Shuttle-Effekt signifikant reduzieren können [125]. Mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie-Messungen konnten bei S/GO-Kathoden sowohl C-S als auch O-S-Bindungen nachgewiesen werden, was auf eine chemische Bindung des Schwefels hindeutet [125,129]. Die Struktur des Kohlenstoffs wurde dabei allerdings nur geringfügig beeinflusst, die Dichte der besetzten O 2p-Konfiguration hingegen erheblich, was zeigt, dass der Schwefel hauptsächlich mit den funktionellen Gruppen von GO reagiert [125,129]. Außerdem weisen Berechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) darauf hin, dass zwischen sauerstoffhaltigen Gruppen und Polysulfiden starke Wechselwirkungen auftreten [125,130]. Ferner resultiert aus den DFT-Simulationen, dass die Wechselwirkung in hohem Maße abhängig von der Kettenlänge der PS-Spezies sowie Art der funktionellen Gruppe (Hydroxy, Epoxy oder Carboxy) ist [125,126]. So beschreiben *Wasalathilake et al.* die stärkste Wechselwirkung von Li_2S_4 mit Hydroxygruppen und von Li_2S_8 mit Carboxylgruppen [126].

Zur Charakterisierung der hergestellten Aktivmaterialien (Si-Anoden oder S-Kathoden) bzw. des Einflusses der jeweiligen Kohlenstoffmatrix werden verschiedene elektrochemische Methoden verwendet.

3.6 Elektrochemische Charakterisierungsverfahren

In diesem Abschnitt werden die in der Arbeit verwendeten elektrochemischen Methoden zur Charakterisierung der Elektrodenaktivmaterialien im Einzelnen erläutert. Das wichtigste und zentrale Charakterisierungsverfahren stellt dabei die galvanostatische Zyklisierung (engl. *galvanostatic cycling*, GSC) dar. Daneben wurden die Materialien mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) und Cyclovoltammetrie (CV) untersucht.

3.6.1 Galvanostatische Zyklisierung

Mit Hilfe der galvanostatischen Charakterisierung können folgende Informationen ermittelt werden:

- (massen-) spezifische (De-) Lithierungskapazitäten,
- differentielle spezifische Kapazitäten,
- Aussagen über die Zyklenstabilität,
- Coulomb'sche Effizienzen sowie
- Polarisationswiderstände im (de-) lithiierten Zustand.

Ladung und Entladung finden bei konstantem Strom i statt, während die resultierende Spannungsänderung über die Zeit gemessen wird. Um verschiedene Aktivmaterialien miteinander vergleichen zu können, wird in der Regel nicht die massen- oder flächenspezifische Stromdichte, sondern die sogenannte *C-Rate* konstant gehalten. Diese wird aus der theoretischen Kapazität c_{theor} des Materials ermittelt, sodass die theoretische (Ent-) Ladezeit bei allen Materialien gleich bleibt [57,131]:

$$C - Rate = \frac{i}{c_{theor}} = \frac{i}{\sum_j \omega_j \cdot c_{theor,j}} \quad \text{Gleichung (3-24)}$$

Für Kompositmaterialien wird die Kapazität anteilig aus den theoretischen Kapazitäten der Einzelkomponenten $c_{theor,j}$ und deren Massenanteilen ω_j bestimmt. Die theoretischen Kapazitäten der Reinstoffe können dabei mit dem zweiten Faraday'schen Gesetz (siehe Gleichung (3-8)) bestimmt werden. Zur Bestimmung und zum Vergleich der spezifischen Kapazitäten neuer Aktivmaterialien werden in der Regel sehr geringe C-Raten eingestellt, um den Einfluss der Elektrodenprozessierung (Schichtdicke, Porosität, etc.) zu minimieren. In dieser Arbeit wird daher meist eine C-Rate von $0,1 \text{ h}^{-1}$ verwendet: diese wird auch als „0,1 C“ oder „C/10“ bezeichnet. Im Anschluss an die Untersuchung der Zyklenstabilität über bis zu 100 Zyklen bei C/10 wird die C-Rate schrittweise auf C/5 (bzw. $0,2 \text{ h}^{-1}$), C/2 (bzw. $0,5 \text{ h}^{-1}$) und 1 C (bzw. 1 h^{-1}) erhöht, um Aussagen über die Schnellladefähigkeit zu erhalten.

Die galvanostatische Zyklisierung findet in einem festen Spannungsfenster um die Ruhespannung der gewünschten Redoxreaktion statt. Dabei sollten die Abbruchkriterien so ausgewählt werden, dass möglichst wenige Nebenreaktionen stattfinden. Je näher man sich beispielsweise der Spannung von 0 V (vs. Li/Li⁺) annähert, desto höher ist die Gefahr der Abscheidung von metallischem Lithium, dem sogenannten *lithium plating*, an der Elektrodenoberfläche [57,132]. Die verschiedenen Ursachen von Überspannungen sowie die kinetischen Limitierungen innerhalb der Elektrodenaktivmaterialien sind in einem hohen Maße abhängig von der Stromdichte (siehe Kapitel 3.3). Als Folge dessen kommt es durch Erhöhung des aufgebrauchten Stroms zum schnelleren Erreichen der Spannungsabbruchkriterien und die nutzbare Kapazität sinkt. Daher ist es üblich, neue Aktivmaterialien auch mittels C-Ratenvariation zu charakterisieren. So kann der Einfluss verschiedener Betriebsbedingungen auf Lade- und Entladecharakteristika ermittelt werden [33,54].

Durch die wiederholte Ladung und Entladung, also die sogenannte Zyklierung, können Aussagen über die Zyklenstabilität der zu untersuchenden Materialien gewonnen werden, indem der Verlauf der gemessenen Kapazitäten über die Zyklenzahl aufgetragen wird. Anhand des Zyklierverhaltens kann unter anderem die Elektrodendegradation beobachtet werden. Eine Kenngröße zur Beurteilung der Reversibilität elektrochemischer Prozesse ist dabei die Coulomb'sche Effizienz CE . Sie wird aus dem Verhältnis (wieder-) abgegebener zu aufgenommener Ladungsträger beziehungsweise der Delithierungs- c_{delith} zur Lithierungskapazität c_{lith} bestimmt werden [57,133].

$$CE = 100 \% \cdot \frac{c_{delith}}{c_{lith}} \quad \text{Gleichung (3-25)}$$

Insbesondere durch die Interaktionen an der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche und die Bildung der SEI liegt die Coulomb'sche Effizienz zu Beginn der Zyklierung deutlich unter 100 % [33,54]. Ferner wird die Reversibilität durch Polarisierungseffekte, die Temperatur und Degradationsmechanismen beeinflusst [133]. Es ergibt sich also für jeden Zyklus ein irreversibler Anteil an Kapazität (c_{irr} bzw. $A_{c,irr}$), der wie folgt berechnet wird:

$$c_{irr}(\text{Zyklus } x) = c_{lith} - c_{delith} \quad \text{Gleichung (3-26)}$$

Beziehungsweise:

$$A_{c,irr}(\text{Zyklus } x) = 1 - \frac{c_{delith}}{c_{lith}} \quad \text{Gleichung (3-27)}$$

Weiterhin können mit Hilfe der ersten Ableitung, also der differentiellen spezifischen Kapazität, unterschiedliche Reaktionen, die in der klassischen Auftragung der Spannung über Zeit oder Kapazität als Plateaus auftreten, als Peaks deutlicher sichtbar gemacht werden. Dies ist insbesondere bei nicht-graphitischen Kohlenstoffen nützlich, da hier keine klaren Spannungsplateaus beobachtet werden können. Die Auftragung ähnelt dem Verlauf eines Cyclovoltammogramms, allerdings liegt in der Regel eine höhere Potentialverschiebung als Folge der Überspannungen vor. Die Intensität der Peaks steigt mit der Länge des Spannungsplateaus und die Fläche unter den Peaks entspricht der aufgenommenen oder abgegebenen Ladung [134].

3.6.2 Cyclovoltammetrie

Bei der Cyclovoltammetrie handelt es sich um eine potentiodynamische Messmethode, mit der Strom-Spannungs-Verläufe ermittelt werden können, wodurch Erkenntnisse über die ablaufenden elektrochemischen Reaktionen und deren Reversibilität erlangt werden [135]. Dabei werden in einem definierten Spannungsbereich bei konstanter Spannungsvorschubgeschwindigkeit die resultierenden Stromantworten gemessen. Analog zu den Abbruchkriterien der galvanostatischen Zyklierung, sollte auch hier die Ruhespannung innerhalb der untersuchten Spannungsgrenzen liegen.

Finden an der (Arbeits-) Elektrode elektrochemische Prozesse statt, nimmt die Stromdichte aufgrund des ansteigenden Elektronentransfers zu, was sich als Peak im Voltammogramm widerspiegelt. Der Strom nimmt so lange zu, solange keine Diffusionslimitierung aufgrund der Abnahme elektrochemischer Spezies auftritt. Während der Reduktion wird ein kathodischer Strom mit negativem Vorzeichen und während der Oxidation ein anodischer Strom mit positivem Vorzeichen induziert.

Für ideale, vollständig reversible Redoxreaktionen liegen anodische und kathodische Strommaxima auf demselben Potential vor. Unerwünschte Nebenreaktionen, Degradationsmechanismen und Überspannungen haben aber zur Folge, dass die Peakpotentiale verschoben vorliegen. Irreversible Elektrodenvorgänge zeigen einen asymmetrischen Verlauf im Cyclovoltammogramm.

3.6.3 Galvanostatische Impedanzspektroskopie

Die galvanostatische Impedanzspektroskopie (GEIS) kann zur Charakterisierung von elektrochemischen Systemen hinsichtlich der Ladungs- bzw. Ionen-transportvorgänge eingesetzt werden. Somit können unter anderem die Ohm'schen Widerstände und damit die elektrischen Leitfähigkeiten der Elektrodenmaterialien bestimmt werden. Hierzu wird das zu untersuchende System mit Hilfe eines sinusförmigen, komplexen Wechselstroms $i(t)$ bei verschiedenen Frequenzen angeregt und die resultierende Spannungsantwort $u(t)$ gemessen.

$$i(t) = I_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad \text{Gleichung (3-28)}$$

Diese weist üblicherweise eine veränderte Amplitude sowie eine Phasenverschiebung φ auf.

$$u(t) = U_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi) \quad \text{Gleichung (3-29)}$$

Basierend auf dem Ohm'schen Gesetz kann folglich der frequenzabhängige Wechselstromwiderstand $Z(\omega)$ berechnet werden.

$$Z(\omega) = \frac{u(t)}{i(t)} = \frac{U_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi)}{I_0 \cdot \sin(\omega \cdot t)} = \frac{U_0(\omega)}{I_0(\omega)} \cdot e^{j \cdot \varphi} \quad \text{Gleichung (3-30)}$$

Beziehungsweise:

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| \cdot [\cos(\varphi) + j \cdot \sin(\varphi)] \quad \text{Gleichung (3-31)}$$

Dieser kann also auf Realteil Z' und Imaginärteil Z'' aufgeteilt werden.

$$Z'(\omega) = |Z(\omega)| \cdot \cos(\varphi) \quad \text{Gleichung (3-32)}$$

$$Z''(\omega) = |Z(\omega)| \cdot \sin(\varphi) \quad \text{Gleichung (3-33)}$$

Die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie werden klassischerweise auf zwei Arten abgebildet. Eine Variante stellt die Bode-Darstellung dar, in welcher der Betrag der Impedanz logarithmisch über den Phasenwinkel aufgetragen wird. In der Batterietechnik ist die zweite Möglichkeit, die Darstellung im Nyquist-Plot, allerdings geläufiger. Bei dieser Darstellung wird der negative Imaginärteil über den Realteil aufgetragen, wie folgende Abbildung 15 beispielhaft zeigen soll [57,131,136].

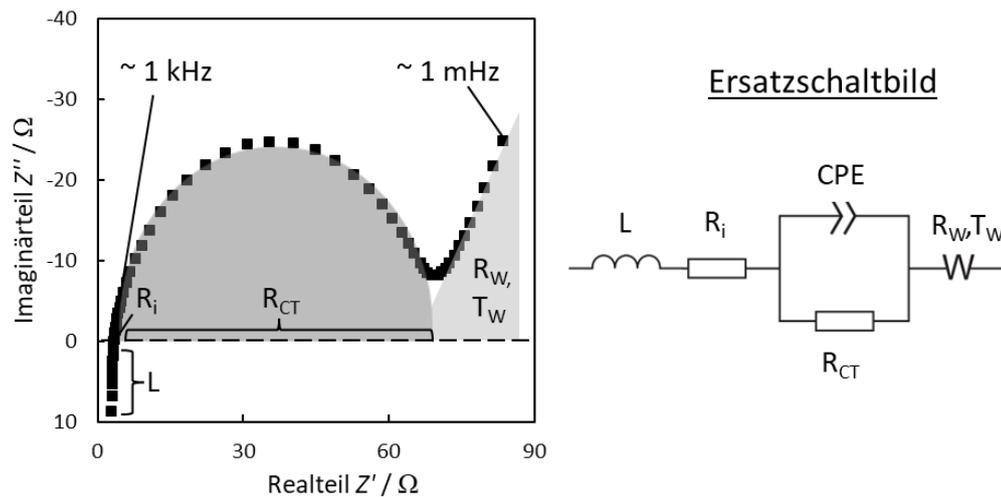


Abbildung 15: Beispielhafte Darstellung eines typischen Impedanzspektrums (Nyquist-Diagramm) für Lithium-Ionen-Batterien mit zugehörigem Ersatzschaltbild (Halbzellen); eigene Darstellung.

Wie aus der Abbildung hervorgeht, können aus der Nyquist-Darstellung unmittelbar Innen- und Ladungstransferwiderstand (qualitativ) abgelesen werden. Für eine quantitative Auswertung ist die Modellierung eines elektrischen Ersatzschaltbildes von Nöten [131]. Für Batterien wird hierzu in der Regel ein bzw. eine Reihenschaltung von RC-Glied(ern) mit vorherigem Ohm'schen Widerstand zur Abbildung der realen Widerstände (von Stromableiter, Elektroden, Elektrolyten sowie Separator) und abschließender Warburg-Impedanz zur Berücksichtigung der Diffusionslimitierung verwendet [131,136]. Bei zu hohen Frequenzen (über 1 kHz) können außerdem häufig Induktivitäten von Zuleitungen, Stromableitern und Gehäuse detektiert werden [136]. In der Nyquist-Darstellung äußert sich ein RC-Glied, also eine Parallelschaltung eines Widerstands und eines Kondensators, als Halbkreis. Dieses Verhalten resultiert aus der Kombination von Ladungsdurchtrittswiderständen und Doppelschichtkapazitäten, die durch die verschiedenen Phasenübergänge hervorgerufen werden [131,136]. Der erste Schnittpunkt dieses Halbkreises mit der Realteil-Achse resultiert aus dem Ohm'schen Widerstand der Zelle und wird als Zellinnenwiderstand (engl. *inner resistance*, R_i) bezeichnet. Der Durchmesser des Halbkreises entspricht dem Ladungsdurchtrittswiderstand (engl. *charge transfer resistance*, R_{CT}) des jeweiligen RC-Glieds [131]. Vollzellen werden in der Regel mit zwei in Reihe geschalteten RC-Gliedern, je eines für Anode und Kathode, modelliert [136]. Aus der Ausbildung von Passivierungsschichten wie der *SEI* resultiert die Ausbildung zusätzlicher in Reihe geschalteter RC-Glieder [57]. Die an den Oberflächen vorhandenen hohen Diffusionslimitierungen in Kombination mit den starken Polarisierungseffekten führen dazu, dass das Verhalten von Lithium-Ionen-Batterien mit Hilfe klassischer RC-Glieder nicht ausreichend genau modelliert werden kann. Mittels Konstantphasenelementen (engl. *constant phase elements*, CPE) können auch nicht-ideale „abgeflachte“ Halbkreise im Nyquist-Diagramm beschrieben werden; es wird dann vom sogenannten ZARC-Element gesprochen [136].

Die elektrische Impedanzspektroskopie kann auch zur Ermittlung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten von Elektroden oder der Elektrodenmaterialien in Form von Pulverschüttungen verwendet werden. Hierbei kann in der Nyquist-Darstellung ein (theoretisch) frequenzunabhängiger realer Widerstand abgelesen werden, der auf Querschnittsfläche und (Schütt-) Höhe bezogen wird.

4. Methodik und Materialien

In diesem Abschnitt werden die verwendeten Materialien und Methoden zur Synthese sowie zur Charakterisierung der jeweiligen Komposite beschrieben; Abbildung 16 soll hierbei einen Überblick bieten. Im Folgenden werden nacheinander die verwendeten (Roh-) Materialien, die Synthese via Reaktivsprühtrocknung samt thermischer Nachbehandlung bzw. via Kugelmahlverfahren und die physikochemische sowie die elektrochemische Charakterisierung beschrieben.

4.1 Ausgangsmaterialien und Synthesemethoden

Reaktivsprühtrocknung von (Si)-rGO Kompositen inkl. thermischer Nachbehandlungen

Das Graphitoxid-Edukt (EXGO U98 300, *Graphit Kropfmühl*) wird mittels modifizierter Hummers Methode [24] aus Graphit synthetisiert und von *Graphit Kropfmühl* zur Verfügung gestellt. Zur Synthese im Reaktivsprühtrocknungsprozess werden vorab wässrige GO- bzw. Si-GO-Dispersionen (*FutureCarbon*) unter etwaiger Zugabe von Siliziumnanopartikeln (100 nm, plasmasynthetisiert, *Alfa Aesar*) sowie geringen Mengen von 2-Amino-2-methyl-1-propanol (*Carl Roth*) als Puffer hergestellt und einer Ultraschallbehandlung unterzogen, sodass eine stabile Dispersion bei pH = 9 entsteht. Diese Dispersionen werden unabhängig vom Si-Gehalt auf eine Gesamtmassenkonzentration von 1 Gew.-% verdünnt. Die so hergestellte Dispersion wird stetig mittels Magnetrührer (bei 1300 rpm) homogenisiert und dabei kontinuierlich durch eine Zweistoffdüse in die heiße Reaktionszone gefördert. Die Volumenströme der flüssigen Dispersion ($11,5 \text{ ml min}^{-1}$) und des Inertgases Stickstoff ($6,7 \text{ l}_N \text{ min}^{-1}$; Reinheit 99,999 %, *Rießner Gase*) werden bei allen Versuchen konstant gehalten. Die Temperatur im Reaktor beträgt während der Reaktivsprühtrocknung maximal $600 \text{ }^\circ\text{C}$, vor dem Eindüsen der (kalten) Dispersion $700 \text{ }^\circ\text{C}$ (Sollwert). Das Reaktorrohr ist über einen vertikal angeordneten Klappofen (*Carbolite*) beheizt und geregelt. Der Flansch am Reaktorausgang ist zusätzlich beheizt, um Energieverluste zu minimieren bzw. das Temperaturprofil entlang der Reaktorlänge zu optimieren (Sollwert: $400 \text{ }^\circ\text{C}$). Die Abgasleitung bis hin zum Tangentialabscheider wird auf einen Sollwert von $350 \text{ }^\circ\text{C}$ geregelt, um ein frühzeitiges Auskondensieren von Wasser zu vermeiden.

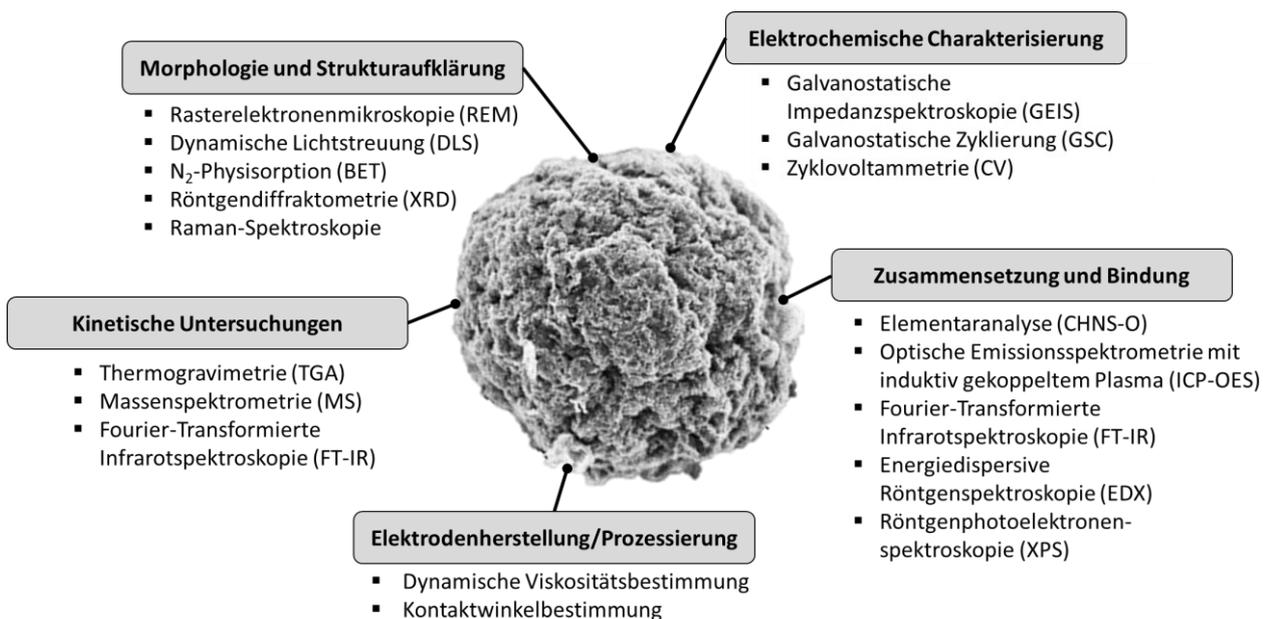


Abbildung 16: Übersicht über die in der Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden.

Die so synthetisierten Materialien, bezeichnet nach Siliziumgehalt und Herstellungsmethode (rGO_{RST} , Si_3rGO_{RST} , $Si_{5,5}rGO_{RST}$, $Si_{11,5}rGO_{RST}$), werden im Anschluss bei 80 °C über Nacht in Luft getrocknet. Fraktionen der Materialien rGO_{RST} und $Si_{11,5}rGO_{RST}$ werden zusätzlich im Rohrofen für zwei Stunden bei 700 bzw. 1000 °C (Aufheizrampe: 10 K min⁻¹) thermisch nachbehandelt. Als Atmosphäre wird entweder Argon (99,999 %, *Rießner Gase*) oder Argon/Wasserstoff (95 Vol.-%/5 Vol.-%, *Rießner Gase*) bei kontinuierlicher Überströmung (12 l_N h⁻¹) verwendet. Die Bezeichnung der thermisch nachbehandelten Materialien enthält sowohl die Maximaltemperatur als auch die verwendete Atmosphäre: rGO_{700Ar} , rGO_{700Ar/H_2} , rGO_{1000Ar/H_2} und $Si_{11,5}rGO_{700Ar/H_2}$.

Synthese von rGO über ein zweistufiges thermisches Exfolierverfahren

Neben dem in dieser Arbeit entwickelten Reaktivsprühtrocknungsprozess wird rGO außerdem über ein zweistufiges thermisches Exfolierverfahren hergestellt. Hierzu wird Graphitoxid (EXGO U98 300, *Graphit Kropfmühl*) in einem Vierhalskolben unter Verwendung eines Heizmantels (PILZ, *Heraeus*) in Argonatmosphäre (Ar, 99,999 %, *Rießner Gase*) möglichst schnell auf etwa 350 °C erhitzt und für 15 Minuten gehalten. Nach der Volumenexpansion wird das Material auf Raumtemperatur abgekühlt. Das erhaltene Material wird anschließend als partiell reduziertes GO (prGO) bezeichnet. In einem zweiten Schritt wird dieses Material im Rohrofen (*Carbolite*) zwei Stunden bei 700 °C in Argon zunehmend reduziert (Aufheizrate: 10 K min⁻¹). Das hieraus resultierende Material wird als rGO_{RO} bezeichnet.

Kugelmahlverfahren zur Herstellung von Si/rGO-Kompositen

Im Rahmen dieser Arbeit werden Si-rGO Komposite auch mittels Kugelmahlverfahren von rGO_{RO} mit Silizium synthetisiert. Als Ausgangsmaterial dienen selbige Siliziumpartikel (Si_{NP} : 100 nm, *Alfa Aesar*) wie bei der Reaktivsprühtrocknung, die in einer Rührwerkskugelmühle (Simoloyer® CM01, *Zoz*) mit rGO_{RO} in einem Verhältnis von 20 Gew.-% (Si) zu 80 Gew.-% (rGO) vermischt werden. Die Vermahlung mit Polyetheretherketon (PEEK)-Mahlkugeln (\approx 1500 Kugeln, $m_{Kugeln} \approx$ 125 g, PEEK-450G, $d = 5$ mm, *KGM Kugelfabrik*) in einem PEEK-Mahlbehälter erfolgt für 60 min bei einer Rotordrehzahl von 1500 rpm. Die erhaltenen Komposite werden im Anschluss für 30 min durch Vibrations-siebung (AS 200 digit cA, *Retsch*) in eine Fraktion kleiner als 45 μ m gesiebt. Für eine genauere Untersuchung des Einflusses des Mahlprozesses auf die Eigenschaften wurde rGO_{RO} auch ohne Siliziumzugabe unter den gleichen Bedingungen gemahlen; diese rGO-Fraktion wird als rGO_{KM} bezeichnet.

Kugelmahlverfahren zur Herstellung von S/(r)GO-Kompositen

Die Schwefel-Kohlenstoff Komposite, die in dieser Arbeit analysiert werden, werden ebenfalls via Kugelmahlverfahren synthetisiert. Hierzu werden die verschiedenen (r)GO-Matrizes mit Schwefelpulver (99,998 %, *Sigma Aldrich*) in einem Masseverhältnis von 1:1 in der Rührwerkskugelmühle (Simoloyer CM01, *Zoz*) vermengt. Um Kontaminationen mit den Si-rGO Kompositen zu vermeiden, werden hier Edelstahlkugeln sowie ein Edelmahlbehälter verwendet und die Rotordrehzahl entsprechend reduziert (500 rpm, 60 min). Zur Sauerstoffgehaltvariation werden rGO-Materialien bei verschiedenen Temperaturen im Rohrofen hergestellt. Hierbei werden in Argonatmosphäre (99,999 %, *Rießner Gase*) die Maximaltemperaturen 190, 210 und 250 °C untersucht (Heizrate: 2 K min⁻¹). Bei Erreichen der jeweiligen Temperatur wird der Rohrofen geöffnet und die Probe (ohne vorherige Abkühlphase) entnommen. Im Anschluss werden die so synthetisierten rGO-Materialien im beschriebenen Kugelmahlverfahren zu S/rGO Kompositen prozessiert. Zur Ermittlung des Einflusses der Verfahrensreihenfolge (erst Reduktion im Rohrofen, dann Kugelmahlverfahren) wird diese umgedreht. Das heißt, dass zuerst über das

Kugelmahlverfahren ein S/GO-Komposit hergestellt und im Anschluss das enthaltene GO bei 190 °C in Argon reduziert wird (Heizrate 10 K min⁻¹).

4.2 Kinetik und Modellierung der Reaktivsprühtrocknung von Graphitoxid

Um die Kinetik der Reaktion von GO zu rGO beschreiben zu können, werden verschiedene thermogravimetrische Untersuchungen bei drei verschiedenen Heizraten (0,2, 2 und 20 K min⁻¹) in Stickstoff- (99,999 %, *Rießner Gase*) und Heliumatmosphäre (99,999 %, *Rießner Gase*) durchgeführt. Die Messungen in Helium werden verwendet, um Verdampfungseffekte auszuschließen und die Annahme der reinen Zersetzung zu überprüfen. Theoretische Grundlagen sind in entsprechender Fachliteratur zu finden [137]. Im Allgemeinen kann die thermische Zersetzungskinetik einer Spezies *i* für eine Reaktion *n*-ter Ordnung durch einen formalen kinetischen Ansatz wie folgt beschrieben werden:

$$-dm_i/dt = k_{zersetzt,i}(T) \cdot m_i^n \quad \text{Gleichung (4-1)}$$

Die Geschwindigkeitskonstante $k_{zersetzt,i}$ ist gemäß der Arrhenius-Gleichung von der Temperatur *T*, der idealen Gaskonstante *R* sowie der Aktivierungsenergie $E_{A,i}$ abhängig [138]:

$$k_{zersetzt,i}(T) = k_{0,i} \cdot e^{-E_{A,i}/(R \cdot T)} \quad \text{Gleichung (4-2)}$$

Dabei ist zu beachten, dass es sich nicht um reale Aktivierungsenergien oder Häufigkeitsfaktoren $k_{0,i}$ einzelner chemischer Reaktionen handelt. Sie dienen vielmehr als formale kinetische Parameter für ein globales Modell, das die Kinetik der thermischen Zersetzung eines Stoffes beschreibt. Durch Linearisierung von Gleichung (4-2) können Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor aus den thermogravimetrischen Daten durch Berechnung der Massenänderungsrate und unter Berücksichtigung einer geeigneten Reaktionsordnung bestimmt werden:

$$\ln(k_{zersetzt,i}(T)) = \ln(k_{0,i}) - \frac{E_{A,i}}{R \cdot T} \quad \text{Gleichung (4-3)}$$

Somit können $k_{zersetzt,GO}$ und $E_{A,GO}$ aus y-Achsenabschnitt und Steigung bestimmt werden. Die Masse m_i wird dabei auf die gesamte reagierende Masse Δm_{GO} im Temperaturbereich zwischen 120 und 300 °C bezogen.

Mit Hilfe der ermittelten kinetischen Parameter kann der Umsatz X_{GO} während der Reaktivsprühtrocknung modelliert werden:

$$X_{GO} = 1 - m_{GO}(t)/m_{GO,0} \quad \text{Gleichung (4-4)}$$

Die Masse des nicht umgesetzten Edukts m_{GO} in Abhängigkeit von der (differentiellen) Zeit *t* wird mit Hilfe von Gleichung (4-1) und Gleichung (4-2) berechnet, während $m_{GO,0}$ die Ausgangsmasse darstellt. Zur Modellierung wird die differentielle Zeit aus den Volumenströmen für jedes differentielle Volumenelement wie folgt berechnet:

$$dt = dV / (\dot{V}_{N_2}(T) + \dot{V}_{H_2O}(T)) \quad \text{Gleichung (4-5)}$$

Dabei ist $\dot{V}_{N_2}(T)$ der temperaturabhängige Stickstoffvolumenstrom und $\dot{V}_{H_2O}(T)$ der temperaturabhängige Volumenstrom der durch die Düse in den Reaktor zugeführten Dispersion. Aufgrund der geringen Konzentration von 1 Gew.-% in der Dispersion sind die bei der Reaktion entstehenden Gase im Vergleich dazu vernachlässigbar und werden daher nicht berücksichtigt. Zur Berechnung der Durchflüsse in Abhängigkeit von der Temperatur T wird das Temperaturprofil mit Hilfe von vier entlang des Reaktors angeordneten Thermoelementen mit einem Polynom dritten Grades angenähert. Die temperaturbedingten Volumenströme werden mittels des idealen Gasgesetzes berechnet. Zur Vereinfachung werden keine radialen Temperatureffekte berücksichtigt. An dieser Stelle ist darauf hinzuweisen, dass nur die reine Kinetik der Reaktion betrachtet wird und etwaige Einschränkungen bei der Wärmeübertragung vernachlässigt werden.

Weitere thermogravimetrische Untersuchungen inklusive Gasphasenanalyse

Ferner werden die TGA-Experimente von GO und Si_{NP} bei einer Heizrate von 2 K min⁻¹ neben Stickstoff und Helium auch in synthetischer Luft (99,999 %, *Rießner Gase*) sowie einem Stickstoff/Wasser-Gemisch durchgeführt, um den Einfluss der Gasphasenzusammensetzung zu ermitteln. Zur Herstellung des N₂/H₂O-Gemisches wird reiner Stickstoff (99,999 %, *Rießner Gase*) vor Eintritt in die Thermowaage durch einen temperierten und mit VE-Wasser gefüllten Sättiger (engl. *bubbler*) geleitet. Zur Berechnung des Wasserdampf-Volumenstromes ist die Kenntnis des Satttdampfdrucks bei der entsprechenden Temperatur notwendig. Dieser lässt sich mit Hilfe der Antoine-Gleichung berechnen [139]:

$$\log_{10}(p_{H_2O}) = A - \frac{B}{C + T_{\text{Sättiger}}} \quad \text{Gleichung (4-6)}$$

A , B und C stellen dabei die sogenannten Antoine-Konstanten für Wasser dar ($A = 8,07131$, $B = 1730,63$ und $C = 233,426$ im Temperaturbereich von 1 – 100 °C; p_{H_2O} in mmHg; $T_{\text{Sättiger}}$ in °C). Unter der Voraussetzung, dass sich die Gase ideal verhalten, gilt für den resultierenden H₂O-Volumenstrom, der den Sättiger verlässt, folgende Gleichung:

$$\dot{V}_{H_2O} = \frac{p_{H_2O}(T_{\text{Sättiger}})}{p_{\text{ges}}} \cdot \dot{V}_{\text{ges}} = \frac{1}{\frac{p_{\text{ges}}}{p_{H_2O}(T_{\text{Sättiger}})} - 1} \cdot \dot{V}_{N_2} \quad \text{Gleichung (4-7)}$$

Gasphasenanalyse via Massenspektrometrie und Fourier-Transformierter Infrarotspektroskopie

Zur Analyse der während der thermogravimetrischen Untersuchungen entstehenden Gasbestandteile wird eine Kombination aus Massenspektrometrie (Aëolos QMS 403 C, *Netzsch*) und Fourier-Transformierter Infrarotspektroskopie (Vertex 70, *Bruker*) verwendet. Zur Auswertung der Massenspektrometrie-Daten werden die Masse-zu-Ladungsverhältnisse von Kohlendioxid ($m/z = 44$), Wasser ($m/z = 18$) und Kohlenmonoxid ($m/z = 28$) betrachtet. Um eine Überlagerung des CO-Signals mit Stickstoff (ebenfalls $m/z = 28$) zu vermeiden, werden hier die TGA-Messungen in Heliumatmosphäre verwendet. Die IR-Signale werden im Wellenzahlbereich von 500 bis 3500 cm⁻¹ aufgezeichnet.

4.3 Morphologie und Strukturaufklärung

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Morphologie der Edukte, Komposite sowie Filmelektroden wird mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops *Zeiss ULTRA-Plus* bei einer Beschleunigungsspannung von 3 kV analysiert. Proben mit geringer Elektronenleitfähigkeit (z. B. GO und Si) werden vor der Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop mit Gold (SCD004, *Balzern Union*) beschichtet.

Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die Partikelgrößenverteilungen der Si-GO Dispersion sowie der synthetisierten (Si)-rGO-Komposite werden durch dynamische Lichtstreuung (DLS) mittels *Mastersizer 2000 (Malvern Panalytical)* bestimmt. Zur Deagglomeration werden die in Wasser dispergierten Partikel vor der Messung mittels Ultraschall-Sonotrode homogenisiert.

N₂-Physisorption (BET)

Die Oberflächencharakterisierung der verschiedenen Materialien wird mittels Stickstoffadsorption und -desorption (bei $T = 77\text{ K}$) vorgenommen. Im Rahmen der Arbeit werden hierfür zwei Messgeräte verwendet: *ASAP 2010 (Micromeritics)* und *Belsorp Mini X (Microtrac)*. Alle nicht Schwefel-haltigen Proben werden vor der Messung bei 80 °C unter Vakuum ($p < 10^{-5}\text{ bar}$) für mindestens zwölf Stunden ausgeheizt. Um eine Sublimation von Schwefel zu verhindern, findet diese Prozedur bei den S-haltigen Proben bei Raumtemperatur statt ($p < 10^{-4}\text{ bar}$). Die Auswertung der Ergebnisse hinsichtlich der spezifischen Oberflächen erfolgt nach der Theorie von Brunauer, Emmet und Teller (BET) [140].

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Pulverproben werden mittels Röntgendiffraktometer (*X'Pert-MPD Typ PW3040/00, Philips Analytical*) auf ihre kristalline Fernordnung sowie die vorliegenden Kristallstrukturen untersucht. Die Messungen der pulverförmigen Proben erfolgen bei Raumtemperatur mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung im Winkelbereich zwischen 10° und 90° (2θ) bei einer Schrittweite von $0,02^\circ$ und einer Geschwindigkeit von zehn Sekunden pro Schritt. Zur Auswertung wird die Software *X'Pert HighScore Plus (PANalytical)* herangezogen.

Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie wird mit einem eigens an der Universität Bayreuth (am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik und Transportprozesse) entwickelten Spektroskop, detailliert beschrieben von *Zöllner und Brüggemann* [141], mit einer Laserwellenlänge von 532 nm und einer Leistung von 10 mW durchgeführt. Die äußerst geringe Leistung ist notwendig, um etwaige Probenveränderungen in Folge des Energieeintrags während der Messung zu minimieren.

4.4 Probenzusammensetzung und Bindungsformen

Organische Elementaranalyse (CHNS-O)

Zur Ermittlung der Elementgehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel wird der Elementanalysator *EA 3000 (HEKAtech)* verwendet. Das Messprinzip nutzt die katalytische (Total-) Oxidation (zu CO_2 , H_2O , SO_2 und NO_x) der Probe mit anschließender NO_x -Reduktion (zu N_2). Der resultierende Gasstrom wird mittels Gaschromatographie getrennt und via Wärmeleitfähigkeitsdetektor quantitativ ausgewertet. Unter der Annahme rein organischer Probenzusammensetzungen kann aus der Differenz (zu 100 %) der

Sauerstoffgehalt ermittelt werden. Die so analysierten Pulverproben werden vor der Messung für mindestens zwölf Stunden bei 80 °C getrocknet.

Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP/OES)

Zur quantitativen Bestimmung des Siliziumgehalts in den jeweiligen Si-rGO Kompositen wird die Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma verwendet. Der notwendige Probenaufschluss erfolgt unter Zugabe eines Flusssäure-Salpetersäure-Gemisches. In dieser Arbeit wird das Spektrometer Vista-Pro der Firma *Varian* genutzt.

Fourier-Transformierte Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Zum Nachweis asymmetrischer Schwingungen von Molekülbindungen, also den Nettoveränderungen der Dipolmomente in den untersuchten Materialien, wird das Spektrometer Tensor 27 (*Bruker*) verwendet. Bei Pulverproben wird mit Hilfe der zusätzlichen Messeinheit Platinum-ATR (*Bruker*) die abgeschwächte Totalreflexion ermittelt. Vor den FT-IR-Analysen werden die Proben für mindestens zwölf Stunden bei 80 °C getrocknet.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Zur Ermittlung der Elementverteilung und zur qualitativen Bestimmung von Passivierungsschichtdicken sowie -zusammensetzungen wird die Energiedispersive Röntgenspektroskopie genutzt. Hierzu wird in Kombination mit dem Rasterelektronenmikroskop Ultra plus (*Zeiss*) ein UltraDry-EDX-Detektor (Thermo Fisher Scientific NS7) verwendet. Zur Ermittlung der Elementverteilung wird die Beschleunigungsspannung auf 10 kV erhöht.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Zur Röntgenphotoelektronenspektroskopie werden zwei verschiedene Spektrometer verwendet: das PHI VersaProbe III (*Physical Electronic*) oder das SPECS PHOIBOS 100 (*SPECS Surface Nano Analysis*). Beide Spektrometer nutzen eine Al-K α -Quelle (1486,6 eV). Die Spektren werden mit einer Schrittweite von 0,05 eV, einer Verweilzeit von 0,1 s und einer Durchlassenergie von 10 eV bei 90 kV bzw. 2200 kV Vorspannung und Detektorspannung aufgenommen. Die Proben werden zur Messung bei Ultrahochvakuum ($p \approx 10^{-9}$) in die (UHV)-XPS-Kammer geschleust. Für diese Arbeit werden die charakteristischen Bindungsenergien von C 1s sowie O 1s vorrangig, also mit höherer Auflösung, analysiert und ausgewertet.

4.5 Elektrodenherstellung und Prozessierung

Alle Aktivmaterialien werden vor der Prozessierung zu Filmelektroden für 30 min durch Vibrationssiebung (AS 200 digit cA, *Retsch*) in eine Fraktion kleiner als 45 μm klassiert. Anschließend werden diese mit deionisiertem Wasser, dem Leitfähigkeitsadditiv *Acetylen Carbon Black* (CB, *CABOT*) sowie dem jeweiligen Binder gemischt. Im Rahmen der Arbeit werden als Binder Natrium-Carboxymethylcellulose (CMC, Substitutionsgrad = 0,7, $M_w \sim 90.000$, *Sigma Aldrich*) und Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR, BM-400B, *Zeon*) in unterschiedlichen Gewichtsverhältnissen (CMC:SBR = 3:1, 1:1 oder 1:3) sowie Lithiumpolyacrylsäure (LiPAA) verwendet. LiPAA wird aus PAA-Lösung (35 Gew.-% in Wasser, *Sigma Aldrich*) und LiOH (99,995 %, *Thermo Fisher*) hergestellt. Die PAA-Lösung wird hierzu durch Zugabe von deionisiertem Wasser auf eine Konzentration von 10 Gew.-% verdünnt und unter stetigem Rühren durch sukzessive Zugabe von LiOH über mehrere Stunden der pH-Wert auf 7 erhöht.

Die Elektrodentinte, ausgenommen während der Leitadditivvariation, besteht aus dem Aktivmaterial (AM), dem Leitadditiv CB sowie dem jeweiligen Bindemittel im (Massen-) Verhältnis 85:10:5, dispergiert in Wasser.

Die Mixtur wird in einem Planeten-Zentrifugalmischer (ARE 250 CE, *Thinky*) zehn Minuten lang bei 1600 rpm (Misch- und Entschäumungsmodus für jeweils 5 Minuten) gemischt, um eine Tinte mit einer Viskosität von etwa 2 Pa s bei einer Scherrate von $12,5 \text{ s}^{-1}$ zu erhalten. Die Scherrate resultiert aus der Nassfilmdicke von 400 μm und der Beschichtungsgeschwindigkeit von 5 mm s^{-1} . Die Elektrodentinte wird mittels Rakelverfahren (ZUA 200, *Zehntner*) unter Zuhilfenahme eines Filmauftragsgeräts (COATMASTER 509/MC-I, *Erichsen*) auf einer Kupferfolie (20 μm , *Schlenk*) nass aufgetragen. Anschließend werden die Elektroden über Nacht bei Raumtemperatur an Luft in einem mit Kieselgel gefüllten Trockenschrank (vor-) getrocknet.

Für die Lithiumnitrat-Imprägnierung der Siliziumanoden wird LiNO_3 (> 98 %, *Merck*) in Ethanol (> 99,5 %, *VWR Chemicals*) gelöst. Für die Lithiumfluorid-Zugabe werden LiF -Nanopartikel ($d_{50} = 0,65 \mu\text{m}$) in n-Propanol (> 99,5 %, *VWR Chemicals*) mittels Ultraschallbehandlung (re-)dispergiert (30 min im US-Bad, gefolgt von 30 s mit gepulster US-Sonotrode). Die Herstellung der Lithiumfluoridpartikel kann bei *Kutter et al.* nachgelesen werden (dort als „Filler B“ bezeichnet) [142]. Für die Imprägnierung mit Phosphorpentoxid (Qualität MQ200, *Merck*) wird in der *Glovebox* eine P_2O_5 -Dispersion in Dimethylcarbonat hergestellt (3 h auf Magnetrührer bei 800 rpm). In Anlehnung an *Haufe et al.* werden alle Dispersionen bzw. Lösungen mit einer Konzentration von 22 mg ml^{-1} hergestellt [143]. Mit dem Ziel einer Beladung von $0,37 \text{ mg cm}^{-2}$ [143] werden vor Zellaufbau jeweils $19,2 \mu\text{l}$ (zweistufig je $9,6 \mu\text{l}$) auf die Elektrode aufgetropft. Die Elektroden mit LiNO_3 - und LiF -Additiv werden im Anschluss wie üblich im Rohofen getrocknet (Ablauf in nachfolgendem Kapitel 4.6). Die Elektrode mit P_2O_5 wird vorab im Rohofen getrocknet, wobei das in der *Glovebox* aufgetropfte DMC anschließend über Nacht abdampfen soll.

Dynamische Viskositätsmessung

Zur Ermittlung der dynamischen Viskosität wird das Rheometer MCR 702 Multidrive (*Anton Paar*) unter Verwendung des Einplatten-Messsystems verwendet. Dabei wird die notwendige Schubspannung im Scherratenbereich von $0,1$ bis 1000 s^{-1} ermittelt. Vorab wird die Scherrate einmalig schrittweise von 100 auf $0,1 \text{ s}^{-1}$ reduziert, um eine homogene Dispersionsverteilung zwischen den Platten zu gewährleisten. Ferner wird mit demselben Gerät im Anschluss eine Thixotropie-Messung durchgeführt. Hierbei wird die Scherrate innerhalb von 90 s von 10 auf $0,1 \text{ s}^{-1}$ reduziert und anschließend für 120 s konstant gehalten, bevor sie schlagartig auf 1000 s^{-1} erhöht wird. Nach 40 s (bei 1000 s^{-1}) wird die Scherrate wieder auf $0,1 \text{ s}^{-1}$ abgesenkt und für 120 s die (veränderte) Viskosität bestimmt.

Kontaktwinkelmessung

Die Kontaktwinkelmessungen zur Bestimmung der Elektrolytzugänglichkeit werden mit dem Kontaktwinkelmessgerät DSA 100 (*Krüss*) mit reinem Dimethylcarbonat (DMC) oder deionisiertem Wasser durchgeführt. Die in der Arbeit abgebildeten Aufnahmen zeigen die Kontaktwinkel direkt nach Auftreffen der Flüssigkeit auf die Elektrodenoberfläche.

4.6 Elektrochemische Charakterisierung

Vor Aufbau der Batteriezellen müssen die Elektroden mit einem Elektrodenschneider (El-Cut 12 mm, *El Cell*) zu *Coins* mit einem Durchmesser von 12 mm ausgestanzt, gewogen und bei $110 \text{ }^\circ\text{C}$ mindestens für zwölf Stunden in Argonatmosphäre (99,999 %, *Rießner Gase*) im Rohofen (kontinuierlich überströmt mit $12 \text{ l}_\text{N} \text{ h}^{-1}$) getrocknet werden. Anschließend können die Batterien in einer mit Argon gefüllten *Glovebox* (O_2 - und H_2O -Gehalt $< 1 \text{ ppm}$) im Halbzellaufbau vom Typ Knopfzelle (Swagelok-Zelle) assembliert werden. In Abbildung 17 ist der Aufbau der sog. Swagelok-Zelle in Form einer Explosionszeichnung illustriert.

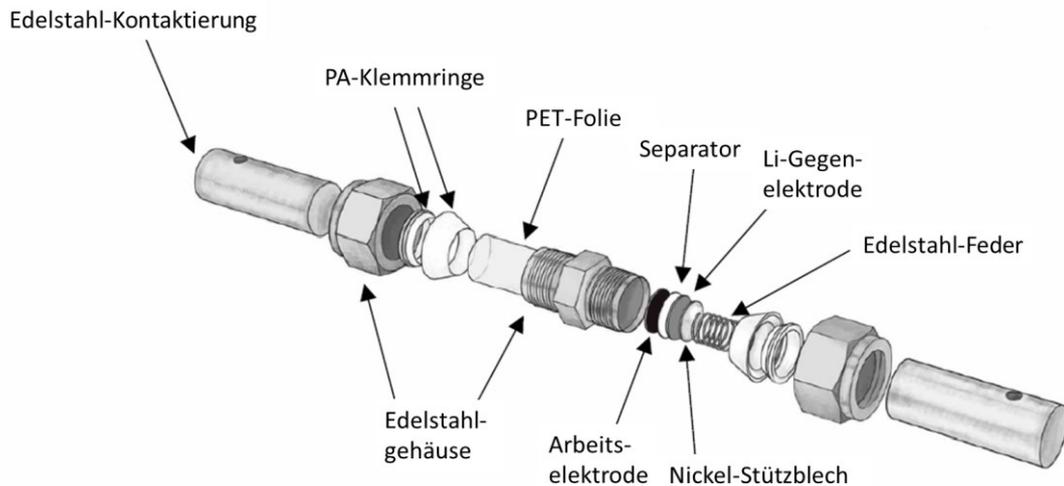


Abbildung 17: Aufbau der zur elektrochemischen Charakterisierung verwendeten Swagelok-Zelle (Typ Knopfzelle); modifizierte Darstellung nach der Abbildung in der Abschlussarbeit von M. Reichel.

Lithium, ausgestanzt aus Lithiumfolie (Durchmesser = 12 mm, Höhe = 750 μm , *Alfa Aesar*), wird als Gegenelektrode und Whatman GF/C Glasmikrofaserfilter (125 μm , Sigma Aldrich) als Separator ($d = 12,5 \text{ mm}$) verwendet. Um einen konstanten Druck von etwa 0,05 MPa auf den Zell-Stack zu gewährleisten, werden eine Stahlfeder (1.4310, *Gutekunst Federn*) und ein Nickel Coin ($d = 12 \text{ mm}$, $h = 500 \mu\text{m}$; *HMW Hauner*) auf der Lithium-Gegenelektrode platziert.

Im Rahmen der Arbeit werden verschiedene (kommerziell-erwerbliche) Elektrolyte verwendet. Bei den (Si)-rGO-Materialien wird als Leitsalz immer LiPF_6 (1 M) verwendet. Die drei Lösemittelkombinationen Fluorethylencarbonat mit Diethylcarbonat (FEC/DEC, im Volumenverhältnis 1:4), Ethylencarbonat mit Dimethylcarbonat (EC/DMC, $v/v = 1:1$) und Ethylencarbonat mit Ethylmethylcarbonat (EC/EMC, $v/v = 3:7$) werden zur Lösung des Leitsalzes genutzt. Für die Schwefel-haltigen Aktivmaterialien wird als Leitsalz Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)amid (LiTFSi , 1 M) unter Zugabe von Lithiumnitrat (0,2 M) gewählt, gelöst in 1,3-Dioxolan (DOL) und 1,2-Dimethoxyethan (DME) im Volumenverhältnis 1:1. Die zugegebene Elektrolytmenge beträgt bei allen Versuchen 150 μl .

Galvanostatische Zyklisierung (GSC)

Zur galvanostatischen Analyse der Batteriezellen werden unterschiedliche Zyklisierungsprotokolle verwendet, die im Folgenden nacheinander vorgestellt werden sollen. Die Messungen werden mit den beiden Potentiostaten CTS Lab (*BaSyTec*) und VMP 3 (*Biologic*) durchgeführt. Tabelle 6 gibt das verwendete Zyklisierungsprotokoll zur Charakterisierung der unterschiedlichen (r)GO-Materialien ohne Zugabe von Silizium oder Schwefel.

Tabelle 6: Zyklisierungsprotokoll zur elektrochemischen Charakterisierung der Filmelektroden mit den (r)GO-Aktivmaterialien (GO, rGO_{RST}, rGO_{700Ar}, rGO_{700Ar/H2} und rGO_{1000Ar/H2}).

Vorgang	Stromrate	Abbruchkriterium	Beschreibung
OCV (Pause)	-	$t > 30 \text{ s}$	Ermittlung des Ruhepotentials
Start Zyklisierung			
Entladung	C/10	$U < 0,01 \text{ V}$	Lithiierung des (r)GO-Materials
Ladung	C/10	$U > 1,5 \text{ V}$	Delithiierung des (r)GO-Materials
OCV (Pause)	-	$t > 30 \text{ s}$	Messung des Ruhepotentials
Wiederholung bis 100 Zyklen erreicht			

In Tabelle 7 ist das Zyklierprotokoll für die Si-rGO Materialien aus dem Kugelmahlverfahren gegeben. Da die Aktivmaterialien aufgrund der Herstellungsmethode sehr verdichtet vorliegen und somit hohe Diffusionslimitierungen zu erwarten sind, wird nach der ersten (galvanostatischen) Lithiierung eine zehnstündige Spannungshaltezeit eingefügt (engl. *constant voltage step*), währenddessen zusätzliches kristallines Silizium lithiiert und damit aktiviert werden kann.

Die Si/rGO Komposite aus der Reaktivsprühtrocknung sind weit weniger verdichtet und die Si-Partikel liegen signifikant feiner verteilt vor, sodass ein Konstantspannungsschritt während der Formierung nicht zwingend erforderlich ist. Ferner ist die Zyklenbeständigkeit durch das Herstellungsverfahren erhöht, sodass 100 Vollzyklen bei C/10 untersucht werden, bevor die C-Ratenvariation beginnt (siehe Tabelle 8).

Tabelle 7: Zyklierprotokoll zur elektrochemischen Charakterisierung der Filmelektroden mit Si-rGO_{KM} als Aktivmaterial, hergestellt über das Kugelmahlverfahren zur Ermittlung der Einflüsse von Leitadditiv-Anteil (0, 5 und 10 Gew.-%) und Binderzusammensetzung (LiPAA, CMC/SBR = 3:1, 1:1 oder 1:3).

Vorgang	Stromrate	Abbruchkriterium	Beschreibung
OCV (Pause)	-	$t > 30 \text{ s}$	Ermittlung des Ruhepotentials
Formierungszyklus			
Entladung	C/10	$U < 0,01 \text{ V}$	Lithiierung des Aktivmaterials
Entladung	$\neq \text{konst.}$	$t > 10 \text{ h}$ ($U = 0,01 \text{ V}$)	Lithiierung bei konstanter Spannung
Ladung	C/10	$U > 1,5 \text{ V}$	Delithiierung des Aktivmaterials
Start Zyklierung 1 (50x C/10)			
Entladung	C/10	$U < 0,01 \text{ V}$	Lithiierung des Aktivmaterials
Ladung	C/10	$U > 1,5 \text{ V}$	Delithiierung des Aktivmaterials
Wiederholung bis 50 Zyklen erreicht			
Start Zyklierung 2 (5x C/5)			
Entladung	C/5	$U < 0,01 \text{ V}$	Lithiierung des Aktivmaterials
Ladung	C/5	$U > 1,5 \text{ V}$	Delithiierung des Aktivmaterials
Wiederholung bis 5 Zyklen erreicht			
Start Zyklierung 3 (5x C/2)			
Entladung	C/2	$U < 0,01 \text{ V}$	Lithiierung des Aktivmaterials
Ladung	C/2	$U > 1,5 \text{ V}$	Delithiierung des Aktivmaterials
Wiederholung bis 5 Zyklen erreicht			
Start Zyklierung 4 (5x 1 C)			
Entladung	1 C	$U < 0,01 \text{ V}$	Lithiierung des Aktivmaterials
Ladung	1 C	$U > 1,5 \text{ V}$	Delithiierung des Aktivmaterials
Wiederholung bis 5 Zyklen erreicht			
Start Zyklierung 5 (5x C/10)			
Entladung	C/10	$U < 0,01 \text{ V}$	Lithiierung des Aktivmaterials
Ladung	C/10	$U > 1,5 \text{ V}$	Delithiierung des Aktivmaterials
Wiederholung bis 5 Zyklen erreicht			

Tabelle 8: Zyklrierprotokoll zur elektrochemischen Charakterisierung der Filmelektroden mit Si-rGO_{RST} Aktivmaterialien (Si₃FGO_{RST}, Si₅,5rGO_{RST}, Si₁₁,5rGO_{RST} und Si₁₁,5rGO_{700Ar/H2}), hergestellt via Reaktivsprühtrocknung zur Ermittlung des Einflusses von Siliziumgehalt, Elektrolytzusammensetzung sowie zugegebener Elektrolytadditiven.

Vorgang	Stromrate	Abbruchkriterium	Beschreibung
OCV (Pause)	-	t > 30 s	Messung des Ruhepotentials
Start Zyklrierung 1 (100x C/10)			
Entladung	C/10	U < 0,01 V	Lithiierung des Aktivmaterials
Ladung	C/10	U > 1,5 V	Delithiierung des Aktivmaterials
OCV (Pause)	-	t > 30 s	Ermittlung des Ruhepotentials
Wiederholung bis 100 Zyklen erreicht			
Start Zyklrierung 2 (5x C/5)			
Entladung	C/5	U < 0,01 V	Lithiierung des Aktivmaterials
Ladung	C/5	U > 1,5 V	Delithiierung des Aktivmaterials
OCV (Pause)	-	t > 30 s	Ermittlung des Ruhepotentials
Wiederholung bis 5 Zyklen erreicht			
Start Zyklrierung 3 (5x C/2)			
Entladung	C/2	U < 0,01 V	Lithiierung des Aktivmaterials
Ladung	C/2	U > 1,5 V	Delithiierung des Aktivmaterials
OCV (Pause)	-	t > 30 s	Ermittlung des Ruhepotentials
Wiederholung bis 5 Zyklen erreicht			
Start Zyklrierung 4 (5x 1 C)			
Entladung	1 C	U < 0,01 V	Lithiierung des Aktivmaterials
Ladung	1 C	U > 1,5 V	Delithiierung des Aktivmaterials
OCV (Pause)	-	t > 30 s	Ermittlung des Ruhepotentials
Wiederholung bis 5 Zyklen erreicht			
Start Zyklrierung 5 (5x C/10)			
Entladung	C/10	U < 0,01 V	Lithiierung des Aktivmaterials
Ladung	C/10	U > 1,5 V	Delithiierung des Aktivmaterials
OCV (Pause)	-	t > 30 s	Ermittlung des Ruhepotentials
Wiederholung bis 5 Zyklen erreicht			

Zur Charakterisierung der Schwefel-Kohlenstoff-Komposite werden anfangs nur 20 (De-) Lithiierungszyklen untersucht, um den Zeitaufwand zur Ermittlung des Einflusses der Sauerstofffunktionalisierung zu minimieren. In Tabelle 9 ist das Zyklrierprotokoll mit den Spannungsgrenzen des Kathodenmaterials gegeben.

Tabelle 9: Zyklrierprotokoll zur elektrochemischen Charakterisierung der Filmelektroden mit S/(r)GO-Aktivmaterialien (S/GO, Si/rGO, Si/rGO_{700Ar/HZ}, Si/rGO_{190Ar (KM→RO)}, Si/rGO_{190Ar (RO→KM)}, S/rGO_{210Ar (RO→KM)} und S/rGO_{250Ar (RO→KM)}).

Vorgang	Stromrate	Abbruchkriterium	Beschreibung
OCV (Pause)	-	t > 30 s	Messung des Ruhepotentials
Start Zyklrierung			
Entladung	C/10	U < 1,7 V	Lithiierung des (r)GO-Materials
Ladung	C/10	U > 2,5 V	Delithiierung des (r)GO-Materials
OCV (Pause)	-	t > 10 s	Ermittlung des Ruhepotentials
Wiederholung bis 20 Zyklen erreicht			

Zur Ermittlung des Einflusses einer S-freien rGO-Schutzschicht wird die Zyklenzahl auf 100 Zyklen (bei C/10) erhöht und eine C-Ratenvariation angefügt (siehe Tabelle 10).

Tabelle 10: Zyklrierprotokoll zur elektrochemischen Charakterisierung der Filmelektroden mit S/(r)GO-Aktivmaterialien mit und ohne rGO-Schutzschicht (S/GO, Si/rGO_{190Ar (RO→KM)} und S/GO + rGO_{190Ar}).

Vorgang	Stromrate	Abbruchkriterium	Beschreibung
OCV (Pause)	-	t > 30 s	Messung des Ruhepotentials
Start Zyklrierung 1 (100x C/10)			
Entladung	C/10	U < 1,7 V	Lithiierung des Aktivmaterials
Ladung	C/10	U > 2,5 V	Delithiierung des Aktivmaterials
OCV (Pause)	-	t > 10 s	Ermittlung des Ruhepotentials
Wiederholung bis 100 Zyklen erreicht			
Start Zyklrierung 2 (5x C/5)			
Entladung	C/5	U < 1,7 V	Lithiierung des Aktivmaterials
Ladung	C/5	U > 2,5 V	Delithiierung des Aktivmaterials
OCV (Pause)	-	t > 10 s	Ermittlung des Ruhepotentials
Wiederholung bis 5 Zyklen erreicht			
Start Zyklrierung 3 (5x C/2)			
Entladung	C/2	U < 1,7 V	Lithiierung des Aktivmaterials
Ladung	C/2	U > 2,5 V	Delithiierung des Aktivmaterials
OCV (Pause)	-	t > 10 s	Ermittlung des Ruhepotentials
Wiederholung bis 5 Zyklen erreicht			
Start Zyklrierung 4 (5x 1 C)			
Entladung	1 C	U < 1,7 V	Lithiierung des Aktivmaterials
Ladung	1 C	U > 2,5 V	Delithiierung des Aktivmaterials
OCV (Pause)	-	t > 10 s	Ermittlung des Ruhepotentials
Wiederholung bis 5 Zyklen erreicht			
Start Zyklrierung 5 (5x C/10)			
Entladung	C/10	U < 1,7 V	Lithiierung des Aktivmaterials
Ladung	C/10	U > 2,5 V	Delithiierung des Aktivmaterials
OCV (Pause)	-	t > 10 s	Ermittlung des Ruhepotentials
Wiederholung bis 5 Zyklen erreicht			

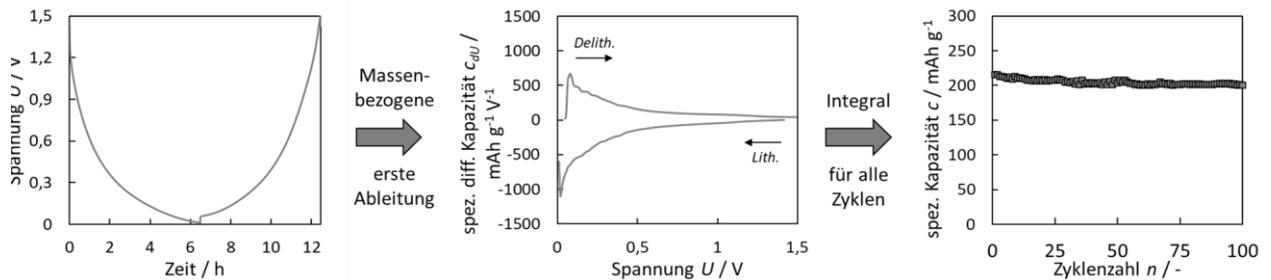


Abbildung 18: Überblick über Datenverarbeitung und Visualisierung der Ergebnisse aus der Galvanostatischen Zyklierung (GSC).

Aus den galvanostatischen Zyklierungen können verschiedene Informationen gewonnen und Darstellungsweisen realisiert werden. Abbildung 18 gibt einen Überblick über die Datenverarbeitung.

Die massenspezifischen Kapazitäten bzw. Kapazitätsänderungen werden stets auf die Masse des Aktivmaterials bezogen, also im Falle der (r)GO bzw. Si-rGO Materialien auf $m_{(r)GO}$ bzw. $m_{Si/rGO}$. Für die S/(r)GO-Kathodenmaterialien gilt lediglich die Schwefelmasse als Aktivmaterial (m_S), da im Potentialbereich zwischen 1,7 und 2,5 V vs. Li/Li⁺ kein Kohlenstoff (de-) lithiiert wird, (r)GO also lediglich als leitfähige Matrix fungiert. Stromkollektorfolie (Kupfer oder Aluminium), Binder (CMC, SBR und LiPAA) sowie Leitadditiv (CB) werden aus demselben Grund nicht berücksichtigt. Die Berechnung der spezifischen Kapazitäten muss nicht, wie eventuell durch Abbildung 18 suggeriert werden könnte, über die Analyse der spezifischen differentiellen Kapazitäten (c_{du}) erfolgen, sondern kann direkt aus dem jeweiligen Endwert der Spannung-über-Zeit-Auftragung abgelesen und auf die Masse an Aktivmaterial bezogen werden:

$$c_{spez.} = \frac{C}{\omega_{AM} \cdot (m_{Elektrode} - m_{Stromkollektor})} \quad \text{Gleichung (4-8)}$$

Mit:

$$\omega_{AM} = \omega_{(Si)-rGO} \text{ bzw. } \omega_S \cdot \omega_{S/(r)GO} \quad \text{Gleichung (4-9)}$$

Hierbei ist C die via GSC ermittelte Kapazität (in mAh), $m_{Elektrode}$ die gewogene Elektrode mit Aktivmaterialbeschichtung, $m_{Stromkollektor}$ das Gewicht des jeweiligen Coins ohne Beschichtung, ω_{AM} ist der Feststoffmassenanteil an Aktivmaterial in der Elektrodentinte und damit auch auf der Beschichtung und ω_S der mittels CHNS-O Elementaranalyse bestimmte Schwefelgehalt in den jeweiligen S/(r)GO Komposit.

Cyclovoltammetrie (CV)

Redoxpotentiale sowie Reversibilität der Elektrodenvorgänge an Filmelektroden aus S/(r)GO-Kompositen werden mit Hilfe der Cyclovoltammetrie am Potentiostaten VMP3 (*Biologic*) untersucht. Ausgehend vom Ruhepotential der assemblierten Li-S-Batterien wird das Potential bei konstanter Scan-Rate von $0,02 \text{ mV s}^{-1}$ auf 1,7 V vs. Li/Li⁺ reduziert und dabei die Stromantwort gemessen. Anschließend wird die Spannung bei selbiger Vorschubgeschwindigkeit ($0,02 \text{ mV s}^{-1}$) auf 2,5 V vs. Li/Li⁺ erhöht. Auf diese Weise werden bis zu zehn CV-Zyklen pro Batteriezelle untersucht.

Galvanostatische Impedanzspektroskopie (GEIS)

Mit Hilfe der Galvanostatischen Impedanzspektroskopie können Innen- und Ladungsdurchtrittswiderstände der zu untersuchenden Zellen vor und nach der galvanostatischen Zyklisierung ermittelt werden. Hierzu werden diese ausgehend vom Ruhepotential mit einem Wechselstrom (Amplitude: 0,1 mA, Frequenzbereich: 1 MHz bis 0,1 Hz) beaufschlagt und die frequenzabhängige Spannungsantwort ermittelt. Zur Ermittlung der zellspezifischen Impedanzspektren wird der Potentiostat Reference 600 (*Gamry*) verwendet.

Die GEIS-Methode wird außerdem zur Ermittlung der Elektronenleitfähigkeiten von Filmelektroden und Pulverschüttungen in Swagelok-Zellaufbauten genutzt. Hierzu werden mit Hilfe einer Universalprüfmaschine Serie 5569 (*Instron*) die Anpressdrücke 0,1, 0,5 sowie 1,0 MPa realisiert und dabei unter Belastung die resultierende (Schütt-) Höhe ermittelt. Bei jedem der drei Druckpunkte wird mit dem Potentiostaten Reference 600 (*Gamry*) ein Wechselstrom (Amplitude: 0,05 mA, Frequenzbereich: 1000 bis 10 Hz) durch die Pulverschüttung bzw. die Filmelektrode initiiert und die entsprechende Spannungsantwort gemessen. Die elektrische Leitfähigkeit σ berechnet sich dann wie folgt:

$$\sigma = \frac{h}{R_{\sigma} \cdot A} \qquad \text{Gleichung (4-10)}$$

Hierbei beschreibt h die Höhe der Pulverschüttung bzw. der Filmelektrode bei dem jeweiligen Anpressdruck, R_{σ} den über den Frequenzbereich gemittelten realen Widerstand und A die Elektroden- (12 mm) bzw. die Pulverschüttungsquerschnittsfläche (12,5 mm).

5. Ergebnisse und Diskussion

Das nachfolgende Ergebniskapitel ist in drei größere Themenbereiche gegliedert. Zu Beginn wird das Verfahren der Reaktivsprühtrocknung von Graphitoxid bzw. Graphitoxid-Kompositen beschrieben. Im Anschluss wird der Fokus auf Silizium-haltige Komposite aus diesem Prozess für die Anwendung als Anodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien gelegt. Zuletzt wird die Eignung dieser rGO-Materialien als Matrixmaterial in Kathoden für Lithium-Schwefel-Batterien untersucht.

5.1 Reaktivsprühtrocknung von Graphitoxid

Im Folgenden wird das Verfahren der Reaktivsprühtrocknung für die Reduktion von Graphitoxid diskutiert. Teile der gezeigten Ergebnisse sind in den Publikationen „*Reactive Spray Drying as a One-Step Synthesis Approach towards Si/rGO Anode Materials for Lithium-Ion Batteries*“ [144] und „*Impact of Functional Groups in Reduced Graphene Oxide Matrices for High Energy Anodes in Lithium-Ion Batteries*“ enthalten [145]. Um eine verfahrenstechnische Anlage auslegen zu können, ist die Kenntnis der Kinetik der Reduktionsreaktion essentiell. Daher werden die kinetischen Parameter zu Beginn des Kapitels mittels thermogravimetrischen Analysen bestimmt. Infrarotspektroskopie und Massenspektrometrie dienen dabei zur Analyse der während der Reaktion entstehenden Gase. Da mit Hilfe des Verfahrens Silizium-Nanopartikel in eine rGO-Matrix eingebettet werden sollen, werden diese Analysen simultan mit kommerziell-erwerblichen Si-Nanopartikeln durchgeführt. Im Anschluss an die kinetischen Untersuchungen wird eine Reaktivsprühtrocknungsanlage bzw. der Reaktor im Labormaßstab ausgelegt und modelliert. Im Weiteren wird das über diese Anlage hergestellte rGO umfassend physikochemisch charakterisiert. Um den Einfluss des Reduktionsgrades ermitteln zu können, werden zudem verschiedene thermische Nachbehandlungen durchgeführt. Hierbei werden sowohl die Atmosphäre (inert: Argon; reduzierend: Argon/Wasserstoff) als auch die Temperatur (700; 1000 °C) variiert. Ferner werden die verschiedenen rGO-Materialien unter Zugabe von Binder und Leitfähigkeitsadditiv mittels Rakelverfahren zu Elektroden weiterverarbeitet und elektrochemisch im Halbzellenaufbau gegen Lithium charakterisiert. Abschließend wird aus den so erlangten Erkenntnissen das verfahrenstechnische *Scale-Up* der Reaktivsprühtrocknung im Technikumsmaßstab vorgestellt.

5.1.1 Kinetik der thermischen Reduktion von Graphitoxid

Da es sich bei der angestrebten GO-Reduktion um eine thermische Zerfallsreaktion unter Bildung gasförmiger Reaktionsprodukte handelt, kann die Kinetik der Reaktion mit Hilfe der Thermogravimetrie untersucht werden. Im Unterschied zu den aus der Literatur bekannten thermischen Reduktionsverfahren befindet sich als Folge der Kombination mit der Sprühtrocknung gasförmiges Wasser in der Atmosphäre. In nachfolgender Abbildung 19 a) wird die Massenänderung der GO-Reduktion in Abhängigkeit der Atmosphäre in einem Temperaturbereich zwischen 25 und 1000 °C gezeigt. Das im Reaktionsgas enthaltene Wasser kann außerdem Einfluss auf die Siliziumoxidation nehmen, daher sind zudem in Abbildung 19 b) die Ergebnisse für die verwendeten Si-Nanopartikel gezeigt. Aus den thermogravimetrischen Daten in Abbildung 19 a) wird ersichtlich, dass die gewünschte (Haupt-) Reaktion von GO zu rGO in allen untersuchten Atmosphären um 200 °C stattfindet. Die Reaktion führt zu einer Feststoffmassenabnahme von etwa 30 Gew.-%. In diesem Temperaturbereich ist auch kein signifikanter Unterschied zwischen den untersuchten Atmosphären bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten. Oberhalb von 400 °C reagiert der Kohlenstoff, wenn ungesiebt, in zwei Stufen mit dem in der synthetischen Luft vorhandenen Sauerstoff. Diese zweistufige Reaktion ist durch die Koexistenz von teil- und nicht-oxidiertem Graphit im Ausgangsmaterial zu erklären.

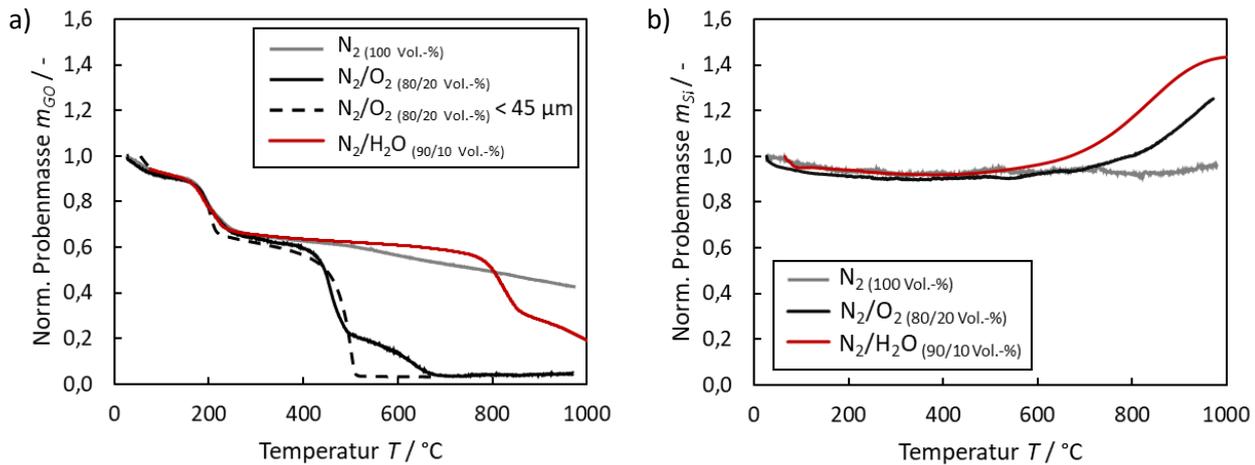


Abbildung 19: Normierte Feststoffmassenänderungen von a) Graphitoxid (GO; gesiebt < 45 μm und ungesiebt) und b) Silizium-Nanopartikeln (Si_{NP}) bei Temperaturerhöhung von 25 bis 1000 $^\circ\text{C}$ in synthetischer Luft, Stickstoff sowie Stickstoff-Wasser-Atmosphäre (Temperaturrampe: 2 K min^{-1}).

Der oxidierte Teil des Kohlenstoffs (GO) reagiert bei etwa 200 $^\circ\text{C}$ zu Graphen-ähnlichem rGO und weist aufgrund der damit verbundenen Exfolierung eine deutlich größere Oberfläche sowie zusätzliche Kohlenstoffgitterdefekte auf als Graphit, der zuvor nicht oxidiert wurde. Dies führt zur früheren und schnelleren Oxidation an der Luft. Daraus resultierend läuft die Verbrennung zweistufig ab. Ein ähnliches zweistufiges Verhalten ist in der Stickstoff-Wasser-Atmosphäre bei 800 $^\circ\text{C}$ zu beobachten. Theoretische Überlegungen weisen in diesem Temperaturbereich auf die Bildung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid durch die Reaktion von Kohlenstoff mit Wasser hin. In Stickstoff kann ab 500 $^\circ\text{C}$ eine geringe kontinuierliche Abnahme der Masse beobachtet werden. Hier kommt es zu einer weiteren Reaktion von Sauerstoffgruppen innerhalb des Kohlenstoffgitters in Kombination mit einer Neubildung der graphitischen Struktur.

Vergleichbare thermogravimetrische Untersuchungen werden mit der zweiten Komponente des angestrebten Si-rGO-Komposits, den Si-Nanopartikeln (Si_{NP}), durchgeführt (Abbildung 19 b). Wie erwartet, kann in reiner Stickstoffatmosphäre keine Massenänderung und damit keine Reaktion beobachtet werden. In Stickstoff-Sauerstoff- oder Stickstoff-Wasser-Atmosphären kommt es jedoch bei Temperaturen über 600 $^\circ\text{C}$ zu einer (zusätzlichen) Oxidation des Siliziums. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die verwendeten Nanopartikel bereits eine dünne Oxidschicht auf der Oberfläche haben, die sie vor zusätzlicher Oxidation bei niedrigeren Temperaturen schützt. Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) des Si-Rohmaterials ergab einen Si-Gehalt von 84 Gew.-%. Es ist davon auszugehen, dass die restlichen 16 Gew.-% hauptsächlich aus Sauerstoff bestehen. Aus der Literatur ist bereits bekannt, dass Wasser(-dampf) Silizium bei niedrigeren Temperaturen oxidiert als „trockener“ Sauerstoff, was allerdings auch mit einer stärker defekten amorphen Struktur einhergeht [146,147]. Hier ist eine zusätzliche Oxidation des Si in $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ ab 600 $^\circ\text{C}$, in N_2/O_2 ab etwa 700 $^\circ\text{C}$ zu beobachten. Aus den TGA-Ergebnissen wird klar, dass für die Reaktivsprühtrocknung von Si-rGO Kompositen eine Höchsttemperatur von 600 $^\circ\text{C}$ festgelegt werden sollte, um eine zusätzliche unerwünschte Oxidation der Si-Nanopartikel während des Prozesses auszuschließen. Die Reaktionskinetik der Si-Oxidation ist bei Temperaturen unter 600 $^\circ\text{C}$ noch so langsam, dass die zusätzliche Oxidation aufgrund der nur geringen Verweilzeit vernachlässigbar ist. Die entstehenden Gase werden mittels FT-IR Spektroskopie und Massenspektrometrie analysiert (Abbildung 20). Um eine Überlagerung der Kohlenmonoxid-Signale mit dem Inertgas Stickstoff ($m/z_{\text{CO}} = m/z_{\text{N}_2} = 28$) zu vermeiden, werden hier die Ergebnisse der TGA/MS-Messungen in Helium-Atmosphäre gezeigt.

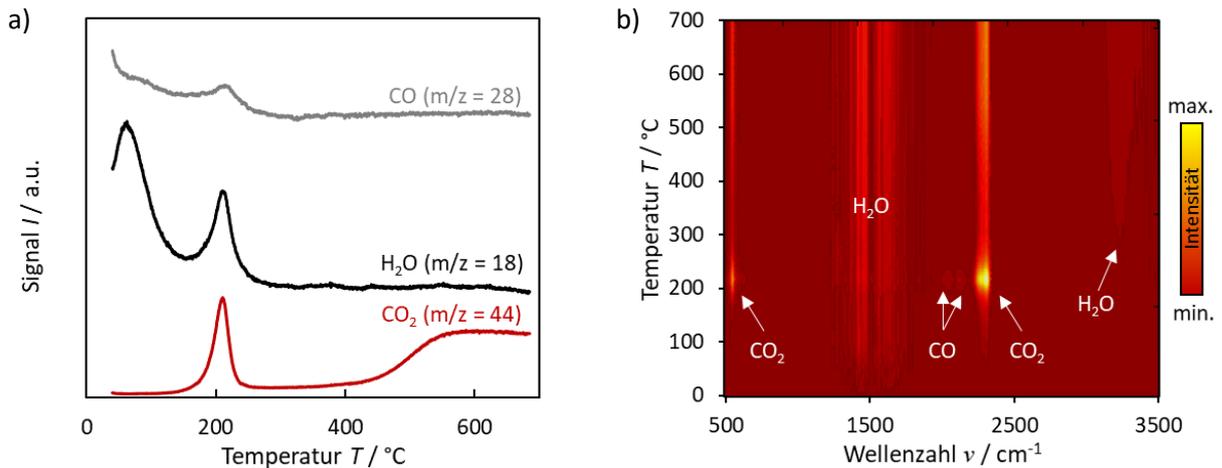


Abbildung 20: Analyse der während der thermischen Zerfallsreaktion von GO entstehenden Gase via a) Massenspektrometrie und b) Fourier-Transformierter Infrarotspektroskopie (TGA-Bedingungen: 2 K min⁻¹ in Helium).

Die Ergebnisse der Massenspektrometrie zeigen, dass nach der Trocknungsphase um 100 °C, bei der lediglich Wasser als entstehendes Gas detektiert wird, während der Zerfallsreaktion um 200 °C zusätzlich CO₂ und CO entstehen. Im Anschluss ab etwa 400 °C steigt das CO₂-Signal erneut an. Es kommt hier also zu einer weiteren Reaktion von Sauerstoff-haltigen Gruppen innerhalb des Kohlenstoffgitters unter Neubildung einer graphitischen Struktur, bei der Kohlendioxid freigesetzt wird. Die Infrarotspektroskopie bestätigt die Ergebnisse und Interpretation der Massenspektrometrie. Für Kohlendioxid zeigen sich sowohl die charakteristische asymmetrische C=O Streckschwingung um 2350 cm⁻¹ [148] als auch die geringer ausgeprägten O=C=O Biegeschwingungen um 650 cm⁻¹ [148]. Daneben kann um 200 °C die charakteristische Doppelbande von Kohlenmonoxid zwischen 2000 und 2250 cm⁻¹ [148] detektiert werden. Der Nachweis von Wasser im Abgas ist via FT-IR grundsätzlich schwierig wegen der verwendeten hygroskopischen Kaliumbromid-Fenster. Im Bereich um 1500 cm⁻¹ äußert sich dies durch eine breite und starke H₂O Deformationsschwingung [149] über den gesamten Temperaturbereich. Mit steigender Versuchszeit und -temperatur kann dennoch zunehmend die OH-Streckschwingung um 3400 cm⁻¹ [149] detektiert werden.

Im Folgenden soll die (Haupt-) Reaktion von GO zu rGO im Temperaturbereich um 200 °C zur Bestimmung der Reaktionskinetik detaillierter betrachtet werden. Hierzu werden in der Thermogravimetrie einerseits unterschiedliche Maximaltemperaturen mit anschließender Haltezeit betrachtet, um zu bestimmen, ob die ablaufende(n) Reaktion(en) lediglich kinetisch limitiert ist bzw. sind oder ob unterschiedliche Mindestaktivierungsenergien für einzelne Teilreaktionen erforderlich sind. Andererseits wird die Massenänderung bei verschiedenen Heizrampen untersucht, um die Messgenauigkeit sowie die Validität der bestimmten Zerfallskinetik zu erhöhen. In Abbildung 21 sind die gemessenen Massenänderungen dargestellt. Es kann beobachtet werden, dass unterschiedliche Maximaltemperaturen, auch wenn sie über 200 °C liegen, zu unterschiedlichen Feststoffmasseänderungen während des Versuchs führen. Es ist bekannt, dass es sich bei der thermischen Reduktion von GO um eine komplexe, mehrstufige Abbau- bzw. Zerfallsreaktion handelt [40]. Die verschiedenen Plateaus in Abbildung 21 a) lassen darauf schließen, dass die unterschiedlichen funktionellen Gruppen in GO verschiedene Aktivierungsenergien benötigen, um zu reagieren. Es liegt also keine rein kinetische Limitierung vor und lange Verweilzeiten bei (zu) niedrigen Temperaturen reichen nicht aus, um die Reaktion vollständig ablaufen zu lassen. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Mindesttemperatur bei etwa 230 °C liegt.

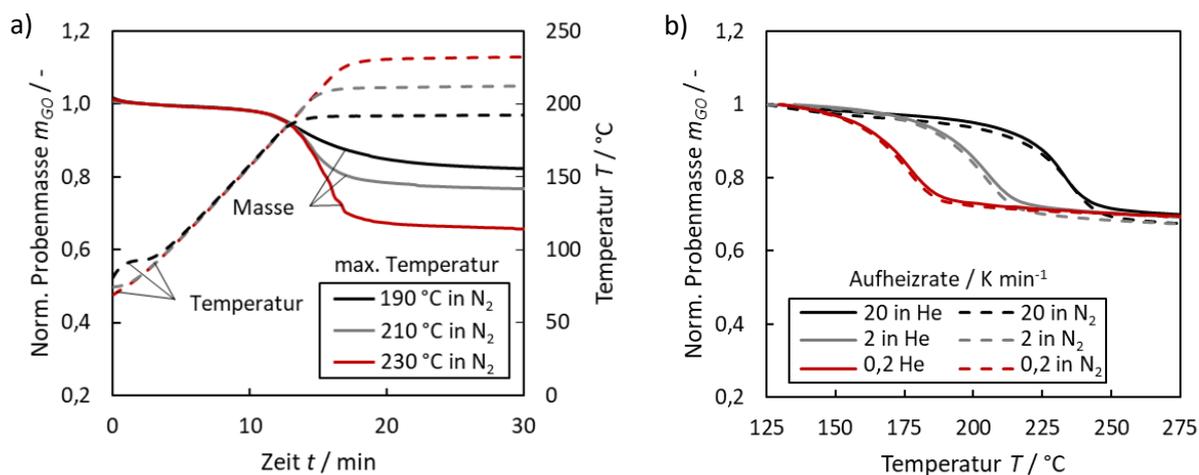


Abbildung 21: Normierte Feststoffmassenänderungen von Graphitoxid (GO) a) bis zu unterschiedlichen Maximaltemperaturen (190, 210 und 230 °C) in Stickstoff sowie b) unter Verwendung unterschiedlicher Temperaturrampen (0,2, 2 und 20 $K \text{ min}^{-1}$) im Temperaturbereich zwischen 125 und 275 °C in Stickstoff und Helium.

Des Weiteren wird die Massenänderung der GO-Reduktion bei unterschiedlichen Aufheizrampen sowie in unterschiedlichen Inertgasen (N_2 und He) betrachtet (Abbildung 21 b). Wie erwartet, läuft die Reaktion mit Erhöhung der Heizrate bei scheinbar erhöhten Temperaturen ab: die Kinetik der Reaktion(en) ist also nicht schnell genug, um instantan bzw. vollständig abzulaufen, sobald ausreichend (thermische) Aktivierungsenergie zugeführt wird. Die hier ermittelten Masseabnahmeraten werden verwendet, um die kinetischen Parameter der Reaktion zu bestimmen (siehe Abbildung 22). Es ist kein signifikanter Unterschied zwischen den Masseänderungen in Helium und Stickstoff zu erkennen. Die Untersuchungen in verschiedenen Inertgasen sind nötig, um eventuelle Verdampfungsreaktionen von Zerfallsreaktionen unterscheiden zu können [137]. Da die Massenänderungen aber nicht variieren, kann von einer rein thermischen Zersetzungsreaktion ausgegangen und Verdampfungseffekte damit ausgeschlossen werden. Somit kann die thermische Zerfallskinetik vereinfacht mittels formalkinetischem Ansatz nach Arrhenius beschrieben werden.

Abbildung 22 enthält das aus den Massenänderungsraten erstellte Arrhenius-Diagramm und einen Vergleich zwischen den TGA-Messkurven und der Modellierung. Bei Verwendung eines formalkinetischen Ansatzes muss vor der Linearisierung im Arrhenius-Diagramm eine Reaktionsordnung angenommen werden. In Übereinstimmung mit der Literatur [23,150] konnte iterativ eine Reaktionsordnung von zwei bestimmt werden. Aus der Linearisierung im Arrhenius-Plot (Abbildung 22 a) kann somit eine Aktivierungsenergie von $139 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ und ein Häufigkeitsfaktor von $3,8 \pm 1,7 \cdot 10^{10} \text{ mg}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ermittelt werden. Dabei ist zu beachten, dass es sich nicht um tatsächliche Aktivierungsenergien oder Häufigkeitsfaktoren einzelner chemischer Reaktionen handelt. Sie dienen vielmehr als formale kinetische Parameter für ein globales Modell, das die Kinetik der thermischen Zersetzung des Stoffes beschreibt. Für alle drei untersuchten Heizrampen (0,2, 2 und 20 $K \text{ min}^{-1}$) sind diese in etwa gleich. Mit der ermittelten Kinetik können die zugehörigen thermogravimetrischen Messkurven (re-) modelliert werden. Abbildung 22 b) zeigt den Vergleich der Messergebnisse mit den modellierten Massenänderungen. Bei der höchsten Temperaturrampe können Abweichungen festgestellt werden. Diese sind bei niedrigen Temperaturen ($< 200 \text{ }^\circ C$) auf eine noch stattfindende, „verschleppte“ Trocknung zurückzuführen; bei höheren Temperaturen wird die Kinetik der Reaktion etwas unterschätzt. Grundsätzlich ist die Genauigkeit der Modellierung aber bei allen drei Messkurven zufriedenstellend.

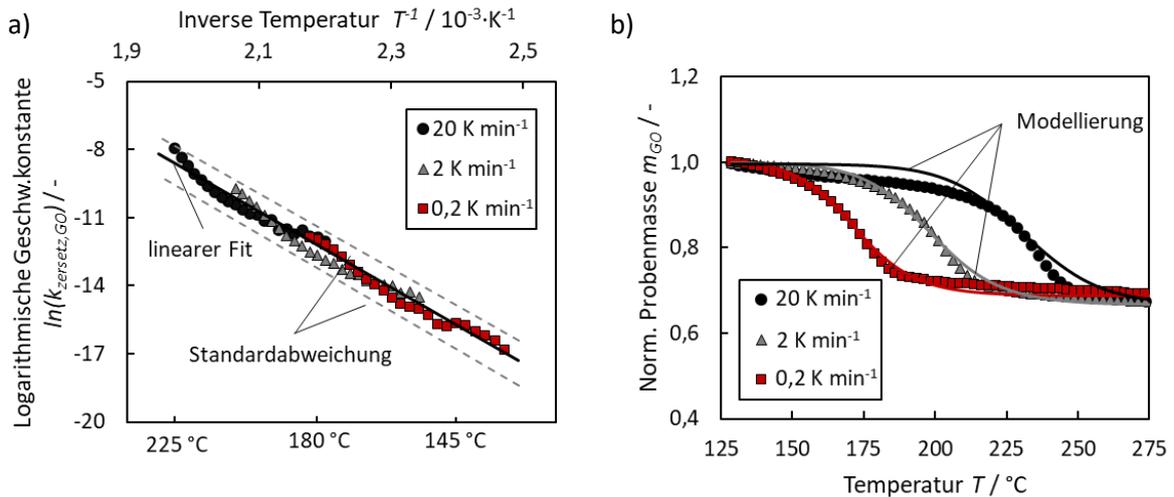


Abbildung 22: a) Arrhenius-Diagramm zur thermischen Zerfallsreaktion von Graphitoxid (GO) für eine Reaktionsordnung von $n = 2$ und b) Vergleich der modellierten mit der gemessenen Massenabnahme.

Mit Hilfe der so bestimmten kinetischen Parameter (Reaktionsordnung, Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor) kann der Reaktivsprühtrocknungsreaktor hinsichtlich Reaktorvolumen, Volumenströme und Temperatur ausgelegt werden. Die verfahrenstechnische Umsetzung wird im folgenden Kapitel genauer erläutert.

5.1.2 Verfahrenstechnik der Reaktivsprühtrocknung

Neben dem Reaktor, in dem die Reduktionsreaktion durchgeführt werden soll, werden einige weitere Komponenten zur verfahrenstechnischen Umsetzung benötigt. In Abbildung 24 ist ein vereinfachtes Verfahrensschema der Laboranlage gegeben. Eine essentielle Komponente der Anlage ist die Inertisierung. Hierzu dienen zwei Massendurchflussregler (FIC-1 und FIC-2); neben dem Reaktorraum (R-1) wird damit der Dispersionsvorlagebehälter (B-1) kontinuierlich und definiert mit Stickstoff gespült. In diesem Behälter befindet sich die vorab mittels Ultraschall behandelte wässrige (Si)-GO-Dispersion. Ein Magnetrührer verhindert dabei die Entmischung über die Zeit. Die so vorgehaltene Dispersion wird mit Hilfe einer Peristaltik-Pumpe (P-1) über eine Zweistoffdüse (N-1) in den heißen Reaktorraum gedüst. Der resistiv beheizte Rohrreaktor besitzt neben dem Regelthermoelement (TIC-1) außerhalb des Reaktors noch vier weitere Temperaturmessstellen innerhalb, mit denen der Temperaturverlauf entlang der Reaktorlänge bestimmt werden kann (TI-1, TI-2, TI-3 und TI-4). Im Anschluss an den 600 mm langen Rohrreaktor wird der Rohrdurchmesser signifikant reduziert. Die Rohrleitung bis zum Tangentialabscheider wird weiterhin beheizt, um ein Auskondensieren von Wasser zu verhindern. Über den Zyklon wird das Produktpulver vom heißen Gasstrom getrennt. Im Anschluss wird das Produktgas abgekühlt, Wasser auskondensiert und verbliebene Partikel abfiltriert. Unter Kenntnis der kinetischen Parameter der Reaktion kann über den Temperaturverlauf entlang der Reaktorlänge und die eingebrachten Volumenströme (gasförmig und flüssig) der Umsatz modelliert werden (Abbildung 23). Aus dem Vergleich der Temperaturen vor und während der Reaktivsprühtrocknung im Reaktorraum wird die Abkühlung durch das Eindüsen der (kalten) Dispersion deutlich. An der ersten Messstelle TI-1 sinkt diese sogar unter 100 °C ab; hier liegen also weite Teile des Dispersionsmediums noch flüssig vor. Jedoch liegt die Temperatur an der zweiten Messstelle TI-2 bereits über 400 °C, sodass von einer vollständigen Trocknung mit anschließender Überhitzung ausgegangen werden kann. Die Temperatur an der vierten Messstelle am Reaktorausgang verändert sich nahezu nicht.

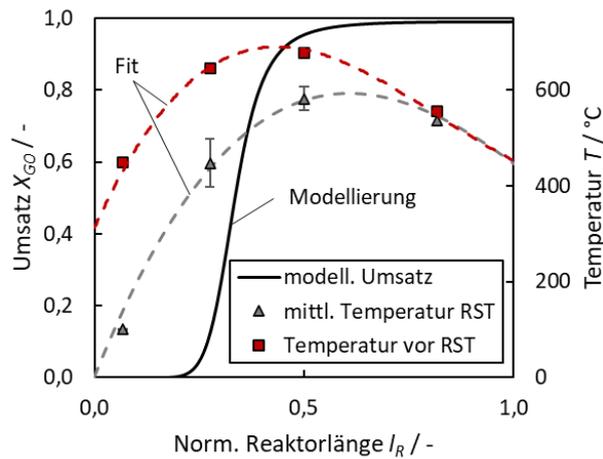


Abbildung 23: Modellierung des Umsatzes der Graphitoxid-Reduktion während der Reaktivsprühtrocknung (Volumenströme: $V_{N_2} = 6,7 \text{ l min}^{-1}$, $V_{\text{Dispersion}} = 11,5 \cdot 10^{-3} \text{ l min}^{-1}$; kinetische Parameter: $E_A = 139 \text{ kJ mol}^{-1}$; $k_0 = 3,8 \cdot 10^{10} \text{ mg}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $n = 2$).

Aus den vier gemessenen, mittleren Temperaturen TI-1, TI-2, TI-3 und TI-4 während der Reaktivsprühtrocknung kann mit Hilfe des Polynoms dritten Grades

$$T(l_R) = 3,020 \cdot 10^{-6} l_R^3 - 6,656 \cdot 10^{-3} l_R^2 + 3,647 l_R + 1,215 \quad \text{Gleichung (5-1)}$$

die Temperaturverteilung $T(l_R)$ (in °C) entlang der Länge des Reaktors l_R (in mm) angenähert werden. Auf Basis dieser Temperaturen können die T-abhängigen Volumenströme und damit die differentiellen Verweilzeiten bestimmt werden. Auf deren Grundlage kann der GO-Umsatz unter Verwendung der in 5.1.1 bestimmten Reaktionskinetik modelliert werden ($E_A = 139 \text{ kJ mol}^{-1}$; $k_0 = 3,8 \cdot 10^{10} \text{ mg}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $n = 2$). Die Berechnung ist detailliert in Kapitel 4.2 beschrieben. Es sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, dass zur Vereinfachung keine radialen Temperatureffekte berücksichtigt werden. Ferner wird lediglich die reine Kinetik der Zerfallsreaktion betrachtet und etwaige Einschränkungen bei der Wärmeübertragung werden vernachlässigt. Somit kann aber grundsätzlich gezeigt werden, dass die Reaktion von GO zu rGO kinetisch schnell genug ist, um in diesem Reaktorsystem abzulaufen. Bei Temperaturen über 400 °C läuft die Reaktion auch bei derart geringen Verweilzeiten schnell genug ab.

Im anschließenden Kapitel soll das so hergestellte reduzierte Graphitoxid umfassend physikochemisch charakterisiert werden, um die erfolgreiche Reduktionsreaktion während der Reaktivsprühtrocknung nachzuweisen.

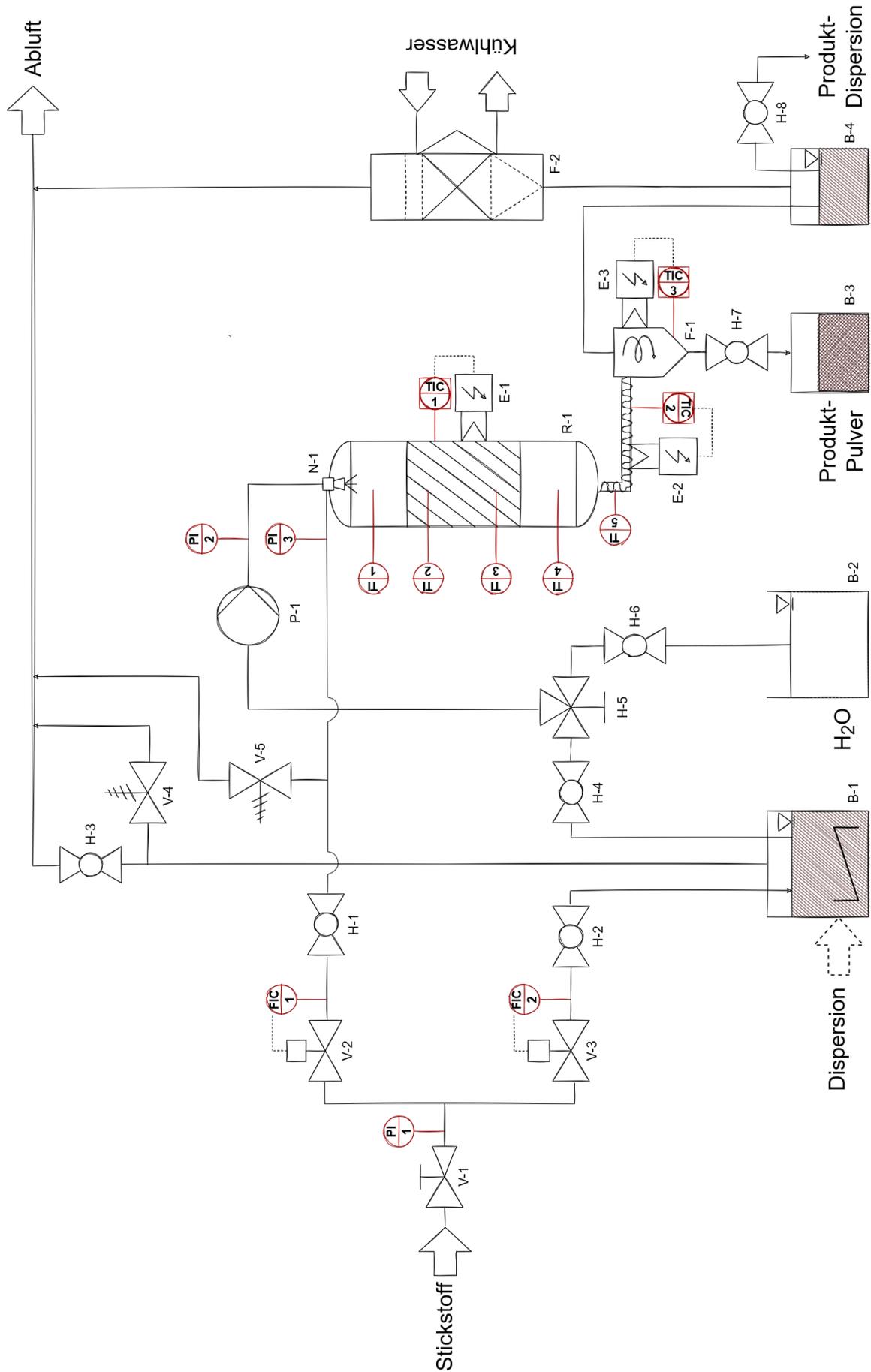


Abbildung 24: Vereinfachtes Verfahrens-Fließbild der entwickelten Reaktivsprühtrocknungs-Laboranlage.

5.1.3 Physikochemische Charakterisierung

Bei der Reaktivsprühtrocknung handelt es sich um ein Verfahren, bei dem die Reduktion, anders als bei den in der Literatur beschriebenen thermischen Reduktionen von GO, in sehr kurzer Zeit und unter wasserhaltiger Atmosphäre abläuft. Um den Einfluss dessen beurteilen zu können, werden zusätzlich verschiedene thermische Nachbehandlungen durchgeführt. Hierzu wird das rGO aus der Reaktivsprühtrocknung (rGO_{RST}) jeweils 2 h in Argon oder Argon/Wasserstoff bei 700 bzw. 1000 °C nachbehandelt. Die synthetisierten Materialien werden entsprechend der Prozessparameter Temperatur und Atmosphäre benannt: rGO_{700Ar} , rGO_{700Ar/H_2} und rGO_{1000Ar/H_2} . Eine Übersicht über die wichtigsten Parameter der physikochemischen Charakterisierung ist in Tabelle 11 gezeigt. Die Ergebnisse werden im Folgenden genauer diskutiert.

Morphologie-Aufklärung und Elementaranalyse

In Abbildung 25 sind die Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop in Kombination mit den Ergebnissen der CHNS-Elementaranalyse für jedes in dieser Studie untersuchte (r)GO-Material zusammengefasst. Abbildung 25 a) und b) zeigen das Edukt **GO**, wobei in a) das Material im pulverförmigen Ausgangszustand und in b) das GO nach der Ultraschallbehandlung in Wasser dargestellt ist. Die Ultraschallbehandlung stellt den ersten Schritt der Reaktivsprühtrocknung von GO dar. Zur Analyse im Rasterelektronenmikroskop wird die Dispersion auf einen REM-Probenhalter aufgetropft und bei 80 °C in Luft getrocknet. Im unbehandelten Zustand weist GO eine lamellen- und porenfreie Oberflächenstruktur auf, die der von Graphit stark ähnelt. Allein durch die Ultraschallbehandlung und die anschließende Trocknung lassen sich erste Schichtstrukturen von GO nachweisen. Ein „Aufblähen“ mit einer daraus resultierenden nm-großen Porenstruktur wird jedoch nicht beobachtet. Es kann dabei aber nicht ausgeschlossen werden, dass sich die einzelnen Schichten erst beim Trocknen auf dem Probenhalter bilden und die GO-Lagen in Dispersion vereinzelt vorliegen. Erwartungsgemäß ergibt die CHNS-Analyse für GO vor der thermischen Behandlung den höchsten Sauerstoffgehalt aller untersuchten Materialien (Sauerstoffgehalt: 25 at.-%).

Tabelle 11: Zusammenfassung der physikochemischen Eigenschaften von GO, rGO_{RST} , rGO_{700Ar} , rGO_{700Ar/H_2} und rGO_{1000Ar/H_2} aus den Analysen mittels CHNS, BET, XRD, DLS, XPS und EIS.

Methode	Eigenschaft	Einheit	GO	rGO_{RST}	rGO_{700Ar}	rGO_{700Ar/H_2}	rGO_{1000Ar/H_2}
CHNS	C-Gehalt		70,8	78,3	82,7	84,4	92,8
	O-Gehalt		25,1	14,3	10,6	5,9	2,8
	H-Gehalt	at.-%	0,8	7,2	6,4	9,5	3,9
	N-Gehalt		2,6	0,1	0,2	0,1	0,1
	S-Gehalt		0,6	0,1	0,2	0,1	0,4
BET	spez. Oberfläche	$m^2 g^{-1}$	48,2	90,0	132,7	109,3	76,8
XRD	interpl. Abstand	Å	7,43	3,78	3,36	3,36	3,36
	$FWHM_{(001/002)Gr}$	$^\circ-2\theta$	1,0	4,0	0,8	0,7	2,5
DLS	d_{50}	μm	4,4	5,8	6,9	6,9	8,9
XPS	C=C		3,3	51,0	66,2	73,9	83,9
	$\pi-\pi^*$		6,0	5,7	6,0	6,4	6,9
	C-C & C-H	at.-%	4,9	22,7	13,3	9,8	2,7
	C-OH & C-O-C		44,5	13,7	9,8	6,3	3,9
	C=O		15,4	3,7	2,8	2,1	1,4
	O-C=O		25,9	3,2	1,9	1,4	1,2
EIS	El. Leitfähigkeit	$S m^{-1}$	-	13,5	50,6	77,0	112,6

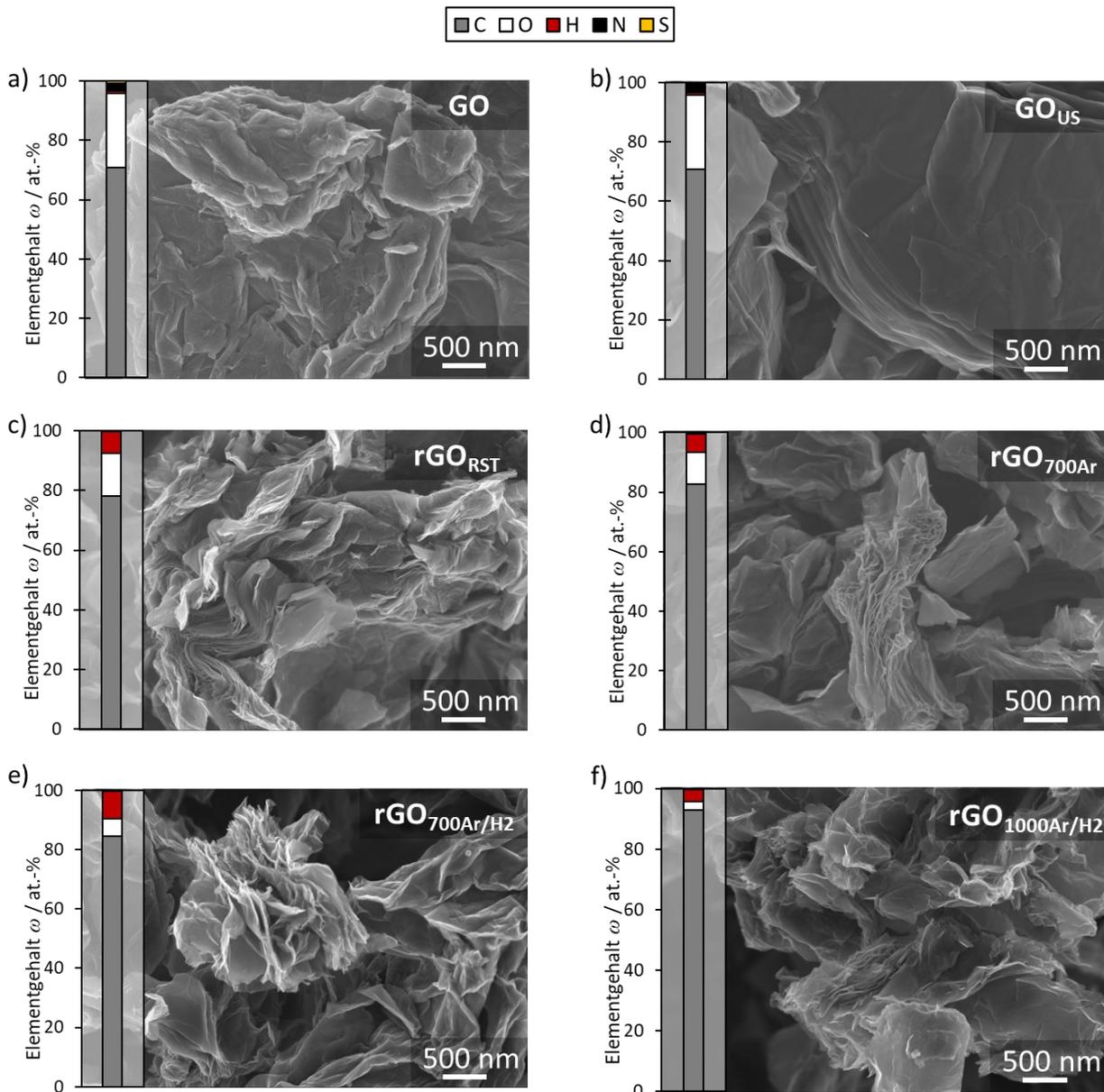


Abbildung 25: Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop kombiniert mit den Ergebnissen der CHNS-Elementaranalysen von a) GO, b) GO_{US} , c) rGO_{RST} , d) $\text{rGO}_{700\text{Ar}}$, e) $\text{rGO}_{700\text{Ar}/\text{H}_2}$ sowie f) $\text{rGO}_{1000\text{Ar}/\text{H}_2}$ (Vergrößerung: 20.000x).

Die Behandlung im Reaktivsprühtrocknungsverfahren reduziert den Sauerstoffgehalt für rGO_{RST} auf 14 at.-% als Folge der thermischen Reduktion (Abbildung 25 c), rGO_{RST}). Während der rapiden Freisetzung von H_2O -, CO_2 - und CO -Gasen (siehe Abbildung 20) findet die gewünschte Auffächerung der einzelnen Graphenlagen statt, was zur Bildung von Poren im Nanometerbereich zwischen diesen führt. Außerdem wird durch die RST die Menge an Stickstoff- und Schwefelverunreinigungen im Material erheblich reduziert. Dies lässt sich durch eine Reaktion mit dem vorhandenen Sauerstoff unter der Bildung von Stick- und Schwefeloxiden erklären. In Abbildung 25 d), e) und f) werden die im RST-Reaktor hergestellten rGO -Materialien mit verschiedenen thermischen Nachbehandlungen gezeigt. Im Allgemeinen zeigen die REM-Bilder nur geringe strukturelle Veränderungen. In Abbildung 25 d) sind die Ergebnisse für rGO dargestellt, das anschließend in Argon für zwei Stunden bei 700 °C reduziert wurde ($\text{rGO}_{700\text{Ar}}$). Aus der Aufnahme geht eine geringe Zunahme der Porengröße hervor, während die CHNS-Analyse eine zunehmende Reduktion mit einem resultierenden Sauerstoffgehalt von weniger als 11 at.-% bestätigt. In Abbildung 25 e) sind die Ergebnisse für $\text{rGO}_{700\text{Ar}/\text{H}_2}$, das in Argon/Wasserstoff-Atmosphäre (Ar: 95 Vol.-%, H_2 : 5 Vol.-%) bei 700 °C für 2 h reduziert wurde, dargestellt. Ähnlich wie bei der Reduktion in reiner Argon-Atmosphäre führt diese Nachreduktion in Ar/ H_2 zu leicht

vergrößerten Poren. Im Vergleich zu rGO_{700Ar} lassen sich für das rGO_{700Ar/H_2} -Material aber weniger und breitere Poren nachweisen. Der Sauerstoffgehalt in rGO sinkt aufgrund der reduzierenden Atmosphäre deutlich weiter auf 6 at.-%. Außerdem führt die H-haltige Atmosphäre zu einem erhöhten Wasserstoffgehalt von fast 10 at.-%, dem höchsten aller untersuchten Materialien. Abbildung 25 f) bezieht sich auf das rGO, das zwei Stunden lang bei 1000 °C in Ar/H₂-Atmosphäre nachbehandelt wurde (rGO_{1000Ar/H_2}). Die Aufnahme im Rasterelektronenmikroskop zeigt im Vergleich zu den anderen nachbehandelten rGO-Materialien kleinere Porengrößen. Durch die erhöhte Reduktionstemperatur wird der Sauerstoffgehalt auf 3 at.-% reduziert. Trotz der wasserstoffhaltigen Atmosphäre ist der H-Gehalt durch die deutliche Reduktion unter anderem von H-terminierten funktionellen Gruppen mit nur 4 at.-% niedriger als bei den übrigen rGO-Materialien rGO_{RST} , rGO_{700Ar} und rGO_{700Ar/H_2} . Es lässt sich demnach zusammenfassen, dass sowohl die Morphologie als auch die elementare Zusammensetzung durch die Reaktivsprühtrocknung signifikant verändert werden. Die thermischen Nachbehandlungen bei verschiedenen Temperaturen und Atmosphären haben zwar einen merklichen Einfluss auf die elementare Zusammensetzung, allerdings nur noch geringfügig auf die Morphologie von rGO. Eine detaillierte Auflistung der CHNS-Ergebnisse findet sich in Tabelle 11.

Partikelgrößen- und Oberflächenbestimmung

Zur weiteren quantitativen Strukturaufklärung werden mittels Dynamischer Lichtstreuung die Partikelgrößenverteilungen und mit Hilfe der N₂-Physisorption die zugehörigen spezifischen Oberflächen der Materialien bestimmt; die Ergebnisse werden in Abbildung 26 vorgestellt. In Abbildung 26 a) sind die Verteilungen der (hydrodynamischen) Durchmesser für alle (r)GO-Materialien dargestellt. Mit zunehmendem Reduktionsgrad nehmen die Partikelgrößen wie folgt zu: $GO < rGO_{RST} < rGO_{700Ar} < rGO_{700Ar/H_2} < rGO_{1000Ar/H_2}$. Der Hauptgrund für dieses Verhalten ist die Exfolierung einzelner Graphenlagen als Folge der Gasentwicklung während der Reduktionsreaktion. Dies führt zu einer Verschiebung des Maximums in der Partikelgrößenverteilung zu größeren Durchmessern in der DLS-Analyse (Theorie der sphärischen Partikel). Es ist allerdings nicht auszuschließen, dass die abnehmende hydrophile Funktionalisierung auf der Partikeloberfläche die Messergebnisse zudem beeinflusst; statische Laserlichtstreuungs-Messungen (SLS) können die Ergebnisse der DLS aber bestätigen. Unabhängig davon zeichnet sich mit zunehmender Reduktion eine bimodale Verteilung ab. Die hohen Temperaturen während der Reduktion von GO führen zu einer Vergrößerung der Partikel (Ostwald-Reifung) [151]. In Abbildung 26 b) wird die Charakterisierung via N₂-Physisorption, ausgewertet nach der Theorie von Brunauer, Emmet und Teller (BET) [140], gezeigt.

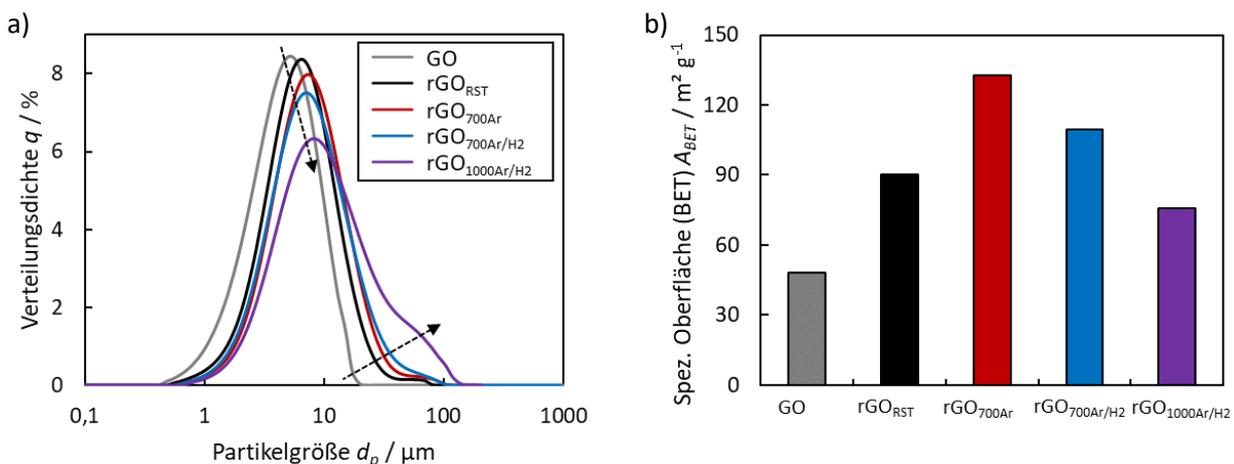


Abbildung 26: a) Partikelgrößenverteilungen (bestimmt über dynamische Lichtstreuung) und b) spezifische Oberflächen (BET) von GO, rGO_{RST} , rGO_{700Ar} , rGO_{700Ar/H_2} und rGO_{1000Ar/H_2} .

Das Edukt GO hat die niedrigste BET-Oberfläche von allen gemessenen Proben ($48 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Als Folge der Exfolierungsreaktion erhöht sich grundsätzlich die spezifische Oberfläche im Zuge der Reduktion signifikant. Dabei kann eine maximale BET-Oberfläche von $133 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für $\text{rGO}_{700\text{Ar}}$ beobachtet werden. Das ist in guter Übereinstimmung mit den Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop, auf denen eine große Anzahl kleiner Poren zu sehen ist (Abbildung 25 d)). $\text{rGO}_{700\text{Ar}/\text{H}_2}$ weist hingegen bereits größere und breitere Poren auf (Abbildung 25 e)), sodass die BET-Oberfläche folgerichtig geringer ausfällt. Dies ist wahrscheinlich auf eine geringere Anzahl an Defekten innerhalb des Graphitgitters zurückzuführen, wodurch sich die einzelnen Graphenschichten dichter aneinander stapeln können. Folglich führt eine Erhöhung der Temperatur einerseits zur Beseitigung von Gitterdefekten und andererseits zur Partikelvergrößerung, was eine weitere Abnahme der BET-Oberfläche für $\text{rGO}_{1000\text{Ar}/\text{H}_2}$ zur Folge hat. Hier ist anzumerken, dass alle gemessenen spezifischen Oberflächen der (r)GO-Materialien im Vergleich zum Standard-Anodenmaterial Graphit ($A_{\text{spez., BET}} < 7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) [152] deutlich erhöht sind. Im Gegensatz zu rGO-Materialien, die durch klassische thermische Exfolierung hergestellt werden ($A_{\text{spez., BET}} > 500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) [153], besitzen die reaktivsprühtrockneten Materialien durch die Agglomerat- oder Kompositbildung während der Trocknungsphase aber signifikant geringere spezifische Oberflächen.

Infrarot-Spektroskopie, Röntgenstrukturanalyse und -Photoelektronenspektroskopie

Die strukturaufklärenden Analysen zeigen bereits Unterschiede zwischen den verschiedenen rGO-Materialien in Abhängigkeit der thermischen Behandlung bezüglich Verweilzeit, Temperatur und Atmosphäre. Für einen tieferen Einblick wird im Folgenden der Einfluss auf die Kristallinität und die auf der Kohlenstoffoberfläche vorhandenen polaren Gruppen diskutiert. In Abbildung 27 sind die Ergebnisse von XRD, Raman und FTIR-ATR für alle (r)GO-Materialien zusammengefasst. Aus Abbildung 27 a) wird eine deutliche Veränderung der Kristallinität sowie der Kristallstruktur des Edukts durch die thermische Reduktion ersichtlich. Wie erwartet, ist **GO** ein hochkristallines Material mit dem Hauptreflex der (001)-Ebene bei $11,8^\circ$ (2θ) aufgrund der vergrößerten Zwischenschicht zwischen den (oxidierten) Graphenlagen ($d_{\text{GO}} = 0,743 \text{ nm}$, berechnet mit Hilfe der Bragg'schen Gleichung) als Folge von funktionellen Gruppen und eingeschlossenem Wasser innerhalb des Kohlenstoffgitters [154]. Darüber hinaus zeigt GO einen zweiten starken Reflex bei $42,5^\circ$, der der (111)-Ebene von sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff zugeordnet werden kann [155]. Eine Überlagerung mit dem (100)-Reflex von sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff bei $43,0^\circ$ [156] ist jedoch nicht auszuschließen und wegen der Asymmetrie der Reflexion wahrscheinlich. Durch die Reduktionsreaktion während der RST wird der Gitterabstand der einzelnen Graphenschichten erheblich verringert, so dass sich der Hauptreflex bei rGO_{RST} deutlich in Richtung höherer Winkel verschiebt, was zu einem berechneten Gitterabstand von $0,378 \text{ nm}$ führt. Darüber hinaus nimmt die kristalline Fernordnung im Allgemeinen aufgrund verbleibender Gitterdefekte, die durch die rapide Erhitzung während des Prozesses entstehen, ab. Infolgedessen steigt die Halbwertsbreite (engl. *full width half maximum*, FWHM) des Hauptreflexes von 1° bei GO auf 4° bei rGO_{RST} . Eine merkliche Re-Graphitisierung kann aufgrund der kurzen Verweilzeit von wenigen Sekunden im Reaktor nicht stattfinden. Nichtsdestotrotz findet aufgrund der thermischen Reduktion während des RST-Prozesses eine Umwandlung von einer sp^3 - zur sp^2 -Hybridisierung statt und der (111)-Reflex bei $42,5^\circ$ nimmt ab. Das verbleibende Signal um 43° kann hier ausschließlich auf die (100)-Reflexion von sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff zurückgeführt werden [156]. Eine zweistündige thermische Nachbehandlung bei 700°C verändert die Fernordnung von $\text{rGO}_{700\text{Ar}}$ und $\text{rGO}_{700\text{Ar}/\text{H}_2}$ erheblich.

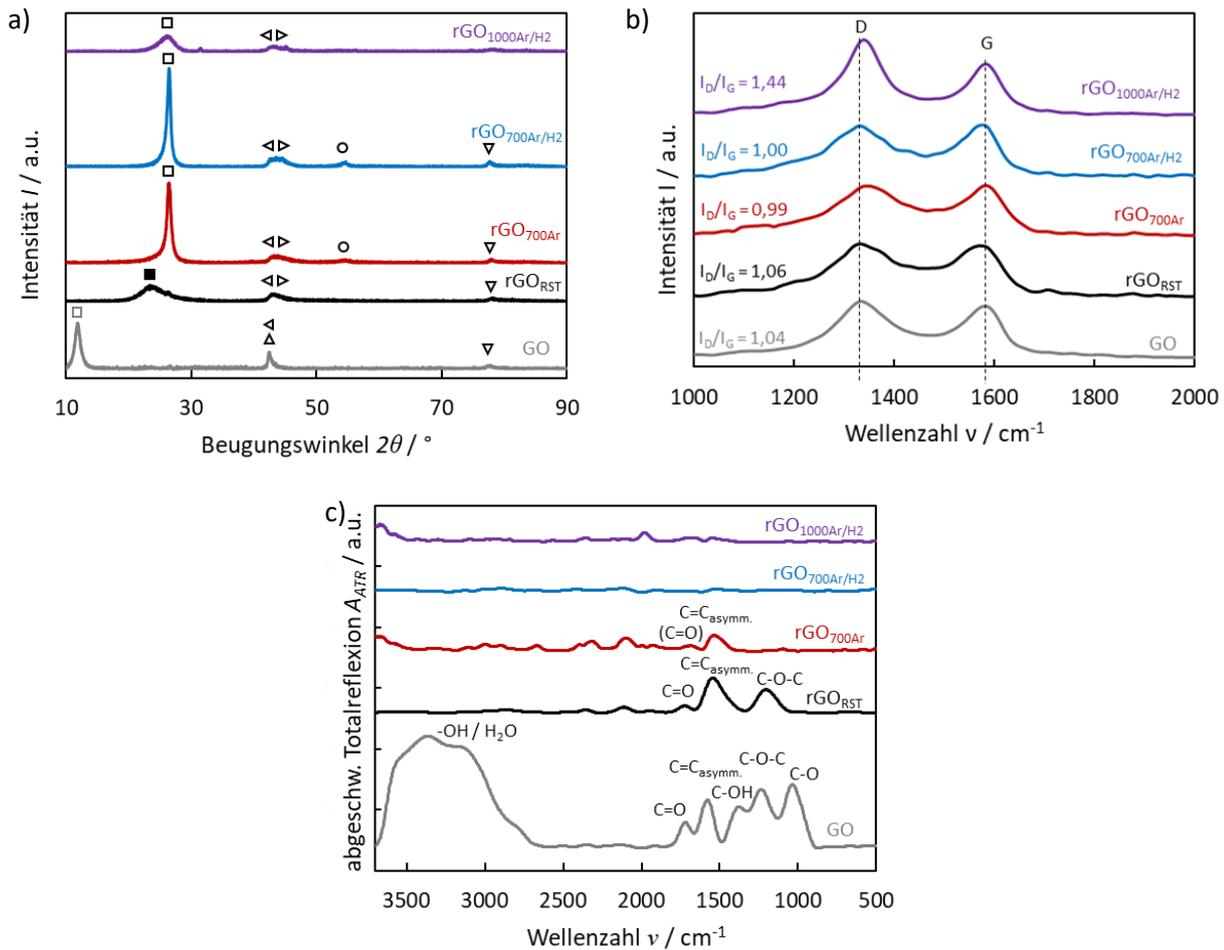


Abbildung 27: a) Röntgenstrukturanalyse, b) Raman-Spektroskopie mit D- (ungeordnet; engl. *disordered*) und G-Banden (graphitisch) sowie c) Fourier-Transformierte Infrarotspektroskopie von GO, rGORST, rGO700Ar, rGO700Ar/H2 und rGO1000Ar/H2. Reflexzuordnung (XRD): □ = (001)_{GO} [157,158]; ■ = (002)_{PrGO} [157]; ◻ = (002)_{rGO/Gr} [156,158]; ▲ = (111)_{GO/diamantartig} [155,159]; ◄ = (100)_{Gr} [156]; ▷ = (101)_{Gr} [156]; ◦ = (004)_{Gr} [156,158]; ▽ = (110)_{Gr} [156].

Unabhängig von der Anwesenheit von Wasserstoff in der Atmosphäre nimmt die Fernordnung in beiden Materialien deutlich zu, was zu FWHM_{(002)Gr}-Werten des Hauptreflexes führt, die sogar unterhalb derer des Ausgangsmaterials GO liegen (siehe Tabelle 11). Daher kann davon ausgegangen werden, dass es im Zuge der weiteren Eliminierung von sauerstoffhaltigen Gruppen zu einer Rekonstruktion der graphitischen Struktur kommt. Eine Verschiebung des Reflexmaximums in Richtung größerer Winkel, also verringerter Gitterabstände, bestätigt dies. Der (002)-Gitterabstand beträgt für alle nachbehandelten rGO-Materialien 0,336 nm und ist damit sehr ähnlich zum theoretischen Wert von Graphit (0,334 nm [160]). Darüber hinaus beginnt sich ein (101)-Reflex bei 45,3° zu bilden, was auf die Abnahme an turbostratischer Unordnung zurückzuführen ist [161]. Für rGO_{1000Ar/H2} ist überraschenderweise festzustellen, dass eine Erhöhung der Reduktionstemperatur auf 1000 °C trotz weiterer Abnahme des O-Gehalts mit einer Abnahme der kristallinen Fernordnung (FWHM_{(002)Gr} = 2,5) verbunden ist. Um zu überprüfen, ob die (reduzierende) Atmosphäre einen Einfluss darauf hat, wird rGO auch bei 1000 °C für 2 h in reiner Argonatmosphäre reduziert. Darüber hinaus wird auch der Einfluss eines zweistündigen Temperaturplateaus bei 700 °C, bevor auf 1000 °C aufgeheizt wird, untersucht. Die erzielten Ergebnisse entsprechen grundsätzlich denen von rGO_{1000Ar/H2} und sind daher nicht explizit in Abbildung 27 erwähnt. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass weder die Atmosphäre (Ar oder Ar/H₂) noch die Temperaturrampe, sondern die maximale Temperatur während der thermischen Nachbehandlung kritische Parameter für die resultierende Kristallinität der rGO-Materialien sind. Bei einer Temperatur von 1000 °C werden zwar vermehrt Sauerstoffatome aus dem graphitischen Gitter entfernt, die

thermische Energie reicht allerdings noch nicht aus, um alle daraus resultierenden Fehlstellen innerhalb der einzelnen Graphenlagen vollständig zu beseitigen. Dies kann zu einer Vereinigung benachbarter oder sich überlappender Schichten und damit zu polykristallinen Schichten mit geringer Fernordnung führen [162,163].

In Abbildung 27 b) sind die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie für jedes (reduzierte) Graphenoxid-Material dargestellt. Die für graphitische Kohlenstoffe charakteristischen D- (*disordered*, bei 1350 cm^{-1}) [164] und G-Banden (graphitisch, bei 1580 cm^{-1}) [164] sind für alle Materialien zu erkennen. Die D-Bande wäre in einer idealen Graphenstruktur aufgrund von Kristallsymmetrien nicht sichtbar [165]. Vereinfacht lässt sich also sagen, dass mit zunehmender Anzahl von Defekten bzw. Unordnung die Raman-Intensität der D-Bande und damit das I_D/I_G -Verhältnis zunimmt. I_D/I_G ändert sich von GO zu rGO_{RST} nur geringfügig von 1,04 auf 1,06. Die Änderung von der sp^3 - auf die sp^2 -Hybridisierung wird also durch Verlust an kristalliner Fernordnung kompensiert. Bei thermischer Nachbehandlung bei 700 °C sinkt I_D/I_G im Zuge einer Defektausheilung auf 1,00 (rGO_{700Ar/H_2}) bzw. 0,99 (rGO_{700Ar}). Die gleichzeitige Abnahme der FWHM der D-Bande von 183 cm^{-1} für rGO_{RST} auf 166 cm^{-1} für rGO_{700Ar} und 140 cm^{-1} für rGO_{700Ar/H_2} ist ein weiterer Hinweis auf eine Zunahme der strukturellen Ordnung [166]. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur auf 1000 °C steigt das I_D/I_G -Verhältnis deutlich auf 1,44 an, was mit dem aus dem XRD ermittelten Verlust der kristallinen Fernordnung übereinstimmt. *Oschatz et al.* berichteten für nanostrukturierte Kohlenstoffe auf Carbidbasis, dass die Pyrolyse bei Temperaturen von 1000 °C hochgradig mikroporöse Defektstrukturen hervorruft, indem sie die Zwischenräume zwischen den Graphenlagen verringert [166]. Sie stellen fest, dass Temperaturen über 1000 °C für eine Umstrukturierung in gestapelte Schichten mit weniger Mikroporen und kontinuierlichen Domänen erforderlich sind [166]. Die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie zeigen, dass sich die graphenartigen Materialien, die über die Graphenoxid „top down“ Prozessroute hergestellt werden, ähnlich verhalten.

Ferner sind in Abbildung 27 c) die Ergebnisse der Infrarotspektroskopie dargestellt, die unter abgeschwächter Totalreflexion (ATR) aufgenommen sind. Im Allgemeinen ist die IR-Spektroskopie geeignet, um eine Veränderung der Dipolmomente von Molekülbindungen nachzuweisen. Im Fall von (reduziertem) Graphit- bzw. Graphenoxid bedeutet ein messbares Signal, dass (sauerstoffhaltige) funktionelle Gruppen vorhanden sind; graphitische Kohlenstoffbindungen weisen hingegen kein Dipolmoment auf. Folglich nehmen Menge und Intensität der IR-Signale mit zunehmendem Reduktionsgrad wie folgt ab: $GO > rGO_{RST} > rGO_{700Ar} > rGO_{700Ar/H_2} > rGO_{1000Ar/H_2}$. Im Spektrum von **GO** ist eine breite Bande zwischen 3000 und 3700 cm^{-1} zu erkennen. Dies entspricht den Streck- und Biegeschwingungen von OH-Gruppen [167]. Neben kovalent-gebundenen Hydroxidgruppen könnte dies auch durch adsorbierte Wassermoleküle zwischen den einzelnen Graphitoxidschichten verursacht werden [167–170]. Das Signal um 1730 cm^{-1} wird C=O-Streckschwingungen von Carbonyl- oder Carboxylgruppen zugeordnet [167–169,171,172]. Das Signal um 1615 cm^{-1} steht im Zusammenhang mit asymmetrischer C=C-Streckung nicht oxidiertter Kohlenstoffdomänen [168,169,173]. Der Peak bei 1400 cm^{-1} weist auf Deformationsschwingungen von tertiärem C-OH hin [168,169,173]. Außerdem kann davon ausgegangen werden, dass die Absorption um 1250 cm^{-1} mit C-O-C-Streckschwingungen zusammenhängt [167,169,172]. Ferner führen Streckschwingungen von C-O zu einer Absorption um 1050 cm^{-1} [168,169,174]. Im Vergleich zu GO zeigt das rGO_{RST} -Spektrum keinerlei OH-Streck- oder Biegeschwingungen im Bereich zwischen 3000 und 3700 cm^{-1} . Darüber hinaus verschwinden die tertiäre C-OH-Verformungsschwingungsbande um 1400 cm^{-1} sowie das mit der C-O-Schwingung verbundene Signal bei 1050 cm^{-1} . Die Absorption aufgrund von C=O-Schwingungen bei einer Wellenzahl von 1730 cm^{-1} nimmt signifikant ab. Für rGO_{RST} können also nur noch zwei Hauptsignale bei

1560 cm^{-1} und 1215 cm^{-1} nachgewiesen werden. Laut Literatur kann das Signal um 1560 cm^{-1} als C=C-Skelettschwingung der Graphenlagen interpretiert werden [167]. Die Verbreiterung der Bande in Richtung niedrigerer Wellenzahlen (von 1615 cm^{-1} bei GO) ist ein häufiger beschriebenes Phänomen als Folge der deutlichen Reduzierung polarer Gruppen in direkter Umgebung der C-C-Bindung [173–175]. Ferner ist zu vermuten, dass die Bande um 1215 cm^{-1} durch verbliebene C-O-C-Streckschwingungen innerhalb des rGO-Gitters verursacht wird [169,172]. Generell kann mittels FT-IR aber nachgewiesen werden, dass der Anteil an sauerstoffhaltigen Gruppen als Folge der Reaktivsprühtrocknung deutlich reduziert werden kann. Bei **rGO_{700Ar}** sind lediglich noch geringe Intensitäten von C=C- und C=O-Bindungen zu beobachten, während die in Ar/H₂-Atmosphäre reduzierten rGO-Materialien **rGO_{700Ar/H2}** und **rGO_{1000Ar/H2}** keine nennenswerte IR-Aktivität mehr aufweisen. Es ist davon auszugehen, dass die Anwesenheit von Wasserstoff in der Gasphase Defekte im Kohlenstoffgitter effektiv reduziert und somit asymmetrische C=C- und C-O-C-Bindungen eliminiert. Außerdem nimmt die Konzentration der funktionellen Gruppen mit zunehmendem Reduktionsgrad ab und nähert sich den Nachweisgrenzen der ATR-FTIR-Methode. Da diese Technik in erster Linie die IR-aktiven Gruppen an der Oberfläche nachweist, könnte die Hydrierung von Kohlenstoffen auf der Kantenebene (auch: Randebene) ein wichtiger Faktor für die verringerte IR-Aktivität sein.

Da die FT-IR-Spektroskopie die abnehmende Konzentration der funktionellen Gruppen in den (reduzierten) Graphitoxid-Materialien nur qualitativ erfassen kann, werden zusätzlich XPS-Messungen durchgeführt. Abbildung 28 zeigt die Ergebnisse der XPS-Analysen bezüglich der Kohlenstoff-1s-Anregung. Der Anteil des nicht an ein Sauerstoffatom gebundenen Kohlenstoffs in GO beträgt weniger als 15 at.-%. Nach der Reaktivsprühtrocknung erhöht sich dieser Anteil deutlich auf 79 at.-% für rGO_{RST}. Der verbleibende Anteil lässt sich hauptsächlich auf C-O-C- und C-OH-Bindungen zurückführen (14 at.-%); zusätzlich werden 4 at.-% für C=O bzw. O-C=O gefunden. Alle sauerstoffhaltigen Bindungen (C-OH, C-O-C, C=O und O-C=O) nehmen mit zunehmendem Reduktionsgrad wie folgt ab: GO > rGO_{RST} > rGO_{700Ar} > rGO_{700Ar/H2} > rGO_{1000Ar/H2}. Derselbe abnehmende Trend gilt für die C-C-Einfachbindung, abgesehen vom Ausgangsmaterial GO. Mit fortschreitender Reduktion werden nach und nach C=C-Doppelbindungen sowie das π - π^* -System gebildet. In Tabelle 11 sind die XPS-Ergebnisse im Einzelnen aufgeführt. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den FTIR-Ergebnissen aus Abbildung 27 c).

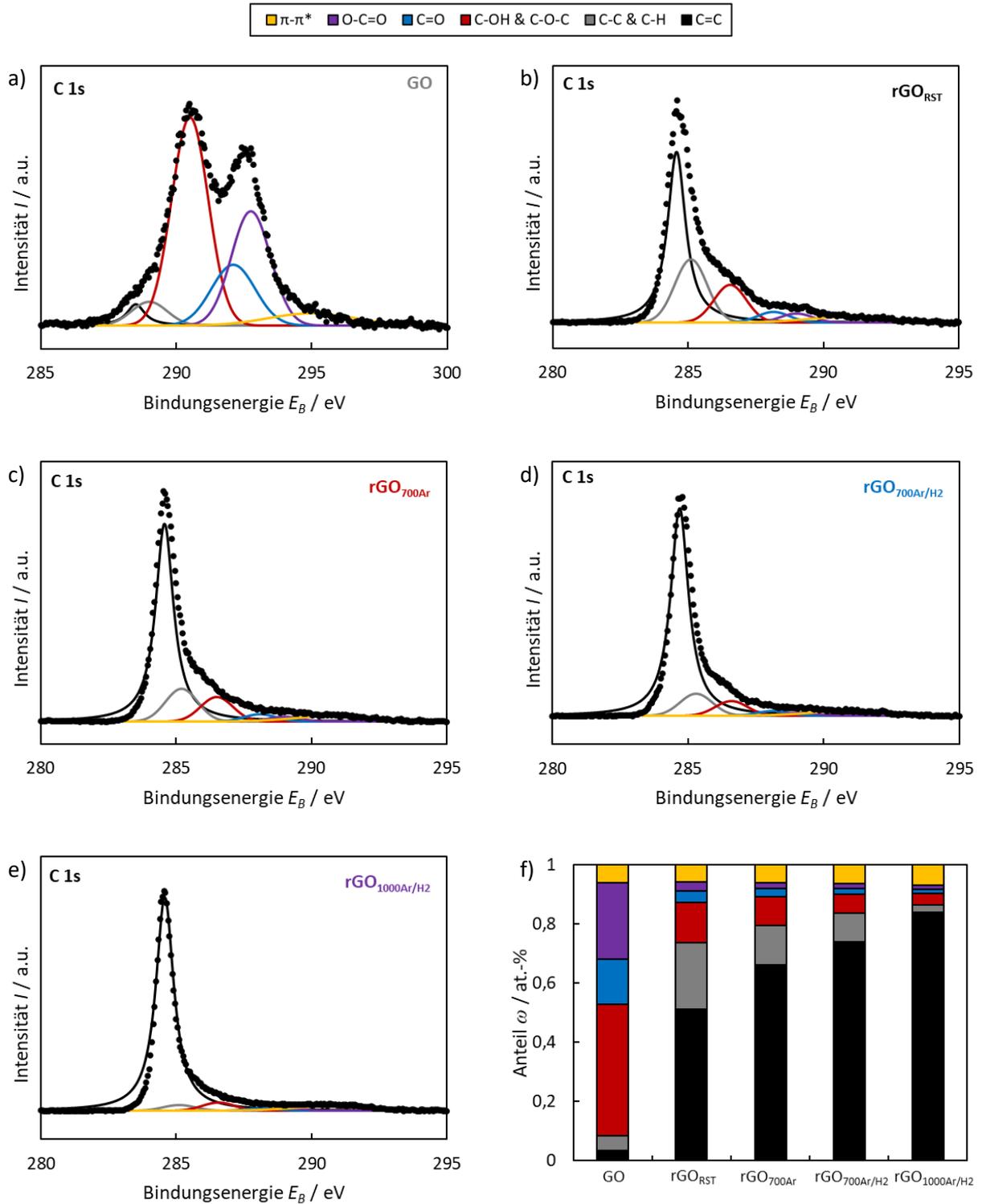


Abbildung 28: Ergebnisse der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (C 1s) inklusive Gauß-Fitting für a) GO, b) rGO_{RST}, c) rGO_{700Ar}, d) rGO_{700Ar/H2} und e) rGO_{1000Ar/H2} sowie der f) Auswertung der jeweiligen Anteile verschiedener C-Bindungen (Integrale).

Elektronenleitfähigkeit

Die Art der Kohlenstoffbindung hat unter anderem einen signifikanten Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit der rGO-Matrix. In Abbildung 29 sind die elektrischen Leitfähigkeiten der pulverförmigen Materialien in Abhängigkeit des Anpressdrucks gezeigt. Wie erwartet, gibt es einen klaren Trend einer steigenden elektrischen Leitfähigkeit mit abnehmender Sauerstofffunktionalisierung: $GO < rGO_{RST} < rGO_{700Ar} < rGO_{700Ar/H2} < rGO_{1000Ar/H2}$. Als Folge der Erhöhung der Schüttdichte steigen die Leitfähigkeiten grundsätzlich mit steigendem Anpressdruck an.

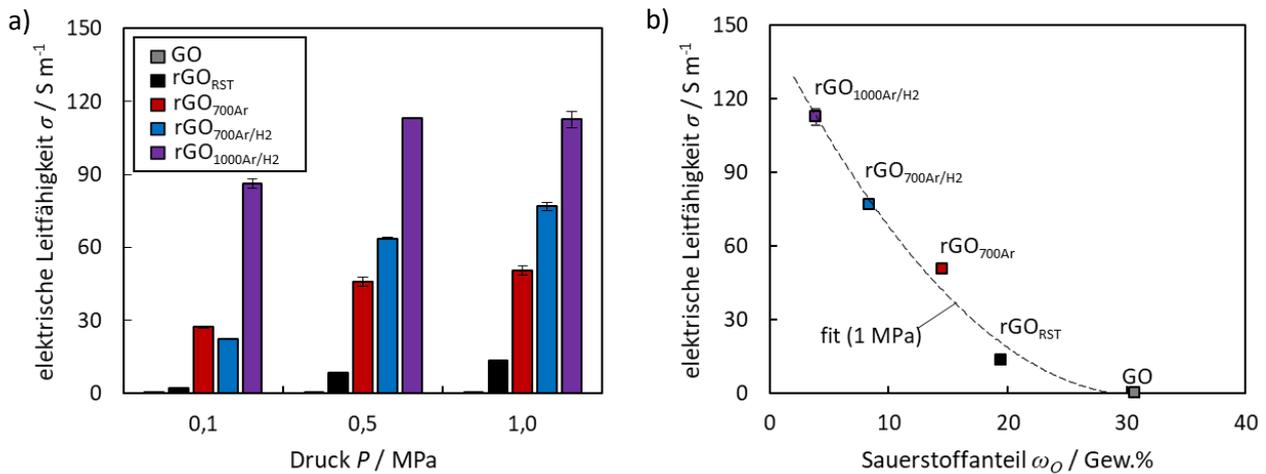


Abbildung 29: Elektrische Leitfähigkeit der komprimierten Pulverschüttungen a) bei 0,1, 0,5 und 1 MPa Anpressdruck und b) in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils (bei 1 MPa) von GO, rGO_{RST}, rGO_{700Ar}, rGO_{700Ar/H2} und rGO_{1000Ar/H2}.

Mit Druckerhöhung auf 1 MPa wird zunehmend ein Plateau erreicht (siehe rGO_{1000Ar/H2}). Bei geringeren Anpressdrücken ist der Einfluss der spezifischen Oberfläche σ sowie der Partikelgeometrie höher als bei hohen Drücken. So können bei 0,1 MPa für rGO_{700Ar} ($A_{spez,BET} = 133 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) trotz des geringeren Reduktionsgrades höhere Elektronenleitfähigkeiten bestimmt werden als für rGO_{700Ar/H2} ($A_{spez,BET} = 109 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Wie unter anderem aus der Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 27) klar wird, wird das sp³-hybridisierte GO mit abnehmender Sauerstofffunktionalisierung zunehmend in eine graphenartige sp²-hybridisierte Struktur umgewandelt [176]. Durch Wiederherstellung der sp²-Hybridisierung und Ausbildung des π - π^* -Elektronensystems steigt folgerichtig die Elektronenleitfähigkeit [176]. Bei Raumtemperatur ist GO bekanntermaßen ein Nicht- bzw. Halbleiter [177,178]. Daher kann für GO mit dem vorliegenden Versuchsaufbau keine elektrische Leitfähigkeit gemessen werden ($\sigma_{GO,theor} < 10^{-7} \text{ S m}^{-1}$)[178]. Mit zunehmender (thermischer) Reduktion steigt die elektrische Leitfähigkeit kontinuierlich auf 14 (rGO_{RST}), 51 (rGO_{700Ar}), 77 (rGO_{700Ar/H2}) und 113 S m⁻¹ (rGO_{1000Ar/H2}) an. Es ist bekannt, dass größere Kristalldefekte (z. B. multiatomare Leerstellen) im rGO-Gitter zu mäßigen Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur führen [176]. Eine thermische Nachbehandlung verringert die Zahl dieser Defekte und erhöht somit die elektrische Leitfähigkeit [176,179]. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den XPS-, FT-IR-, Raman- und CHNS-Analysen sowie mit Arbeiten anderer Arbeitsgruppen [176]. Die Ergebnisse lassen grundsätzlich eine steigende elektrochemische Leistung mit abnehmender Defektdichte erwarten, die im Folgenden ermittelt wird.

5.1.4 Elektrodenherstellung und elektrochemische Charakterisierung

Im Nachfolgenden sollen die Einflüsse der unterschiedlichen physikochemischen Eigenschaften auf das elektrochemische Verhalten untersucht werden. Die elektrische Leitfähigkeit ist zwar essentiell, aber nicht die einzige oder gar entscheidende Einflussgröße für die Anwendung als Anodenmaterial. Daher muss die Lithiierungs- bzw. Delithiierungskapazität im Halbzellaufbau gegen Lithium bestimmt werden.

Elektrodenherstellung im Rakelverfahren

Für die elektrochemische Charakterisierung werden die verschiedenen Aktivmaterialien unter Zugabe von Binder und Leitadditiv zu Elektroden verarbeitet. In Abbildung 30 ist beispielhaft die Charakterisierung der Viskosität einer GO-Elektrodenpaste mit typischer Zusammensetzung dargestellt (Feststoffmassenanteile: Aktivmaterial (AM) = 85 Gew.-%; Leitfähigkeitsadditiv (Acetylen Carbon Black) = 10 Gew.-%; Binder (CMC/SBR = 1:1) = 5 Gew.-%). Aus Abbildung 30 a) geht hervor, dass die dynamische Viskosität mit Erhöhung der Scherrate abnimmt, also ein scherverdünnendes Verhalten vorliegt. Diese Eigenschaft ist essentiell für

die Prozessierung im Rakelverfahren. Als Folge einer Nassfilmdicke von 400 μm und einer Rakelgeschwindigkeit von 5 mm s^{-1} ergibt sich während des Rakelprozesses eine Scherrate von 12,5 s^{-1} . Daraus resultiert eine dynamische Viskosität von etwa 2 Pa s. Ferner kann mittels Thixotropie-Messung (Abbildung 30 b)) die Eignung der Paste hinsichtlich der Prozessierung im Rakelprozess untersucht werden. Nach drastischer Erhöhung der Scherrate für 30 Sekunden steigt die Viskosität wieder auf den Ausgangszustand an, sodass keine Hinweise auf Strukturabbau oder sonstige Separationseffekte der einzelnen Pastenbestandteile im Zuge der Prozessierung beobachtet werden können.

Unter Zugabe variabler Mengen Wasser wird für alle hergestellten Elektrodenpasten die gewünschte Viskosität von ca. 2 Pa s eingestellt. Dabei kann festgestellt werden, dass umso mehr Wasser in der Tinte benötigt wird, je höher die Menge an funktionellen Gruppen in (r)GO ist, um die erforderliche Viskosität zur Prozessierung zu erreichen. Dies ist auf die Wechselwirkung des Lösungsmittels Wasser mit den polaren funktionellen Gruppen auf der Oberfläche zurückzuführen. Mit abnehmendem Oxidationsgrad von (r)GO sinkt die erforderliche Wassermenge von 4,2 (GO) über 2,4 (rGO_{RST}), 2,1 ($\text{rGO}_{700\text{Ar}}$) und 2,0 ($\text{rGO}_{700\text{Ar}/\text{H}_2}$) auf 1,9 $\text{g}_{\text{H}_2\text{O}} \text{g}^{-1}_{\text{AM}}$ ($\text{rGO}_{1000\text{Ar}/\text{H}_2}$); „AM“ steht dabei für das jeweilige Aktivmaterial. Aufgrund der unterschiedlichen Wassergehalte in den Tinten können sowohl die Trockenschichtdicke als auch die Porosität der Elektroden nicht konstant gehalten werden. Dies nimmt jedoch einen entscheidenden Einfluss auf die Kapazität, die bei hohen Stromdichten erreicht werden kann. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, werden alle Zyklertests bei einer sehr geringen Stromdichte (C/10) durchgeführt. Ferner soll geprüft werden, ob die unterschiedlichen Reduktionsgrade der Aktivmaterialien darüber hinaus die Benetzbarkeit und damit die Zugänglichkeit des Elektrolyten an der Elektrodenoberfläche beeinflussen. Hierzu werden Kontaktwinkelmessungen mit reinem Dimethylcarbonat (DMC) als Lösungsmittel durchgeführt. In Abbildung 31 sind die Aufnahmen direkt nach Auftreffen des DMC-Tropfens auf der Elektrodenoberfläche gezeigt. Für alle Elektroden werden Kontaktwinkel von weniger als 11° gemessen, so dass davon ausgegangen werden kann, dass eine ausreichende Elektrolytzugänglichkeit gewährleistet ist [180–182]. Interessanterweise kann sowohl für GO als auch für $\text{rGO}_{1000\text{Ar}/\text{H}_2}$ überhaupt kein Kontaktwinkel gemessen werden. Dies ist für $\text{rGO}_{1000\text{Ar}/\text{H}_2}$ zu erwarten, da hier die geringste Menge an funktionellen Gruppen vorhanden und die Oberfläche somit stark unpolar ist. Bei GO ist dies eher überraschend und könnte auf die hohe Porosität der Elektrode als Folge des hohen Wassergehalts der Tinte zurückzuführen sein.

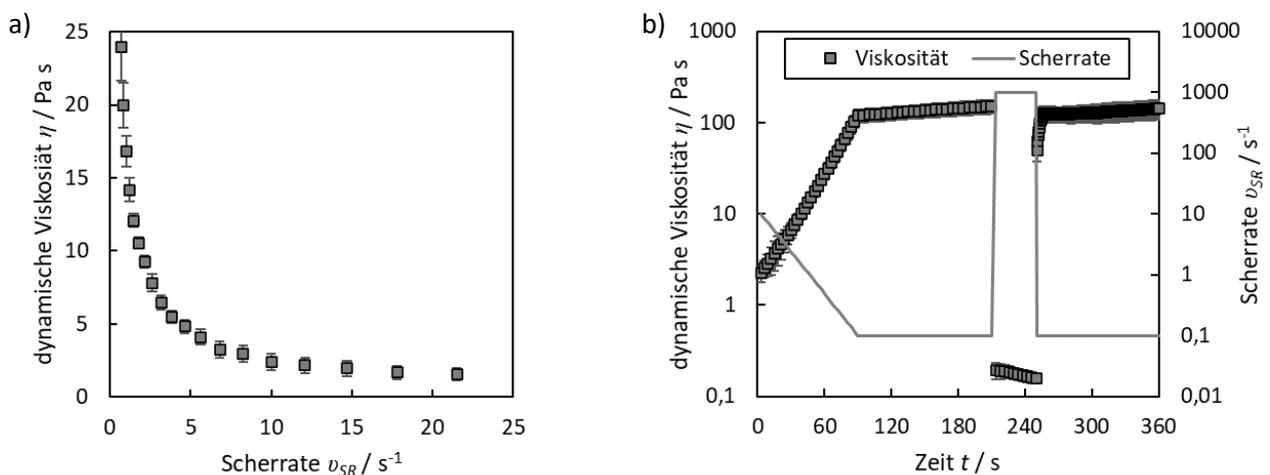


Abbildung 30: Dynamische Viskosität einer GO-Elektrodenpaste ($\omega_{\text{GO}} = 85 \text{ Gew.}\%$; $\omega_{\text{CB}} = 10 \text{ Gew.}\%$; $\omega_{\text{DMC/SBR}=1:1} = 5 \text{ Gew.}\%$; Wasser-Zugabe: 4,2 $\text{g}_{\text{H}_2\text{O}} \text{g}^{-1}_{\text{GO}}$) a) im Scherratenbereich von 0 bis 25 s^{-1} mit b) anschließender Thixotropie-Messung zur Bestimmung des Relaxationsverhalten nach rapider Scherratenerhöhung auf 1000 s^{-1} .

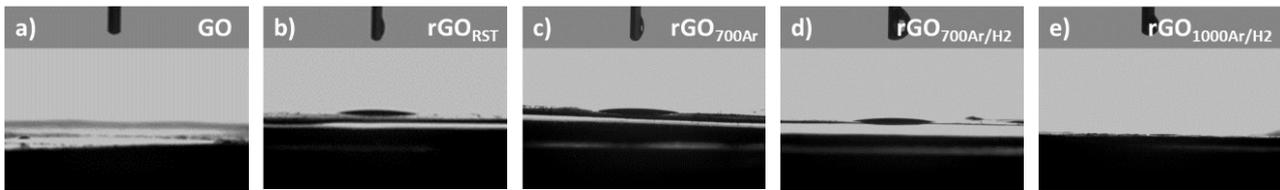


Abbildung 31: Kontaktwinkelmessungen auf den Elektroden ($\omega_{AM} = 85$ Gew.-%; $\omega_{CB} = 10$ Gew.-%; $\omega_{CMC/SBR=1:1} = 5$ Gew.-%) mit den Aktivmaterialien a) GO, b) rGO_{RST} , c) rGO_{700Ar} , d) $rGO_{700Ar/H2}$ sowie e) $rGO_{1000Ar/H2}$ und Dimethylcarbonat (DMC) als Lösemittel.

Für die anderen Aktivmaterialien können vergleichbare Kontaktwinkel von $10,9^\circ$ für rGO_{RST} , $10,5^\circ$ für rGO_{700Ar} und $10,0^\circ$ für $rGO_{700Ar/H2}$ ermittelt werden.

Elektrochemische Charakterisierung im Halbzellenaufbau

Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen und die entsprechende Anpassung der Messroutine an niedrige Stromdichten ermöglichen eine vergleichende Bestimmung der spezifischen Kapazitäten der Elektroden durch galvanostatische Zyklisierung im Halbzellenaufbau mit Lithium als Gegenelektrode. In Abbildung 32 sind diese über 100 Vollzyklen für jedes Material dargestellt sowie die irreversiblen Kapazitäten in Zyklus 1 und 2 gezeigt. Um den Einfluss der Lithiummetall-Gegenelektrode quantifizieren zu können, werden außerdem symmetrische Lithium-Lithium-Zellen untersucht. Die Ergebnisse sind im Anhang in Abbildung 73 zu finden. Bei den geringen Strömen fällt die Lithiumdegradation äußerst gering aus. Abgesehen davon ist davon auszugehen, dass diese bei allen untersuchten Aktivmaterialien in gleichem Maße abläuft, sodass sie als vernachlässigbar angesehen wird. In Abbildung 32 a) werden die spezifischen Delithierungskapazitäten der unterschiedlichen (r)GO-Aktivmaterialien verglichen. Mit Ausnahme von $rGO_{1000Ar/H2}$, bei dem eine reversible Kapazität auf einem niedrigen Niveau um 200 mAh g^{-1} festgestellt werden kann, steigt die gemessene Kapazität mit zunehmendem Reduktionsgrad wie folgt: $GO < rGO_{RST} < rGO_{700Ar} < rGO_{700Ar/H2}$. Diese Aktivmaterialien zeigen einen signifikanten Kapazitätsabfall von bis zu 200 mAh g^{-1} während der ersten 20 Zyklen. Im weiteren Verlauf der Zyklisierungen stellen sich dann stabile Zyklieverhalten auf unterschiedlichen Kapazitätswerten ein. Es ist anzunehmen, dass die semi-reversible Kapazität zu Beginn der Zyklen auf die Lithiierung zugänglicher funktioneller Gruppen zurückzuführen ist. Das Kapazitätsplateau, das nach etwa 50 Zyklen erreicht wird, hängt dann hauptsächlich vom Kohlenstoffgerüst und der Interkalation von Lithium zwischen den graphitischen Schichten zur Bildung von LiC_6 ab, da die Lithierungsreaktion von Kohlenstoff bekanntermaßen hoch reversibel ist [183,184].

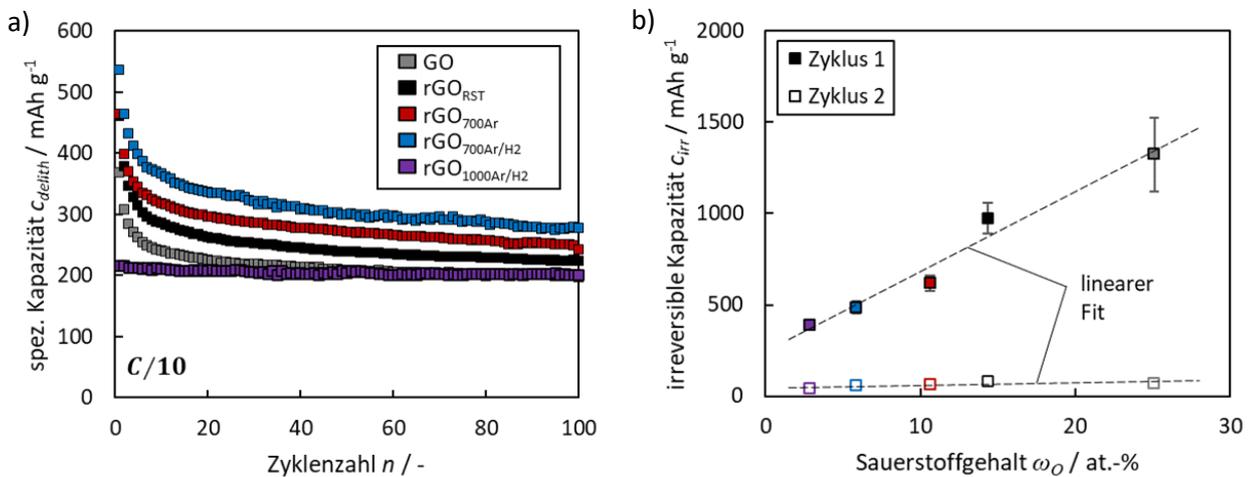


Abbildung 32: a) Spezifische Delithierungskapazitäten über 100 Zyklen (bei C/10) für GO, rGO_{RST} , rGO_{700Ar} , $rGO_{700Ar/H2}$ und $rGO_{1000Ar/H2}$ sowie die b) irreversiblen Kapazitäten in Zyklus 1 und 2 in Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts im Aktivmaterial (Elektrolyt: 1 M $LiPF_6$ in EC/DMC).

Da der Kohlenstoffanteil mit zunehmendem Reduktionsgrad ansteigt (siehe Tabelle 11), nehmen somit auch die reversiblen Kapazitäten zu. Die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie von rGO_{700Ar} und rGO_{700Ar/H_2} zeigen, dass die reduzierende, wasserstoffhaltige Atmosphäre während der thermischen Nachreduktion das Graphitgitter weniger beeinflusst als die Endgruppen an der Kantenebene von rGO (siehe Tabelle 11). In Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen [183,185] zeigen diese Ergebnisse also, dass eine Erhöhung des Wasserstoffgehalts die (semi-) reversible Kapazität erhöht und verlängert. Es ist davon auszugehen, dass dies nicht durch eine verstärkte Ausheilung der Defektstellen aufgrund des erhöhten Wasserstoffgehalts erklärt werden kann, sondern vielmehr durch die Substitution von sauerstoff- durch wasserstoffterminierte Randgruppen, da diese reversibler (de-) lithiiert werden können. Ferner unterscheidet sich das Zyklieverhalten von rGO_{1000Ar/H_2} deutlich von dem aller anderen Aktivmaterialien. Während der ersten Zyklen ist aufgrund des geringen Gehalts an sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen kein Kapazitätsabfall zu beobachten. Stattdessen ist das charakteristische Zyklieverhalten von sogenannten *Soft Carbons* zu beobachten [186,187]. Im Allgemeinen ist das Zyklieverhalten von rGO_{1000Ar/H_2} dem anderer kohlenstoffhaltiger Rohstoffe sehr ähnlich, die bei Temperaturen um 1000 °C behandelt werden, wie z. B. Erdölpech, Polyvinylchlorid oder Polyvinylidenfluorid [188,189]. XRD-Messungen zeigen eine für *Soft Carbons* typische, geringe Fernordnung in der kristallinen Struktur (siehe Abbildung 27), die vermutlich die Hauptursache für die deutlich geringere spezifische Kapazität im Vergleich zu Graphit ist [189].

In Abbildung 32 b) sind die irreversiblen Kapazitäten ($C_{irr} = C_{lith} - C_{delith}$) in Zyklus 1 und 2 in Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts in der jeweiligen (r)GO-Matrix dargestellt. In beiden Zyklen lässt sich ein linearer Trend einer zunehmenden irreversiblen Kapazität mit steigendem Sauerstoffgehalt beobachten. Die hohe irreversible Kapazität im ersten Zyklus ist grundsätzlich auf die Bildung der *Solid Electrolyte Interphase (SEI)* zurückzuführen, bei der die Elektrolytkomponenten an und mit der Kohlenstoffoberfläche unter Elektronen- und Lithiumverbrauch reagieren. Die funktionellen Gruppen auf (r)GO scheinen einen großen Einfluss darauf zu haben, was zu einer massiven irreversiblen Kapazität von über 1000 mAh g⁻¹ für GO führt. Im Vergleich dazu wird für das am stärksten reduzierte Aktivmaterial rGO_{1000Ar/H_2} nur etwa ein Viertel der irreversiblen Kapazität beobachtet. Das deutet darauf hin, dass große Teile der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen durch Bildung von COOLi aus -COOH und OLi aus -OH-Gruppen eine nicht-reversible Kapazität aufweisen [183,184]. Post-mortem XPS-Messungen der C 1s- sowie O 1s-Spektren (siehe Abbildung 72 im Anhang) der zyklisierten und delithiierten Elektroden bestätigen diese Hypothese. Hier lassen sich für die Materialien mit hoher Sauerstofffunktionalität deutlich höhere Intensitäten sowohl für inaktives Li_xC (bei ≈283 eV) [190,191] als auch für O_xLi_y bzw. OH-Li (bei ≈530 eV)[192,193] feststellen. Interessanterweise steigt der Anteil von Li_xC von rGO_{700Ar/H_2} zu rGO_{1000Ar/H_2} entgegen dem sonstigen Trend ($GO > rGO_{RST} > rGO_{700Ar} > rGO_{700Ar/H_2}$) wieder leicht an, was zeigt, dass hier nicht ausschließlich die Funktionalisierung, sondern auch die kristalline Fernordnung eine Rolle spielt.

Im zweiten Zyklus ist derselbe Trend für die irreversible Kapazität auf einem deutlich niedrigeren Niveau zu beobachten. Die irreversible Kapazität ist jedoch bei allen Materialien sehr hoch, was auch auf ihre hohen spezifischen Oberflächen zurückzuführen ist. Der Unterschied in der spezifischen Oberfläche zwischen den einzelnen Materialien scheint dabei nicht mehr entscheidend zu sein. Trotz einer ähnlichen spezifischen Oberfläche von rGO_{RST} und rGO_{1000Ar/H_2} ist die irreversible Kapazität von rGO_{RST} im ersten Zyklus deutlich erhöht. Folglich haben die funktionellen Gruppen einen signifikant größeren Einfluss auf den Kapazitätsverlust in Zyklus 1 als die große Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche. Die differentiellen Kapazitäten in Abbildung 33 ermöglichen einen tieferen Einblick in den Ursprung sowie die Reversibilität der gemessenen

Kapazitäten. In Zyklus 1 (Abbildung 33 a)) kann nur für **GO** eine Reaktion um 2 V (vs. Li/Li⁺) festgestellt werden (IV_{lith}). Dieses Potential ist deutlich höher als das für die SEI-Bildung von Ethylencarbonat- (EC) und Dimethylcarbonat-haltigen (DMC) Elektrolyten erwartete. Für typische kohlenstoffhaltige Anodenmaterialien, wie Graphit, beginnt diese üblicherweise erst unterhalb von 1 V [194,195]. Es ist also davon auszugehen, dass die funktionellen Gruppen oder das in den GO-Schichten eingeschlossene Wasser mit den Elektrolytkomponenten im Potentialbereich zwischen 2,5 V und 1,5 V reagiert. *Lundström et al.* berichteten kürzlich, dass die EC-Ringöffnung durch OH-Gruppen aus der H₂O-Reduktionsreaktion bzw. aus sauerstoffhaltigen Kohlenstoffoberflächengruppen in diesem Potentialbereich initiiert wird [196]. Zusätzlich zu diesem starken Kapazitätssignal findet bei Spannungen zwischen 1,5 V und 0,8 V eine Reduktion des Elektrolyten statt, die mit der Anzahl an sauerstoffhaltigen Gruppen im (r)GO-Aktivmaterial korreliert (III_{lith}). Mit abnehmendem O-Gehalt verschiebt sich das Potential, bei dem sich die SEI zu bilden beginnt, zu niedrigeren Werten, was gut mit Arbeiten anderer Arbeitsgruppen übereinstimmt [185]. Infolge weiter ablaufender Reaktionen mit funktionellen Gruppen sinkt die differentielle Kapazität für GO zwischen 1,5 V und 0,8 V nicht auf null. Bei typischen SEI-Bildungspotentialen von 0,8 V zeigt GO dann nur eine kleine Kapazitätsspitze, was darauf hindeutet, dass sich bei der Reaktion bei höheren Potentialen bereits eine Passivierungsschicht gebildet hat. Außerdem wird das aus der SEI-Bildung resultierende differentielle Kapazitätssignal teilweise von der Reaktion der funktionellen Gruppen überlagert, da diese in diesem Spannungsbereich simultan abläuft (II_{lith}). Bei 0,4 V lässt sich die höchste differentielle Kapazität für GO nachweisen. Diese Reaktion ist teilweise reversibel, da sie im zweiten Zyklus mit geringerer Intensität erneut beobachtet werden kann (Abbildung 33 b)). Hier scheint also eine semi-reversible Lithiierung von (sauerstoffhaltigen) funktionellen Gruppen an der Oberfläche stattzufinden, was auch in anderen bereits publizierten Arbeiten so interpretiert wird [197]. Dies ergibt sich auch aus der Tatsache, dass das Signal mit abnehmendem O-Gehalt abnimmt. Bei noch niedrigeren Potentialen unter 0,25 V findet dann eine reversible Li⁺-Einlagerung innerhalb des Kohlenstoffgitters statt. Während der Delithiierung kann für GO eine signifikante Spannungshysterese mit einem Kapazitätsmaximum über 1 V beobachtet werden ($U(II_{lith}) \ll U(II_{delith})$). Aus der Literatur sind große Spannungshysteresen bei funktionalisierten Kohlenstoffmaterialien bekannt [198,199]. Am deutlichsten ausgeprägt ist dies hier bei GO, aber auch bei rGO_{RST}, rGO_{700Ar} und rGO_{700Ar/H2} kann die Hysterese beobachtet werden. Eine Ursache dafür ist die Umwandlung von sp²- in sp³-hybridisierten Kohlenstoff (des H-terminierten C) während der (De-) Lithiierungsreaktion [199]. Außerdem hat GO die geringste elektrische Leitfähigkeit (siehe Abbildung 29).

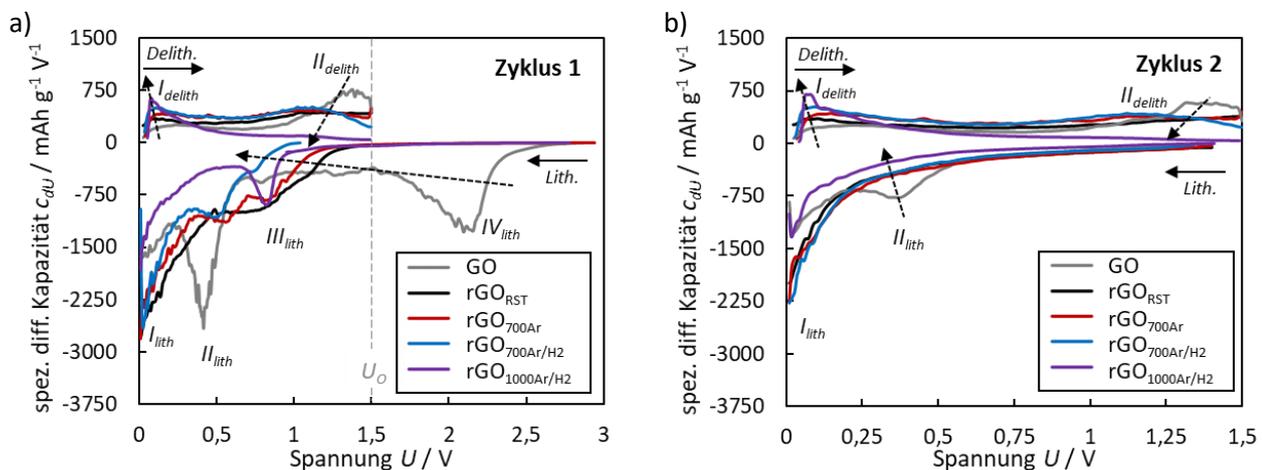


Abbildung 33: Spezifische differentielle Kapazitäten in a) Zyklus 1 und b) Zyklus 2 (aus GSC bei C/10) für GO, rGO_{RST}, rGO_{700Ar}, rGO_{700Ar/H2} und rGO_{1000Ar/H2} (Elektrolyt: 1 M LiPF₆ in EC/DMC; U_o = 1,5 V vs. Li/Li⁺ = obere Abbruchspannung während der Delithiierung).

Dies kann den Hystereseeffekt aufgrund des höheren Innenwiderstands des Aktivmaterials verstärken. Im Allgemeinen beginnt die *SEI*-Bildung mit zunehmender Sauerstofffunktionalisierung bei höheren Potentialen. Darüber hinaus nimmt der Gesamtelektronenverbrauch (Integral unter den Kurven in Abbildung 33 a) während der *SEI*-Bildung mit zunehmendem Reduktionsgrad ab, was letztlich zu einer geringeren irreversiblen Kapazität führt. Dies ist eine Folge des folgenden (irreversiblen) Kapazitätstrends sowohl bei 0,8 V (III_{lith}) als auch bei 0,4 V (II_{lith}): $rGO_{RST} > rGO_{700Ar} > rGO_{700Ar/H2}$. Unterhalb von 0,25 V unterscheiden sich diese drei Materialien nur unwesentlich. Auch das Delithierungsverhalten weicht nicht stark voneinander ab, jedoch nimmt die beobachtete Potentialhysterese (II_{lith} vs. II_{delith}) mit sinkendem Anteil an funktionellen Gruppen von rGO_{RST} zu rGO_{700Ar} zu $rGO_{700Ar/H2}$ ab. Auch in Zyklus 2 unterscheiden sich sowohl Lithiierung als auch Delithiierung dieser drei Materialien nur geringfügig (Abbildung 33 b)). Während der Delithiierung weisen alle Proben ein differentielles Kapazitätsplateau bei Potentialen über 0,75 V auf, das auf die Reaktion funktioneller Gruppen mit Lithium zurückzuführen ist (II_{delith}). Das am meisten reduzierte $rGO_{1000Ar/H2}$ verhält sich bereits während der ersten Lithiierung signifikant anders als die übrigen (r)GO-Materialien. Hier kann eine für den verwendeten Elektrolyten typische *SEI*-Bildung unterhalb von 1 V vs. Li/Li⁺ mit einem Maximum bei 0,8 V festgestellt werden (III_{lith}). Im Anschluss kommt es zu einem langsamen, aber stetigen Kapazitätsanstieg, der in hohem Maße reversibel ist (I_{lith}), wie durch den Vergleich mit dem zweiten Zyklus zu sehen ist (Abbildung 33 b)). Allerdings sind während der (De-) Lithierungsreaktion keine graphittypischen *stages* zu beobachten, da keine ausreichende Fernordnung vorliegt, wie aus der Röntgenstrukturanalyse hervorgeht (siehe Abbildung 27); viel mehr ähnelt der Verlauf stark dem typischer *Soft Carbons*. Es ist anzumerken, dass die Spannungshysterese (I_{lith} vs. I_{delith}) auf einem bemerkenswert niedrigen Niveau liegt, was darauf hindeutet, dass die Kapazität hauptsächlich aus der Einlagerung innerhalb des graphitischen Gitters resultiert.

Abbildung 34 enthält zudem die unterschiedlichen differentiellen Kapazitätsverläufe in den Zyklen 5, 10, 20, 50 und 100 für GO, rGO_{RST} , $rGO_{700Ar/H2}$ und $rGO_{1000Ar/H2}$, um die verschiedenen (De-) Lithierungs- sowie Degradationsphänomene im Laufe der Zyklierung genauer veranschaulichen zu können. Wie bereits in Abbildung 33 dargestellt, können bei den Aktivmaterialien verschiedene (De-) Lithierungsprozesse beobachtet werden. Aus Abbildung 34 lassen sich insbesondere für **GO** zwei deutlich unterscheidbare Prozesse (I_{lith} und II_{lith}) erkennen. Die Interkalationsreaktion im Bereich unter 0,25 V gegen Li/Li⁺ (I_{lith}), die für graphitische Materialien mit hoher Fernordnung bekannt ist, liefert hier nur einen geringen Beitrag zur Gesamtkapazität. Im Gegensatz dazu hat die weniger reversible Lithiierung funktioneller Gruppen (II_{lith}) anfangs einen höheren Beitrag. Durch das Maximum zwischen 0,25 und 0,5 V findet aber auch eine Überlagerung mit dem reversibleren Lithierungsprozess graphitischer Anteile statt. Dieses Maximum nimmt allerdings wegen der nur teilweise gegebenen Reversibilität des Prozesses mit steigender Zyklenzahl ab [183,184,200]. Darüber hinaus zeigt sich, dass der graphitische Delithierungsanteil I_{delith} über 100 Zyklen auf einem niedrigen Kapazitätsniveau stabil bleibt. Folglich scheint sich der graphitische Anteil der GO-Struktur nicht wesentlich zu verändern. Die Delithierungskapazität, die mit den funktionellen Gruppen zusammenhängt (II_{delith}), nimmt hingegen über 100 Zyklen signifikant ab. Bei GO ist also eine Veränderung des kapazitätsbestimmenden Lithierungsprozesses im Laufe der Zyklierung zu bemerken. Während in den ersten Zyklen noch der semi-reversible (De-) Lithierungsprozess ($II_{lith/delith}$) kapazitätsbestimmend ist, verschiebt sich dies im Laufe der Zyklierung hin zum reversibleren graphitischen Lithierungsprozess ($I_{lith/delith}$). Die in Abbildung 32 gezeigte Kapazitätsänderung über die Zyklen hinweg kann also auf diese zwei Lithierungsprozesse mit unterschiedlichem Grad an Reversibilität zurückgeführt werden.

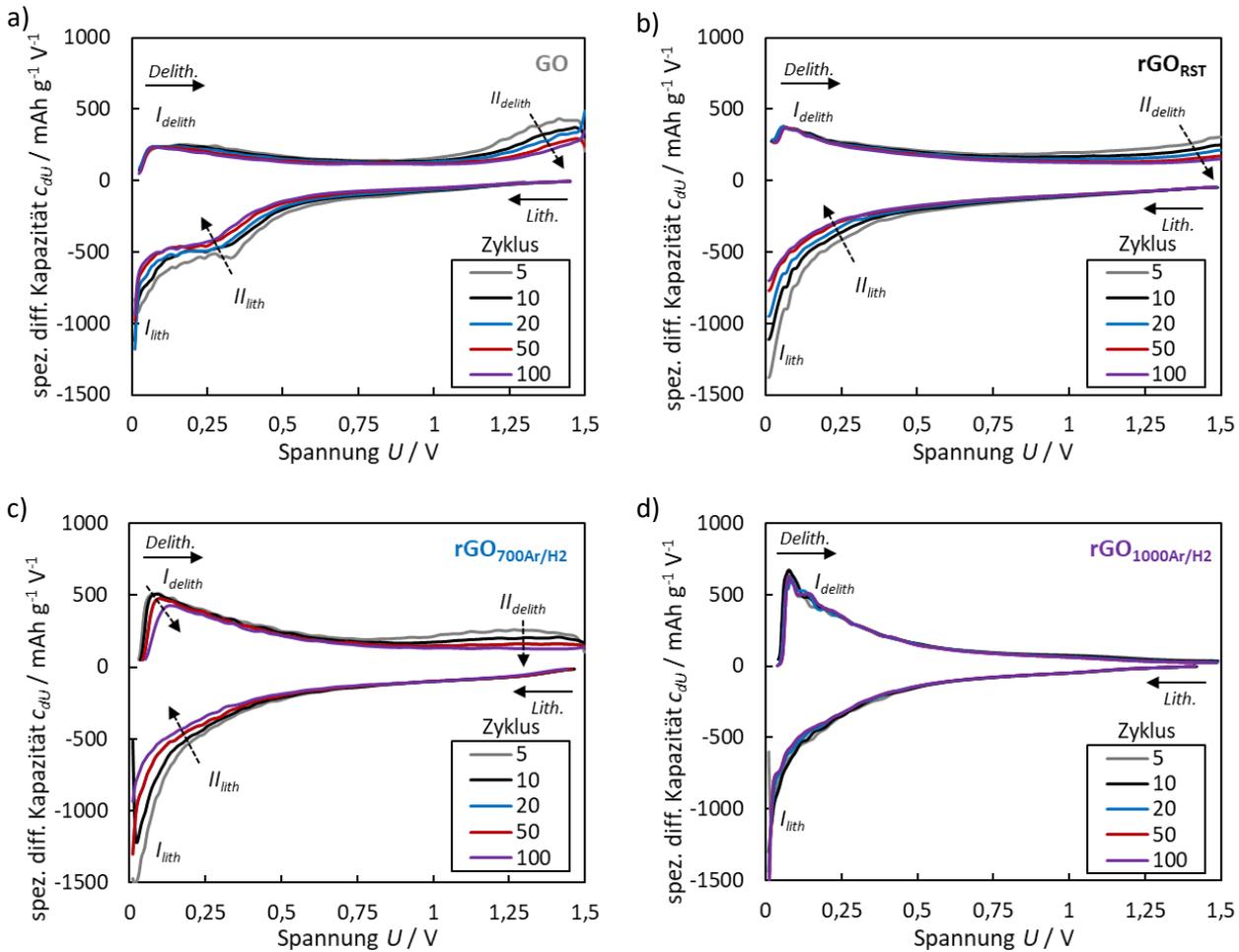


Abbildung 34: Spezifische differentielle Kapazitäten (aus GSC bei C/10) für a) GO, b) rGO_{RST}, c) rGO_{700Ar/H2} und d) rGO_{1000Ar/H2} in Zyklus 5, 10, 20, 50 und 100 (Elektrolyt: 1 M LiPF₆ in EC/DMC).

Ein Vergleich von GO mit rGO_{RST} und rGO_{700Ar/H2} in Abbildung 32 a) zeigt einen ähnlichen Kapazitätsabfall im Zuge der ersten Zyklen, wobei die erreichte spezifische Kapazität bei den reduzierten Materialien signifikant höher ist. Bei genauerer Betrachtung der differentiellen Kapazitäten ist während der Lithiierung von rGO_{RST} und rGO_{700Ar/H2} (im Gegensatz zu GO) kein eindeutiges Maximum mehr oberhalb von 0,25 V zu erkennen. Dies ist insbesondere auf die starke Reduktion der funktionellen Gruppen zurückzuführen. Im Bereich unter 0,25 V wird dann eine auf die graphitische Lithiierung zurückzuführende Kapazität beobachtet (I_{lith}). Die signifikante Erhöhung von sp²-hybridisierten C=C Bindungen (siehe Abbildung 28) erklärt dabei die stärkere Ausprägung von I_{lith} im Vergleich zu GO. Nichtsdestotrotz findet selbst in rGO_{700Ar/H2} neben der graphitischen Hauptreaktion auch eine Lithiierung funktioneller Gruppen über den gesamten Spannungsbereich statt. Deutlich wird dies vor allem während des Delithierungsprozesses. Hier kann nämlich zusätzlich zur graphitischen Delithierungskapazität im Bereich um 0,25 V auch die der funktionellen Gruppen bei etwa 1,2 V (vs. Li/Li⁺) detektiert werden (II_{delith}). Bei GO liegt das Maximum von II_{delith} allerdings mit 1,4 V bei deutlich erhöhten Spannungen und fällt auch deutlich größer aus. Die beobachtete Potentialverschiebung kann auf eine Kombination aus verringerter elektrostatischer Anziehungskraft von Lithiumionen aufgrund der geringeren Menge an funktionellen Gruppen mit der höheren Elektronenleitfähigkeit zurückgeführt werden [200]. Darüber hinaus kann für rGO_{700Ar/H2} auch eine Potentialverschiebung in Richtung höherer Spannungen der graphitischen Delithierung I_{delith} mit fortschreitender Zyklierung beobachtet werden. Eine mögliche Erklärung dafür ist die erhöhte spezifische Oberfläche von rGO_{700Ar/H2} im Vergleich zu GO und rGO_{RST}. Diese große Oberfläche in Verbindung mit der verbleibenden Funktionalisierung ermöglicht eine ausgeprägte

Oberflächenreaktion mit den Elektrolytbestandteilen. Dies kann zu einer verstärkten Ausbildung der Passivierungsschicht führen, was wiederum die Spannungsverschiebung und den Kapazitätsverlust fördert [200]. Unabhängig davon verursacht der höhere Massenanteil an reversibel-lithiierbarem, graphitischem Aktivmaterial eine höhere Gesamtkapazität für $rGO_{700Ar/H2}$. Diese Hypothesen werden durch das (De-) Lithierungsverhalten von $rGO_{1000Ar/H2}$ gestützt. Sowohl bei der Lithierungs- als auch bei der Delithierungsreaktion ist nur der Anteil der hochreversiblen $I_{lith/delith}$ Kapazität zu sehen. Über die gesamte Zyklenzahl unterscheiden sich die (De-) Lithierungsprofile nur unwesentlich, da praktisch keine nicht- oder teil-reversiblen Nebenreaktionen mit funktionellen Gruppen stattfinden. Dennoch sind einige funktionelle Gruppen in $rGO_{1000Ar/H2}$ vorhanden (siehe Tabelle 11), die das (De-) Lithierungsverhalten beeinflussen. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass diese hauptsächlich H-terminiert und daher sehr reversibel sind [185]. Ferner führen die amorphen Anteile in $rGO_{1000Ar/H2}$ (siehe Abbildung 27) im Vergleich zu Graphit wie oben bereits erläutert zu einer geringeren Kapazität, wie es für *Soft Carbons* bekannt ist [71]. Die hoch-reversible Kapazität auf niedrigerem Niveau als bei den übrigen (r)GO-Materialien lässt sich somit durch eine Kombination aus geringer Fernordnung und der verringerten Anzahl an reversibel-lithiierbaren funktionellen Gruppen erklären. In Tabelle 12 befindet sich zur Übersicht eine Zusammenfassung der wichtigsten elektrochemischen Parameter, die mittels galvanostatischer Zyklierung ermittelt werden konnten.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, dass die rapide, thermische Reduktion mittels Reaktivsprühtrocknung grundsätzlich funktioniert und im Vergleich zu GO zu einer signifikanten Erhöhung der Elektronenleitfähigkeit sowie der spezifischen Kapazität führt. Allerdings zeigen verschiedene thermische Nachbehandlungen, dass weitere funktionelle Gruppen aus der rGO_{RST} -Matrix entfernt werden können. Infolgedessen wird das π - π^* -Elektronensystem zunehmend wiederhergestellt und die elektrische Leitfähigkeit steigt an. Temperaturnachbehandlungen bei 700 °C führen außerdem zur signifikanten Steigerung der kristallinen Fernordnung, unabhängig davon, ob diese in inerte oder reduzierender Atmosphäre durchgeführt wird. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf 1000 °C nimmt diese jedoch wieder ab. Darüber hinaus setzen mit den extremeren thermischen Bedingungen zunehmend unerwünschte Partikelvergrößerungseffekte ein, die die Graphen-artige Struktur der Matrix in Richtung einer graphitischen Struktur verändern. Grundsätzlich laufen bei rGO -Anodenmaterialien zwei verschiedene (De-) Lithierungsmechanismen ab. Zum einen ein hochreversibler Prozess mit den graphitischen Strukturen und zum anderen Faraday'sche Reaktionen mit funktionellen Randgruppen. Letztere sind teilweise deutlich weniger reversibel und daher nimmt der Anteil dieser an der Gesamtkapazität mit der Zyklenzahl kontinuierlich ab.

Tabelle 12: Zusammenfassung der elektrochemischen Parameter aus der galvanostatischen Zyklierung gegen Li/Li^+ für GO, rGO_{RST} , rGO_{700Ar} , $rGO_{700Ar/H2}$ und $rGO_{1000Ar/H2}$.

Eigenschaften	Einheit	GO	rGO_{RST}	rGO_{700Ar}	$rGO_{700Ar/H2}$	$rGO_{1000Ar/H2}$
Kumulierte Delith. Kapazität Zyklus ₁₋₁₀₀	Ah g ⁻¹	21,6 ± 2,1	24,9 ± 1,1	28,0 ± 3,6	31,4 ± 0,6	20,5 ± 0,2
Irr. Kapazität Zyklus ₁	mAh g ⁻¹	1.322 ± 388	975 ± 199	620 ± 85	486 ± 41	387 ± 33
Irr. Kapazität Zyklus ₂		70 ± 23	82 ± 10	62 ± 9	56 ± 5	40 ± 11
CE Zyklus ₁		26,3 ± 6,5	32,6 ± 3,5	42,8 ± 2,9	52,6 ± 1,9	35,8 ± 1,0
Mittlere CE Zyklus ₂₋₅₀	%	96,0 ± 0,7	97,6 ± 0,5	98,2 ± 0,2	98,1 ± 0,4	97,2 ± 0,5
Mittlere CE Zyklus ₅₁₋₁₀₀		97,7 ± 0,7	99,4 ± 0,2	99,0 ± 1,0	99,1 ± 0,4	99,0 ± 0,0

Aufgrund höherer Bindungsenergien erfordert die Delithierung funktioneller Gruppen eine höhere Spannung als die Deinterkalation aus graphitischen Domänen, was in einem starken Hystereseeffekt resultiert. Daher geht eine Erhöhung der spezifischen Kapazität durch reversibel-lithierbare, funktionelle Gruppen nicht direkt mit einer Erhöhung der Leistungsdichte in Vollzellen einher. Nichtsdestotrotz ist die spezifische Kapazität der am meisten reduzierten rGO-Matrix (rGO_{1000Ar/H₂}) über die gesamten 100 Zyklen hinweg die niedrigste von allen untersuchten Materialien. Dies ist auf das Zusammenspiel zweier Aspekte zurückzuführen. Erstens führt die weitere Entfernung von O-haltigen Gruppen aus rGO zu einem Verlust der kristallinen Fernordnung, da die thermische Energie noch nicht ausreicht, um die Defekte in der graphitischen Struktur vollständig auszuheilen. Zweitens tragen die Faraday'schen Reaktionen der funktionellen Gruppen fast nicht mehr zur Gesamtkapazität bei. Allerdings kann mit steigendem Sauerstoffgehalt ein linearer Anstieg der irreversiblen Kapazität in den ersten Zyklen beobachtet werden. Dieser ist mit 14 at.-% bei rGO_{RST} aus der Reaktivsprühtrocknung noch vergleichbar hoch. Daher müssen sowohl die Verweilzeit als auch das Temperaturprofil im Zuge des geplanten Scale-Ups erhöht bzw. optimiert werden. Eine thermische Nachbehandlung für zwei Stunden bei 700 °C in Argon/Wasserstoff führt zu den höchsten spezifischen Kapazitäten und vergleichbar geringen irreversiblen Kapazitäten im ersten Zyklus.

5.1.5 Skalierung zu einer Pilotanlage im Technikumsmaßstab

Die Ergebnisse aus den Versuchen in der Laboranlage zeigen, dass die thermische Reduktion von Graphitoxid über das Verfahren der Reaktivsprühtrocknung durchgeführt werden kann. Allerdings wird aus dem Vergleich mit zusätzlich nachbehandeltem rGO deutlich, dass längere Verweilzeiten auf hohem Temperaturniveau beziehungsweise einem breiten Temperaturprofil, die elektrochemische Performance steigern können. Aus diesem Grund wird für das anstehende Scale-Up das Reaktorvolumen so weit erhöht, dass maximale Verweilzeiten von zehn Sekunden, also fünfmal so hoch wie in der Laboranlage, erreicht werden können. In Abbildung 35 wird ein vereinfachtes Verfahrensfliessbild der Anlage vorgestellt. Die Verweilzeiterhöhung wird unter anderem dadurch erreicht, dass durch den Verzicht auf eine Zweistoffdüse Dispersions- (FIC-4) und Inertgasvolumenstrom (FIC-1) unabhängig voneinander reguliert werden können. Neben Stickstoff kann hier auch ein Stickstoff/Wasserstoff-Gemisch verwendet werden, um den Anteil an verbliebenen H-terminierten funktionellen Gruppen zu erhöhen. Der Gasstrom wird zu Verbesserung des Temperaturprofils vorgeheizt (E-6 und E-7). Durch die Wahl des Hochtemperaturwerkstoffs 1.4876 (Alloy 800H) können auch in Wasserdampfatmosfera bei 700 °C geringe Korrosionsraten und ausreichende Festigkeiten gewährleistet werden. Damit kann die Temperatur während der Reaktivsprühtrocknung im Vergleich zur Laboranlage um 100 °C erhöht werden. Der Einfluss auf eine etwaige Silizium-Oxidation (im Falle der Herstellung von Si-rGO-Materialien) muss dabei noch detaillierter untersucht werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Oxidationsreaktion ist in diesem Temperaturbereich weiterhin relativ niedrig, sodass der Einfluss möglicherweise gering ist. Für ein gleichmäßiges Temperaturprofil werden zudem drei unabhängige Heizkreise (E-1, E-2 und E-3) entlang des Reaktors (R-1) realisiert. Aus den Versuchen in der Laboranlage geht hervor, dass als Folge der Verdampfung des Dispersionsmediums im ersten Drittel des Reaktors eine deutlich höhere thermische Energie zur Verfügung gestellt werden muss. Für ein stabileres Temperaturprofil sorgt außerdem ein Pulsationsdämpfer (D-1), der die ungleichmäßige Dispersionsförderung der Peristaltikpumpe (P-1) ausgleichen soll. Ferner ist die Abscheidung der synthetisierten Partikel über einen Tangentialabscheider aufgrund geringer Partikelgröße und -gewicht sehr ineffizient, weshalb ein beheizter Abscheider (F-1 mit E-5) mit drei gegensüßbaren Sintermetallfilterkerzen entworfen wird. Im Anschluss wird der Gasstrom mittels Kondensator herab gekühlt und nochmals gefiltert (F-2).

Ein erstes *Proof-of-Concept* der großen Anlage ist bereits durchgeführt worden. Im Anhang befinden sich die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie sowie der galvanostatischen Zyklisierung von Si/rGO-Kompositen aus dem Anlagen-Scale-Up (siehe Abbildung 74). Aus dem Diffraktogramm geht im Vergleich zu rGO_{RST} aus der Laboranlage unter anderem eine Verschiebung des (002)_{Gr}-Hauptreflexes in Richtung höherer Winkel hervor ($d_{(002)rGO}(\text{Scale-up}) = 3,48 \text{ nm} \ll d_{(002)rGO}(\text{Labor}) = 3,78 \text{ nm}$). Diese zeigt, dass durch die Erhöhung der Verweilzeit und der Temperatur sowie der Zugabe von Wasserstoff eine Erhöhung des Reduktionsgrades erreicht werden konnte.

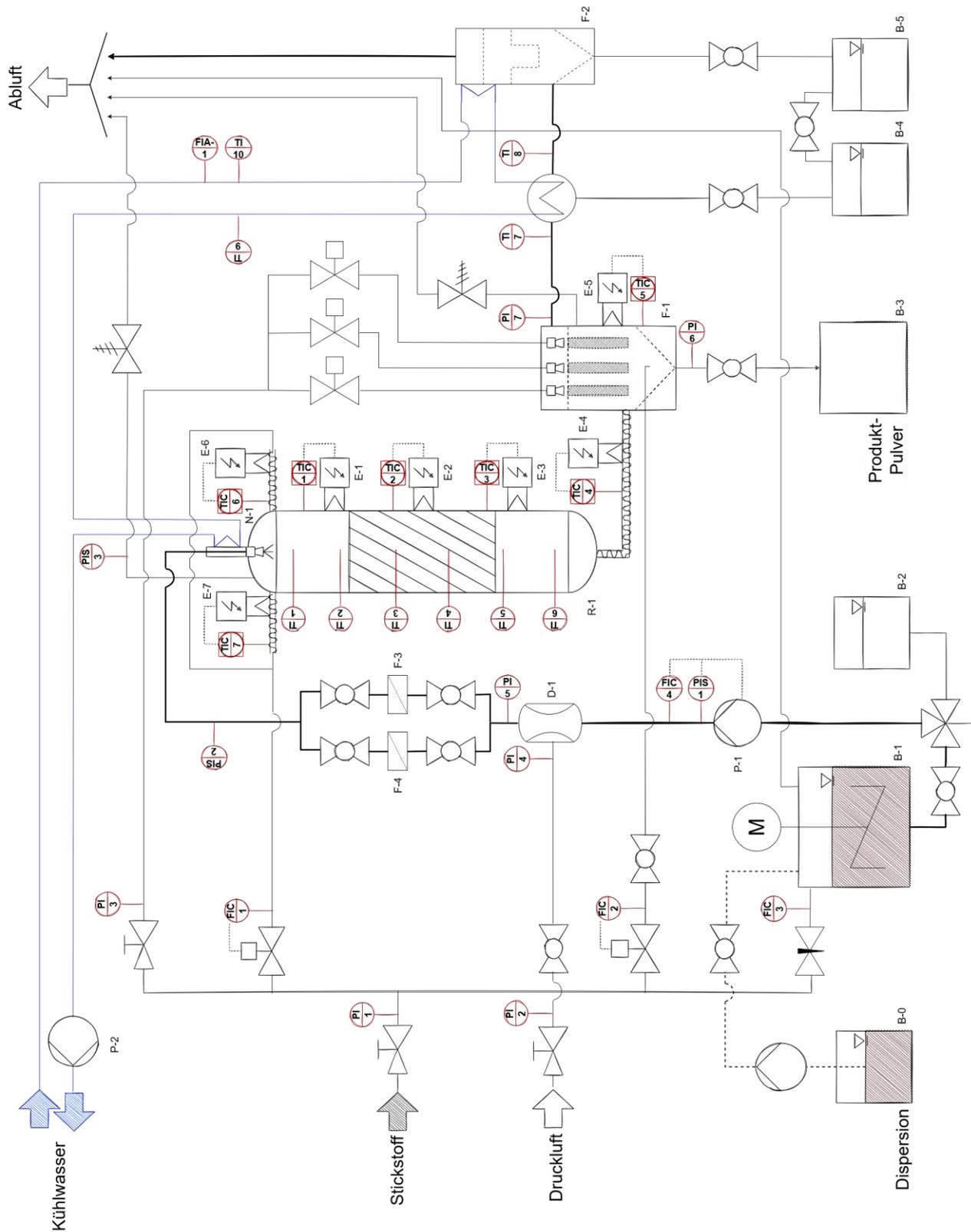


Abbildung 35: Vereinfachtes Verfahrens-Fließbild des Scale-Ups der Reaktivsprühtrocknungsanlage (Technikumsmaßstab).

5.2 Si-rGO Komposite für die Anode der Lithium-Ionen-Batterie

Ausgangspunkt für die Entwicklung des Reaktivsprühtrocknungsverfahrens ist die gezielte Einbettung von Silizium-Nanopartikeln in eine Graphen-Matrix. In diesem Kapitel werden diese Si-rGO Komposite für die Anode der Lithium-Ionen-Batterie diskutiert. Die gezeigten Ergebnisse sind teilweise bereits in den Publikationen „*Reactive Spray Drying as a One-Step Synthesis Approach towards Si/rGO Anode Materials for Lithium-Ion Batteries*“ [144] und „*Effect of Water-Soluble CMC/SBR Binder Ratios on Si-rGO Composites Using μ - and nm-Sized Silicon as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries*“ [201] veröffentlicht. Ziel der Untersuchungen ist die Ermittlung der Einflüsse der verschiedenen Parameter Binder, Leitfähigkeitsadditiv, Siliziumgehalt, Elektrolyt sowie Elektrolytadditiv auf das elektrochemische Verhalten der Anodenmaterialien, insbesondere hinsichtlich der spezifischen Kapazität. Zu Beginn des Kapitels wird der Einfluss sogenannter Passivkomponenten, also Leitfähigkeitsadditiv und Binder, diskutiert. Anschließend wird der Einfluss des Siliziumgehalts in den Kompositen betrachtet. Ein weiterer entscheidender Punkt, vor allem bei Siliziumhaltigen Anoden, ist der verwendete Elektrolyt, da dieser die Zusammensetzung und damit die Stabilität der *Solid Electrolyte Interphase* maßgeblich beeinflusst. Daher werden die spezifischen Kapazitäten mittels galvanostatischer Zyklisierung für drei verschiedene Elektrolyt-Lösemittelmischungen bestimmt. Eine weitere Möglichkeit die *SEI*-Bildung und damit die Zusammensetzung zu beeinflussen, ist die Zugabe verschiedener Additive; hier werden Lithiumnitrat, Lithiumfluorid und Phosphorpentoxid betrachtet.

5.2.1 Passivkomponenten Leitfähigkeitsadditiv und Binder

Die elektrochemische Leistungsfähigkeit von Anoden hat viele Einflussfaktoren und hängt nicht ausschließlich von den Aktivmaterialien ab. Auch sogenannte Passivkomponenten, wie Binder oder Leitfähigkeitsadditiv, können entscheidend für die Kapazität und Stabilität der Anodenmaterialien sein. Diese grundlegenden Untersuchungen zur Ermittlung der Einflussfaktoren der Passivkomponenten werden mit Si-rGO-Kompositen aus einem einfachen Kugelmahlprozess durchgeführt.

Physikochemische Charakterisierung der Komposite aus dem Kugelmahlprozess

Dem Kugelmahlprozess geht eine zweistufige thermische Reduktion von Graphitoxid voran. Aufgrund der starken Volumenexpansion während der Hauptreaktion um 200 °C (siehe Kapitel 5.1) kann diese nicht ohne Weiteres einstufig in einem normalen Rohrreaktor durchgeführt werden. Diese Hauptreaktion wird daher in einem hochvolumenösen Rundhalskolben bei etwa 350 °C (für 15 min) in Argon durchgeführt. Nach der Exfolierreaktion wird das Material auf Raumtemperatur abgekühlt. Das erhaltene Material wird anschließend als partiell-reduziertes Graphitoxid (prGO) bezeichnet. In einem zweiten Schritt wird prGO in einem Rohrofen bei 700 °C in Argon für zwei Stunden nachreduziert. Das so erhaltene rGO_{RO} wird im Anschluss in einem Kugelmahlprozess mit Si-Nanopartikeln vermengt. Das entstehende Komposit wird als Si-rGO_{KM} bezeichnet. Selbige Kugelmahlprozedur wird aus Vergleichsgründen auch ohne Siliziumzugabe durchgeführt; dieses Material erhält die Bezeichnung rGO_{KM}. Eine Übersicht über die wichtigsten Parameter der physikochemischen Charakterisierung ist in Tabelle 13 gezeigt. Die Ergebnisse werden im Folgenden detaillierter diskutiert. Für die in diesem Kapitel verwendete rGO-Matrix wird dasselbe Graphitoxid-Edukt verwendet wie für die Reaktivsprühtrocknung in Kapitel 5.1. Daher sei für manche Charakterisierungsergebnisse auf das vorherige Kapitel 5.1 verwiesen. Da der Fokus dieser Arbeit nicht auf dem Herstellungsverfahren mittels Kugelmahlen liegt, werden die Ergebnisse der physikochemischen Charakterisierung knapp zusammengefasst.

Tabelle 13: Übersicht über die wichtigsten physikochemischen Parameter der Materialien aus dem Kugelmahlprozess aus den Analysen mittels CHNS, ICP-OES, BET, XRD, DLS und EIS.

Method	Eigenschaft	Einheit	GO	prGO	rGO _{RO}	rGO _{KM}	Si	Si-rGO _{KM}
CHNS & ICP/OES	C-Gehalt		58,5	82,5	88,7	86,6	-	72,8 ^{*)}
	O-Gehalt		39,0	16,7	10,4	12,3	15,6 [*]	11,3 ^{*)}
	H-Gehalt	Gew.-%	1,8	0,4	0,6	0,8	-	0,5 ^{*)}
	N-Gehalt		0,1	0,1	0,1	0,1	-	0,1 ^{*)}
	S-Gehalt		0,7	0,3	0,2	0,3	-	0,2 ^{*)}
	Si-Gehalt		-	-	-	-	84,4	15,1
BET	Spez. Oberfläche	m ² g ⁻¹	48,2	474,3	512,2	161,0	47,7	162,0
XRD	Interpl. Abstand	Å	7,43	3,60	3,39	3,43	-	3,40
	FWHM _{(001/002)Gr}	°2-θ	1,0	6,4	3,8	2,0	-	2,6
	Gitterabstand _{(111)Si}	Å	-	-	-	-	3,14	3,13
	FWHM _{(111)Si}	°-2θ	-	-	-	-	0,34	0,36
DLS	d ₅₀	µm	4,4	5,2	5,2	4,4	0,7	3,6
EIS	El. Leitfähigkeit _{0,1MPa}		-	9,9	15,5	19,6	-	11,4
	El. Leitfähigkeit _{0,5MPa}	S m ⁻¹	-	28,7	36,1	46,8	-	28,1
	El. Leitfähigkeit _{1,0MPa}		-	40,8	58,2	61,5	-	38,2

^{*)} berechnete Werte aus ICP/OES und CHNS (von Si-freien rGO)

Diese können bei Bedarf ausführlich in der bereits publizierten Veröffentlichung „*Effect of Water-Soluble CMC/SBR Binder Ratios on Si-rGO Composites Using µm- and nm-Sized Silicon as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries*“ nachgelesen werden [201].

In Abbildung 36 sind die Aufnahmen von prGO, rGO_{RO}, den verwendeten Si-Nanopartikeln (Si_{NP}) und dem Si-rGO_{KM} Komposit aus dem Kugelmahlprozess im Rasterelektronenmikroskop zu sehen. Aus den REM-Aufnahmen wird ersichtlich, dass sich die Oberflächenmorphologie von GO durch die thermische Reduktion analog zum RST-Prozess deutlich ändert. Die porenfreie Struktur von GO ist nach dem ersten Reduktionsschritt bei etwa 350 °C nicht mehr zu beobachten. Infolge der Exfolierung der Graphenschichten sind in prGO wabenförmige Porenstrukturen zu erkennen. In guter Übereinstimmung mit diesen Aufnahmen zeigt die N₂-Physisorption (siehe Tabelle 13), dass die Oberfläche nach der Exfolierung von GO zu prGO deutlich von 37 auf 474 m² g⁻¹ ansteigt. Wie in Kapitel 5.1.3 ausführlich diskutiert, ändert die weitere thermische Behandlung die Porenstruktur nur noch geringfügig. Nichtsdestotrotz kann ein weiterer Anstieg der spezifischen Oberfläche auf 512 m² g⁻¹ beobachtet werden. Im Vergleich zu rGO-Materialien aus der Reaktivsprühtrocknung liegt die spezifische Oberfläche also um das Vier- bis Fünffache höher. Hohe Oberflächen führen allerdings im ersten Zyklus zu einer hohen irreversiblen Kapazität infolge der Ausbildung der *Solid Electrolyte Interphase* (siehe Kapitel 5.1.4).

Die kommerziellen Silizium-Nanopartikel (Abbildung 36 c)) liegen stark agglomeriert und an der Oberfläche oxidiert vor (O-Gehalt: 16 Gew.-%). Aus der vergrößerten Aufnahme in Abbildung 36 d) wird aber klar, dass die Agglomerate aus kugelförmigen Primärpartikeln mit einer Größe unter 100 nm bestehen. Diese können nicht ohne Weiteres vollständig vereinzelt werden, was der mittlere Partikeldurchmesser d₅₀ von 0,7 µm aus der DLS-Messung zeigt. Die BET-Oberfläche der verwendeten Siliziumpartikel beträgt 48 m² g⁻¹. Im Si-rGO_{KM} Komposit liegen die Nanopartikel nicht vollständig, aber bereits stärker vereinzelt vor als im Ausgangszustand.

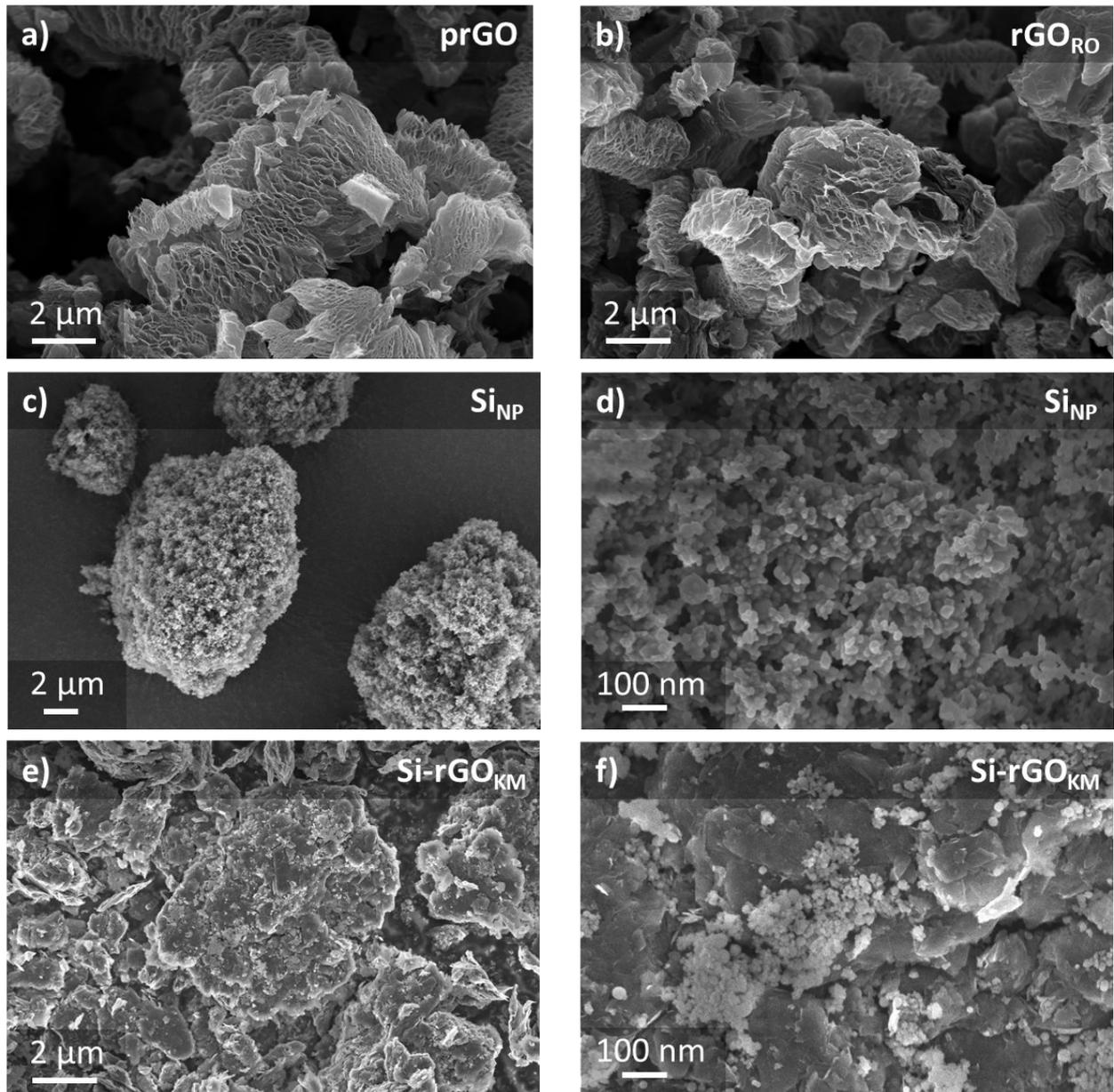


Abbildung 36: Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop von a) prGO, b) rGO_{RO}, c) sowie d) Si_{NP} und e) sowie f) Si-rGO_{KM} (Vergrößerungen: a), b), e): 5.000x; c) 2.500x; d), f): 25.000x).

Als Folge des Kugelmahlprozesses werden die fächerförmigen Poren des rGO_{RO} abgebaut und es gelingt die Si-Nanopartikel teilweise zwischen die einzelnen Graphenlagen einzubringen. Die spezifische Oberfläche nimmt in Folge der Kugelmahlbehandlung signifikant auf $161 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für rGO_{KM} bzw. $162 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für Si-rGO_{KM} ab. REM-Aufnahmen des Si-freien rGO_{KM} befinden sich im Anhang (Abbildung 75).

CHNS-Analysen belegen die zunehmende thermische Reduktion von GO über prGO zu rGO_{RO} (siehe Tabelle 13). Demnach nimmt der Kohlenstoffgehalt mit fortschreitender Reduktion von 59 (GO) über 83 (prGO) auf 89 Gew.-% (rGO_{RO}) zu, während der Sauerstoffgehalt aufgrund der Freisetzung von H₂O, CO₂ und CO von 39 (GO) über 17 (prGO) auf 10 Gew.-% (rGO_{RR}) sukzessive abnimmt (siehe Abbildung 20). In Korrelation mit dem zunehmenden Kohlenstoffgehalt nimmt folgerichtig die elektrische Leitfähigkeit von GO über prGO zu rGO_{RO} stetig zu (Abbildung 37 a)). Unabhängig vom Anpressdruck während der Messung ist die elektrische Leitfähigkeit von rGO_{RO} durchweg höher als die von prGO. Der Grund dafür ist die stärkere Regraphitisierung und die damit verbundene Ausbildung des sp²-hybridisierten π-π*-Elektronensystems.

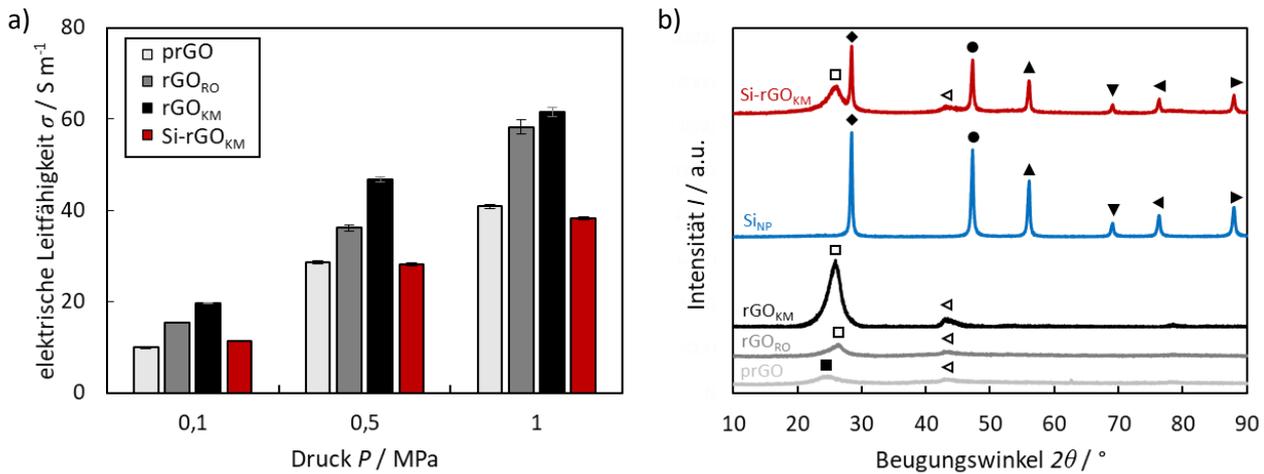


Abbildung 37: a) Elektrische Leitfähigkeit der komprimierten Pulverschüttungen in Abhängigkeit des Drucks und b) Röntgenstrukturanalyse von prGO (partiell-reduziertes GO), rGO_{RO} (rGO aus dem Rohrofen), rGO_{KM} (gemahlene rGO_{RO}) und Si-rGO_{KM}. Reflexzuordnung (XRD): ■ = (002)_{prGO} [157]; □ = (002)_{rGO/Gr} [156,158]; ◁ = (100)_{Gr} [156]; ▷ = (101)_{Gr} [156]; ○ = (004)_{Gr} [156,158]; ▽ = (110)_{Gr} [156]; ◆ = (111)_{Si} [202,203]; ● = (220)_{Si} [202,203]; ▲ = (311)_{Si} [202,203]; ▼ = (400)_{Si}^[*]; ◄ = (331)_{Si}^[*]; ► = (422)_{Si}^[*]. [*] = ICDD 04-014-8844.

Die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit mit zunehmendem Druck ist dabei auf den verbesserten Kontakt der Partikel innerhalb der Schüttung zurückzuführen, so dass die höchste elektrische Leitfähigkeit für prGO mit 41 S m^{-1} und für rGO_{RO} mit 58 S m^{-1} bei 1 MPa erreicht wird. Durch Prozessierung in der Kugelmühle erhöht sich die elektrische Leitfähigkeit auf 62 S m^{-1} (rGO_{KM}), während die Zugabe der Si-Partikel die Elektronenleitfähigkeit erwartungsgemäß auf 38 S m^{-1} herabsetzt. Dies liegt an der geringen theoretischen elektrischen Leitfähigkeit des Halbleiters Silizium von nur etwa $0,1 \text{ S m}^{-1}$ [204]. Für die Pulverschüttung der verwendeten Si-Nanopartikel kann, analog zu GO, im genutzten Versuchsaufbau keinerlei Elektronenleitfähigkeit bestimmt werden.

Die Röntgendiffraktogramme aus Abbildung 37 b) bestätigen die voranschreitende thermische Reduktion von GO durch Verschiebung des (002)_{rGO/Gr}-Hauptreflexes auf $24,7^\circ$ für prGO zu $26,0^\circ$ für rGO_{RO} (siehe Kapitel 5.1.3). Infolge der abnehmenden Sauerstofffunktionalisierung kann der Gitterabstand zwischen den Graphenlagen also deutlich reduziert werden (prGO; $d_{(002)\text{Gr}} = 3,60 \text{ \AA}$; rGO_{RO}; $d_{(002)\text{Gr}} = 3,39 \text{ \AA}$). Darüber hinaus verringert sich die Halbwertsbreite des (001)_{rGO}-Hauptreflexes im Zuge der weiteren thermischen Behandlung von $6,0$ auf $3,4^\circ$, was die Neubildung einer graphitischen Struktur mit höherer Fernordnung bestätigt. Im Vergleich zu den bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ thermisch-nachbehandelten rGO-Materialien aus der Reaktivsprühtrocknung aus Kapitel 5.1.3 liegt allerdings eine signifikant geringere Kristallinität vor. Dies liegt vermutlich an der stärkeren Vereinzelung während der Exfolierungsreaktion im Vergleich zur Agglomeratbildung im RST-Prozess, worauf auch die deutlich erhöhten BET-Oberflächen schließen lassen. Im Zuge der Behandlung in der Kugelmühle sinkt die $\text{FWHM}_{(002)\text{Gr}}$ bei rGO_{KM} auf $2,0^\circ$. Die Fernordnung der kristallinen Struktur steigt also signifikant an, was sowohl aus den Diffraktogrammen von rGO_{KM} als auch von Si-rGO_{KM} ersichtlich wird. Für Si-rGO_{KM} können alle zu erwartenden Reflexe der Si-Nanopartikel und des rGO-Materials nachgewiesen werden, so dass von einer erfolgreichen Kompositbildung, also der Koexistenz der Si-Nanopartikel und der rGO-Matrix in gleichmäßiger Verteilung, ausgegangen werden kann. Der berechnete Gitterabstand zwischen den Graphenschichten im Si-rGO_{KM}-Komposit ist mit $3,40 \text{ \AA}$ nahezu identisch mit dem von rGO_{RO}.

Auch Gitterabstand und Halbwertsbreite des Hauptreflexes, also der (111)-Ebene, von Silizium ändern sich nur unwesentlich (Si: $d_{(111)\text{Si}} = 3,13 \text{ \AA}$, $\text{FWHM}_{(111)\text{Si}} = 0,34^\circ$; Si-rGO_{KM}: $d_{(111)\text{Si}} = 3,14 \text{ \AA}$; $\text{FWHM}_{(111)\text{Si}} = 0,36^\circ$). Die so in größeren Mengen herstellbaren Komposite werden genutzt, um im Folgenden den Einfluss und damit

die Bedeutung der Passivkomponenten Leitfähigkeitsadditiv und Binder auf die Performance von Si-rGO Anoden zu ermitteln.

Einfluss des Leitfähigkeitsadditivanteils auf die elektrochemische Performance

Das Si-rGO_{KM}-Komposit wird unter Zugabe von 5 Gew.-% Binder (CMC/SBR = 1:1) sowie verschiedenen Mengen (0, 5 und 10 Gew.-%) Leitfähigkeitsadditiv (*Acetylen Carbon Black*) zu Elektroden verarbeitet. In Abbildung 38 sind die Elektronenleitfähigkeiten der jeweiligen Elektroden sowie die Innenwiderstände der jeweiligen Halbzellen verglichen. Die elektrische Leitfähigkeit steigt deutlich mit zunehmender Zugabe des Leitadditivs Acetylen Carbon Black. Im Vergleich zu den Pulverschüttungen (siehe Abbildung 37) sind die Elektronenleitfähigkeiten der Elektroden selbst bei Zugabe von 10 Gew.-% deutlich niedriger. Gründe hierfür sind in der schlecht-leitenden Binderkomponente sowie im Partikel-zu-Kupferableiter-Übergang zu suchen. Trotz der stark unterschiedlichen elektrischen Leitfähigkeiten der Elektroden unterscheiden sich die Innenwiderstände der Halbzellen vor der Zyklisierung mit 3 Ω praktisch nicht. Dies ändert sich im Laufe der Zyklisierung (70 Zyklen) drastisch. So ist am Ende der Zyklisierung für den Innenwiderstand folgender Trend zu beobachten: 9 Ω (10 Gew.-% CB) < 14 Ω (5 Gew.-% CB) << 38 Ω (0 Gew.-% CB). Die Ladungsdurchtrittswiderstände folgen demselben Trend; dies ist im Gegensatz zum Innenwiderstand bereits vor der Zyklisierung deutlich zu sehen. Die zugehörigen Nyquist-Diagramme sind im Anhang in Abbildung 77 aufgeführt.

Zur Ermittlung der spezifischen Kapazitäten werden 50 Vollzyklen bei einer C-Rate von C/10 mit anschließender C-Ratenvariation (C/5, C/2, 1C, C/10) durchgeführt. Um die Ausnutzung aller eingekapselten Si-Partikel zu gewährleisten, wird zuvor ein sogenannter Formierungszyklus durchgeführt. Das verwendete Zyklierprotokoll ist in Tabelle 7 in Kapitel 4.6 zusammengefasst. In Abbildung 39 werden die ermittelten Delithierungskapazitäten, bezogen auf die Masse des Aktivmaterials Si-rGO_{KM}, gezeigt. Grundsätzlich zeigen alle untersuchten Elektroden eine für Si-Anoden typische Degradation, die zu einer stetig abnehmenden Kapazität führt. Dennoch geht aus der Auftragung der ermittelten spezifischen Kapazitäten über die Zyklenzahl in Abbildung 39 a) eindeutig hervor, dass die Degradation mit geringerem Additivanteil zunimmt. Bei komplettem Verzicht auf Leitfähigkeitsadditiv in der Elektrode zeigt sich der Einfluss bereits im ersten Zyklus durch eine um etwa 100 mAh g⁻¹ reduzierte Delithierungskapazität. Es kann also schon im ersten Zyklus weniger Aktivmaterial genutzt werden als theoretisch möglich.

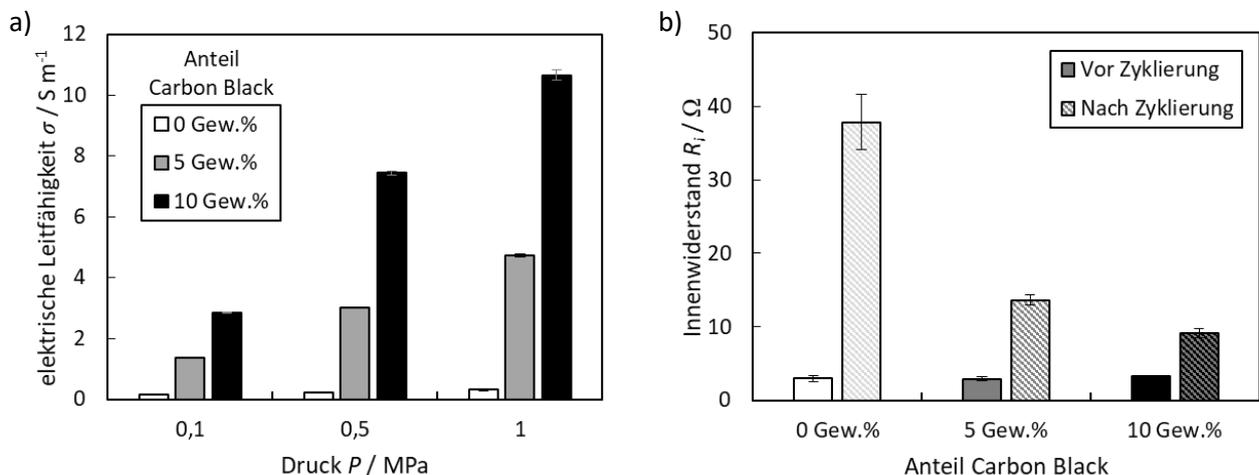


Abbildung 38: a) Elektrische Leitfähigkeit der komprimierten Si-rGO_{KM}-Elektroden in Abhängigkeit des Drucks und b) Innenwiderstände der zugehörigen Halbzellen vor und nach der Zyklisierung bei variierendem Leitadditivanteil 0, 5 und 10 Gew.-% (Elektrolyt: 1 M LiPF₆ in EC/DMC).

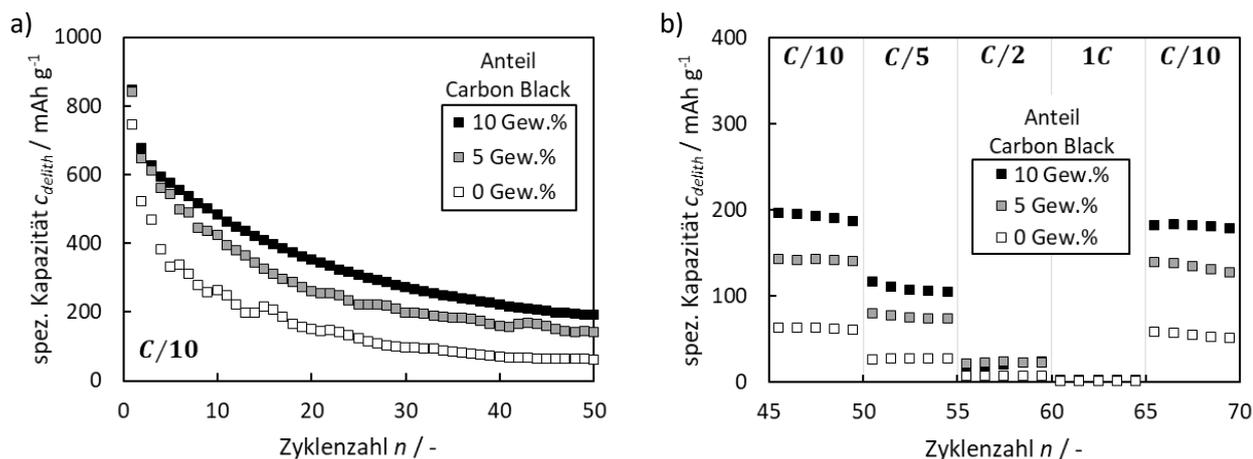


Abbildung 39: a) Galvanostatische Zyklierung für 50 Zyklen bei C/10 mit b) anschließender C-Ratenvariation (C/5, C/2, 1C, C/10) von Si-rGO_{KM}-Elektroden mit unterschiedlichen Anteilen an Leitfähigkeitsadditiv 0, 5 und 10 Gew.-% (Elektrolyt: 1 M LiPF₆ in EC/DMC).

Dies äußert sich schließlich in der geringsten Coulomb'schen Effizienz und der höchsten irreversiblen Kapazität in Zyklus 1 (siehe Tabelle 14). Generell sinkt mit zunehmendem Leitfähigkeitsanteil die irreversible Kapazität im ersten Zyklus trotz der hohen spezifischen Oberfläche von Acetylen Carbon Black, die theoretisch zu einem verstärkten Lithiumverbrauch während der SEI-Bildung führt [205,206]. Ferner ergibt sich für die Coulomb'schen Effizienzen sowohl im ersten Zyklus als auch gemittelt über die weiteren 50 Zyklen folgender Trend: $CE_{0\% \text{ CB}} < CE_{5\% \text{ CB}} < CE_{10\% \text{ CB}}$. Folgerichtig steigt die nutzbare Delithierungskapazität über 51 Zyklen von 8,5 (0 Gew.-% CB) über 14,4 (5 Gew.-% CB) auf 17,6 Ah g^{-1} (10 Gew.-% CB) an. Im Vergleich zwischen 5 und 10 Gew.-% CB ergibt sich allerdings erst im Laufe der Zyklierung, ab etwa Zyklus 5, ein signifikanter Unterschied in der Delithierungskapazität. Dies lässt vermuten, dass die elektrische Leitfähigkeit des Si-rGO Komposits zu Beginn der Zyklierung unter Zugabe der geringeren Menge Leitfähigkeitsadditiv noch ausreicht.

Die Impedanzmessungen vor der Zyklierung zeigen für alle Elektroden ähnliche Innenwiderstände. Infolge der starken Volumenänderung der Si-Partikel bilden sich jedoch bei jeder Delithierung stetig neue, für Elektrolyt zugängliche Oberflächen aus, was zu einer kontinuierlich anwachsenden *Solid Electrolyte Interphase* führt, dem Hauptdegradationsmechanismus bei Verwendung von Si-Nanopartikeln [84,207]. Mit zunehmender Ausbildung dieser Passivierungsschichten erhöht sich der interne Widerstand und damit die Notwendigkeit für den Zusatz des Leitfähigkeitsadditivs in der Elektrode. Als Folge steigt der Innenwiderstand in Abhängigkeit des Leitadditivanteils unterschiedlich stark an (siehe Abbildung 38 b)).

In Abbildung 40 sind die zugehörigen differentiellen Kapazitäten der Zyklen 5, 10, 20 und 50 gezeigt. In Zyklus 5 kann auch bei Betrachtung der differentiellen Kapazitäten noch kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden CB-haltigen Elektroden beobachtet werden. Die Elektrode ohne Leitfähigkeitsadditiv hingegen unterscheidet sich bereits signifikant von den anderen. Zum einen kann in Folge der geringeren elektrischen Leitfähigkeit bzw. des höheren Widerstands eine Potentialverschiebung in Richtung niedrigerer Spannungen während der Lithiierung beobachtet werden. Dieser erste Lithiierungsprozess (II_{lith}) bei etwa 250 mV von Si zu Li₂Si (vereinfacht) fällt zudem deutlich geringer aus, was auf eine Verringerung von zugänglichem Silizium hinweist. Zum anderen kommt es auch während der Lithiierung zu einem Verlust an aktivem Si. Dies geht aus der sehr geringen Ausprägung der Folgereaktion von Li₂Si zu Li_{3,5}Si (III_{lith}) bei etwa 100 mV hervor. Sowohl die Potentialverschiebung als auch das verringerte Verhältnis der Reaktionen $Li_{3,5}Si \rightarrow Li_2Si$ (III_{delith}) zu $Li_2Si \rightarrow Si$ (II_{delith}) können auch während der Delithierung beobachtet werden.

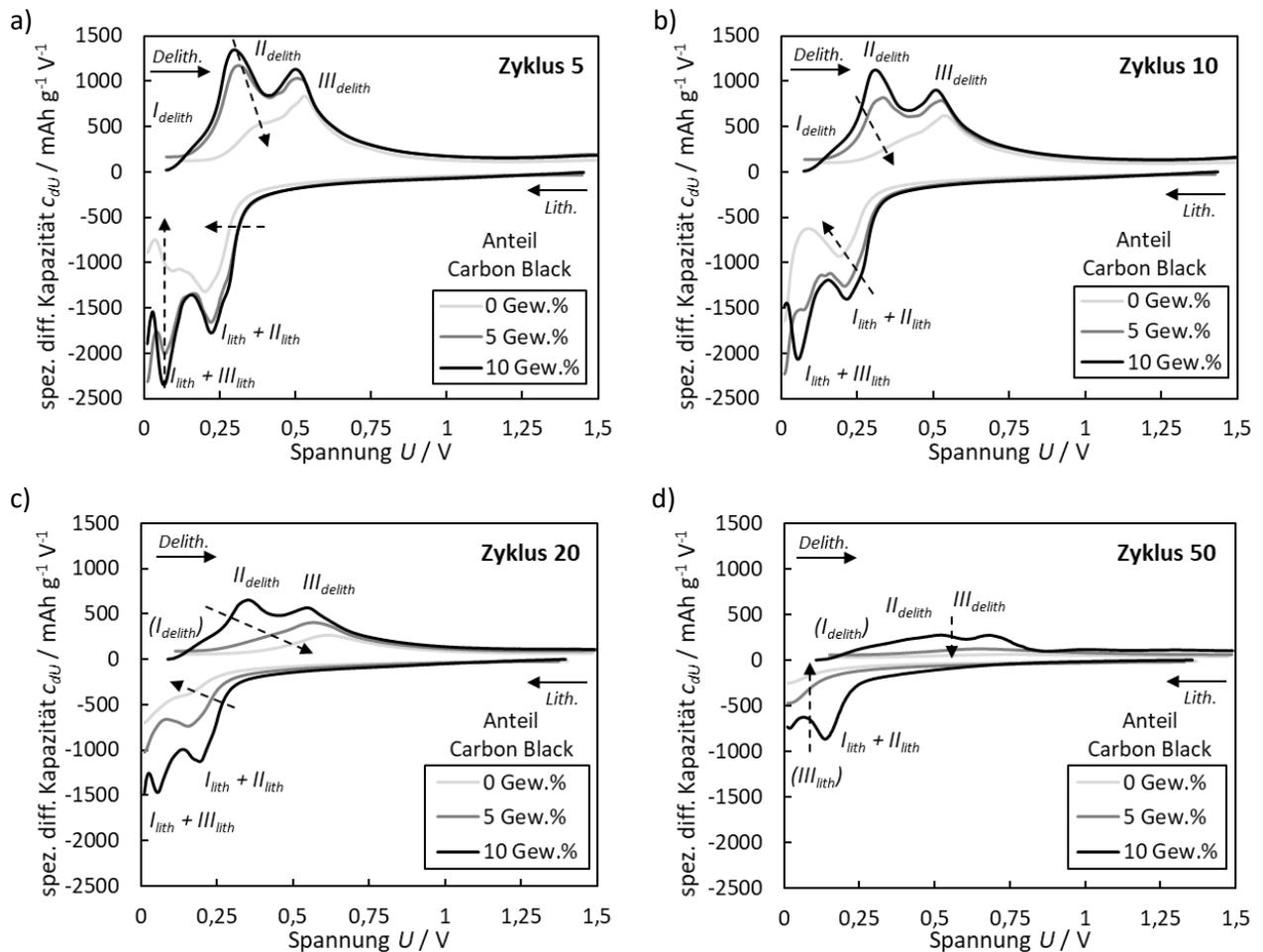


Abbildung 40: Spezifische differentielle Kapazitäten in Zyklus a) 5, b) 10, c) 20 und d) 50 (aus galvanostatischer Zyklierung bei C/10) mit unterschiedlichen Anteilen an Leitfähigkeitsadditiv 0, 5 und 10 Gew.-% (Elektrolyt: 1 M LiPF₆ in EC/DMC).

In Zyklus 10 sind für die Elektrode ohne Additiv die gleichen Effekte in höherem Maße zu sehen. Auch bei der Elektrode mit 5 Gew.-% Leitfähigkeitsadditiv zeigt sich zunehmend eine merkliche Potentialverschiebung. Infolgedessen läuft die Folgereaktion III_{lith} zu $\text{Li}_{3,5}\text{Si}$ in geringerem Umfang ab, bis die Abbruchspannung von 0,01 V erreicht wird. Dies resultiert in geringeren spezifischen Kapazitäten (siehe Abbildung 39 a)). Durch das stetige Anwachsen der *Solid Electrolyte Interphase* nimmt der interne Widerstand bei allen Elektroden kontinuierlich zu. Mit Erhöhung des Leitfähigkeitadditivanteils läuft dieser Prozess allerdings weniger dominant und daher langsamer ab (siehe Abbildung 40 c)). Nichtsdestotrotz ist die Degradation nach 50 Zyklen auch bei der Elektrode mit 10 Gew.-% CB so stark fortgeschritten, dass die Reaktion von Li_2Si zu $\text{Li}_{3,5}\text{Si}$ (III_{lith}) nur noch geringfügig zur Kapazität beitragen kann. Die Ergebnisse der C-Ratenvariation in Abbildung 39 b) bestätigen obige Schlussfolgerungen. Ohne Zugabe von Leitfähigkeitsadditiv sinkt die Delithierungskapazität schon bei einer C/5-Rate auf unter 30 mAh g^{-1} ab, während sie mit 10 Gew.-% CB noch bei dem vierfachen Wert liegt. Hier muss allerdings darauf hingewiesen werden, dass diese Stromdichtenvariation im Anschluss an die 50 Vollzyklen durchgeführt wird, also bereits eine signifikante Ausbildung der Passivierungsschicht vorliegt. Infolgedessen sinkt die Kapazität aller Elektroden bei weiterer Erhöhung der C-Rate drastisch ab und bei 1C ist quasi keine Zyklierbarkeit mehr gegeben. Die geringe Kapazität bei hohen Stromdichten hat mehrere Ursachen, ist aber unter anderem auch im Herstellungsverfahren begründet.

Tabelle 14: Zusammenfassung der wichtigsten elektrochemischen Parameter der Leitfähigkeitsadditivvariation.

Eigenschaften	Zyklus	Einheit	Anteil an Leitfähigkeitsadditiv CB		
			0 Gew.-%	5 Gew.-%	10 Gew.-%
Kumulierte Delith. Kapazität	1-51	Ah g ⁻¹	8,5 ± 0,1	14,4 ± 1,4	17,4 ± 0,3
Irreversible Kapazität (Mittlere)	1	mAh g ⁻¹	1.028 ± 100	1.015 ± 38	819 ± 42
Coulomb'sche Effizienz	2-51	%	41,9 ± 2,5	45,3 ± 1,0	50,3 ± 0,8
Mittl. Delith. Kapazität (C/10)	47-51		94,8 ± 0,9	96,6 ± 0,2	96,8 ± 0,0
Mittl. Delith. Kapazität (C/5)	52-56		62 ± 1	141 ± 31	190 ± 7
Mittl. Delith. Kapazität (C/2)	57-61	mAh g ⁻¹	26 ± 1	75 ± 22	107 ± 11
Mittl. Delith. Kapazität (1 C)	62-66		6 ± 2	22 ± 7	18 ± 4
Mittl. Delith. Kapazität (C/10)	67-72		0 ± 0	2 ± 2	1 ± 1
			54 ± 1	133 ± 21	177 ± 5

Während des Kugelmahlprozesses kommt es einerseits zu einer unzureichenden Vereinzelung der Nanopartikelagglomerate, wie in Abbildung 36 f) zu sehen, und andererseits zu einer massiven Verdichtung der rGO-Matrix, was aus der deutlichen Reduzierung der spezifischen Oberfläche hervorgeht. Dies hat in Kombination mit der bereits stark ausgebildeten Passivierungsschicht eine hohe Diffusionslimitierung zur Folge. Aus dem Vergleich der Kapazitäten bei C/10 vor und nach der C-Ratenvariation wird außerdem klar, dass die Degradation weiter voranschreitet, wenn auch in geringerem Maße. In Tabelle 14 sind die wichtigsten mittels galvanostatischer Zyklisierung bestimmten Parameter aufgelistet.

Einfluss der Binderzusammensetzung auf die elektrochemische Performance

Neben dem zugegebenen Leitfähigkeitsadditiv hat die zweite „Passivkomponente“, der verwendete Binder, ebenso einen entscheidenden Einfluss auf die nutzbare Kapazität von Si-rGO Anodenmaterialien. Zur Ermittlung dessen werden die Si-rGO_{KM}-Komposite unter Zugabe von 10 Gew.-% Leitfähigkeitsadditiv sowie 5 Gew.-% verschiedener Binder bzw. -zusammensetzungen zu Elektroden verarbeitet. Dabei wird bei den CMC/SBR-Bindern (CMC: Natrium-Carboxymethylcellulose; SBR: Styrol-Butadien-Kautschuk) das jeweilige Massenverhältnis der Einzelkomponenten zueinander variiert und mit LiPAA (Lithiumpolyacrylsäure) ein weiteres, wasserbasiertes Bindersystem untersucht. An dieser Stelle sei angemerkt, dass zwischen den hier verwendeten Bindern kein signifikanter Unterschied hinsichtlich des Kontaktwinkels mit Dimethylcarbonat (DMC) als Lösungsmittel gemessen werden kann (siehe Anhang, Abbildung 76).

CMC [106,113] bzw. CMC/SBR-Mischungen [114–116] sind häufig verwendete wasserbasierte Bindemittelsysteme für (Silizium-) Anoden in Lithium-Ionen-Batterien. CMC allein ist ein extrem steifes und sprödes Polymer [107], jedoch können die Carbonsäuregruppen mit den OH-terminierten Oberflächengruppen von (teiloxidiertem) Silizium reagieren und so eine starke chemische Bindung eingehen, die dazu beiträgt, die Elektrodenstruktur während der Zyklierung zu erhalten [111,112]. Die Zugabe des Kautschuks erhöht die Adhäsion und kann somit die Flexibilität der Elektrode verbessern [108,109]. Diese hohe Flexibilität kann insbesondere wegen der großen Volumenänderung während der Lithierung bzw. Delithierung von Silizium-Anoden vorteilhaft sein [110]. Im Vergleich zu CMC besitzt PAA eine deutlich höhere Konzentration an Carboxygruppen, die mit der Si-(OH) Oberfläche starke supramolekulare Wechselwirkungen bis zu kovalenten Bindungen eingehen können, was zu einer noch höheren Interaktion und damit zu einer stabileren SEI-Bildung an den Silizium-Oberflächen führen kann [111,117]. Eine

Möglichkeit die Bindungseigenschaften von PAA zu modifizieren bzw. kontrollieren ist die (Teil-) Neutralisation mit LiOH zu LiPAA, wodurch zusätzlich die Li⁺-Diffusion verbessert wird [111].

In Abbildung 41 werden die Elektronenleitfähigkeiten der Elektroden sowie die Innenwiderstände der Halbzellen mit unterschiedlichen Binderzusammensetzungen verglichen. Aus den unterschiedlichen CMC/SBR-Zusammensetzungen kann kein klarer Trend zur elektrischen Leitfähigkeit abgelesen werden, was darauf hinweist, dass hier nicht die Materialzusammensetzung, sondern die Beschichtungsqualität entscheidend für die Ausbildung eines umfassenden elektronenleitfähigen Netzwerkes ist. Die höchsten Leitfähigkeiten können unabhängig vom Anpressdruck für die LiPAA-Elektrode gemessen werden. Die Ergebnisse der reinen Elektroden werden von den Impedanzmessungen der Halbzellen vor der Zyklisierung in Abbildung 42 b) bestätigt. Hier unterscheiden sich die Innenwiderstände der CMC/SBR-Elektroden mit 3,2 Ω (CMC/SBR = 1:3), 3,2 Ω (CMC/SBR = 1:1) und 3,1 Ω (CMC/SBR = 3:1) kaum, während der der LiPAA-Elektrode mit 2,7 Ω etwas geringer ausfällt.

Zur Ermittlung der spezifischen Kapazitäten wird das gleiche Zyklierprotokoll verwendet wie im vorherigen Abschnitt während der Carbon-Black-Variation. In Abbildung 42 sind die Ergebnisse der galvanostatischen Zyklierung mit anschließender C-Ratenvariation dargestellt. Erneut kann für alle getesteten Elektroden eine merkliche Degradation mit steigender Zyklenzahl beobachtet werden. Die CMC/SBR-Binder vergleichend kann festgestellt werden, dass die nutzbare Delithierungskapazität über 51 Zyklen mit sinkendem SBR-Anteil von 17,1 (CMC/SBR = 1:3) über 17,4 (CMC/SBR = 1:1) auf 20,6 Ah g⁻¹ (CMC/SBR = 3:1) zunimmt. Anders als bei Verwendung von mikroskaligen Si-Partikeln [201,204] ist für die hier untersuchten Si-rGO Komposite kein oder nur wenig SBR erforderlich (siehe Abbildung 79 im Anhang). Die Volumenausdehnung der verwendeten Si-Nanopartikel ist also gering genug, dass sie bereits von der spröderen Carboxymethylcellulose ausreichend ausgeglichen werden kann. Somit überwiegt der Vorteil der starken supramolekularen Wechselwirkungen der Carboxylgruppen in CMC mit der Oberfläche der Si-Nanopartikel. Ein Vergleich von selbst-synthetisierten μm-Si-rGO- mit in der Literatur beschriebenen μm-Si-Graphit-Kompositen zeigt außerdem, dass die flexible rGO-Matrix den SBR-Binderbedarf bereits minimiert [201]. Infolge der besseren Bindung der Si-Partikel ergibt sich für die Coulomb'sche Effizienz im ersten Zyklus folgender Trend: $CE_{\text{CMC/SBR}=1:3} < CE_{\text{CMC/SBR}=1:1} < CE_{\text{CMC/SBR}=3:1}$. Folgerichtig sinkt die irreversible Kapazität in Zyklus 1 mit steigendem CMC-Anteil.

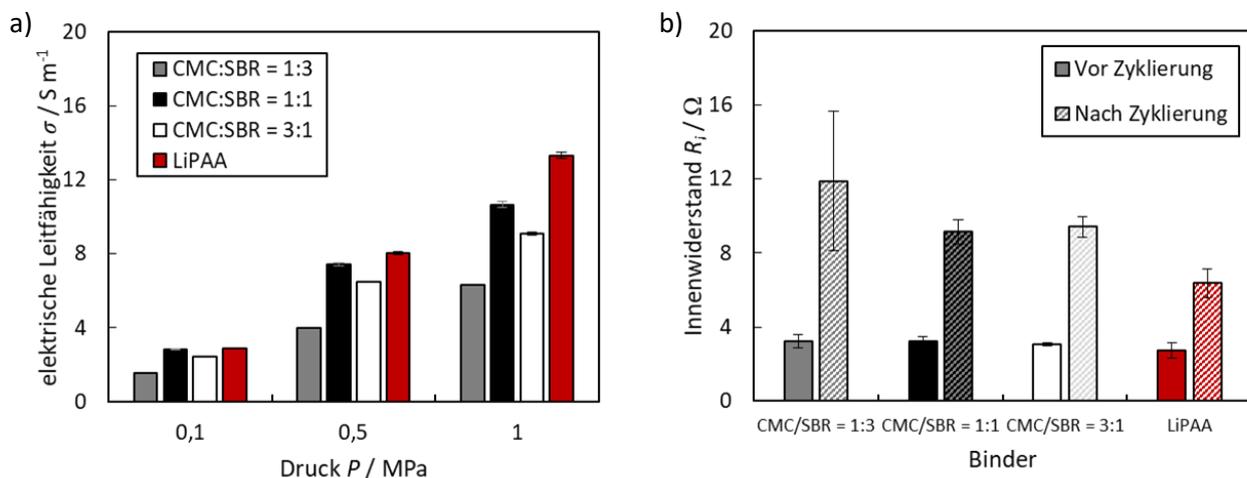


Abbildung 41: a) Elektrische Leitfähigkeit der komprimierten Si-rGO_{KM}-Elektroden in Abhängigkeit des Drucks und b) Innenwiderstände der zugehörigen Halbzellen vor und nach der Zyklisierung bei variierender Binderzusammensetzung CMC:SBR = 1:3, 1:1 und 3:1 sowie LiPAA (Elektrolyt: 1 M LiPF₆ in EC/DMC).

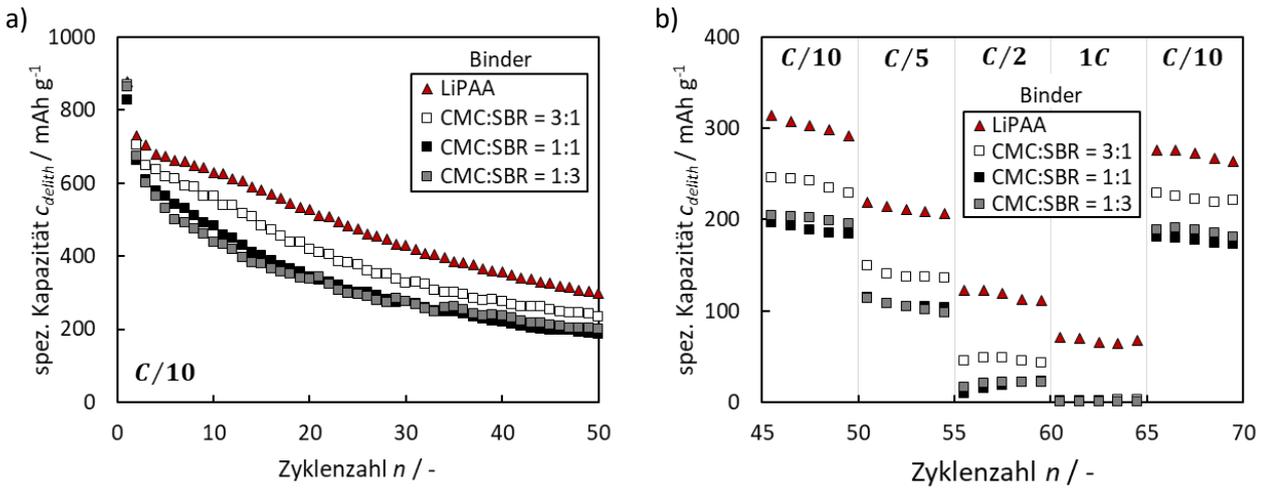


Abbildung 42: a) Galvanostatische Zyklisierung für 50 Zyklen bei C/10 mit b) anschließender C-Ratenvariation (C/5, C/2, 1C, C/10) von Si-rGO_{KM}-Elektroden bei variierender Binderzusammensetzung CMC:SBR = 1:3, 1:1 und 3:1 sowie LiPAA (Elektrolyt: 1 M LiPF₆ in EC/DMC).

Die Ergebnisse der Elektrode mit LiPAA-Binder bestätigen die Schlussfolgerungen aus der CMC/SBR-Variation. Die weitere Erhöhung an potentiellen Bindungsstellen für starke supramolekulare Wechselwirkungen führt zu einer signifikanten Steigerung der Gesamt-Delithierungskapazität auf 24,7 Ah g⁻¹. Trotz ähnlicher CE und irreversibler Kapazität in Zyklus 1 im Vergleich zu CMC/SBR = 3:1, kann die Delithierungskapazität in der Folge deutlich länger auf höherem Niveau gehalten werden. In Abbildung 43 sind die zugehörigen differentiellen Kapazitäten für die Zyklen 5, 10, 20 und 50 gezeigt.

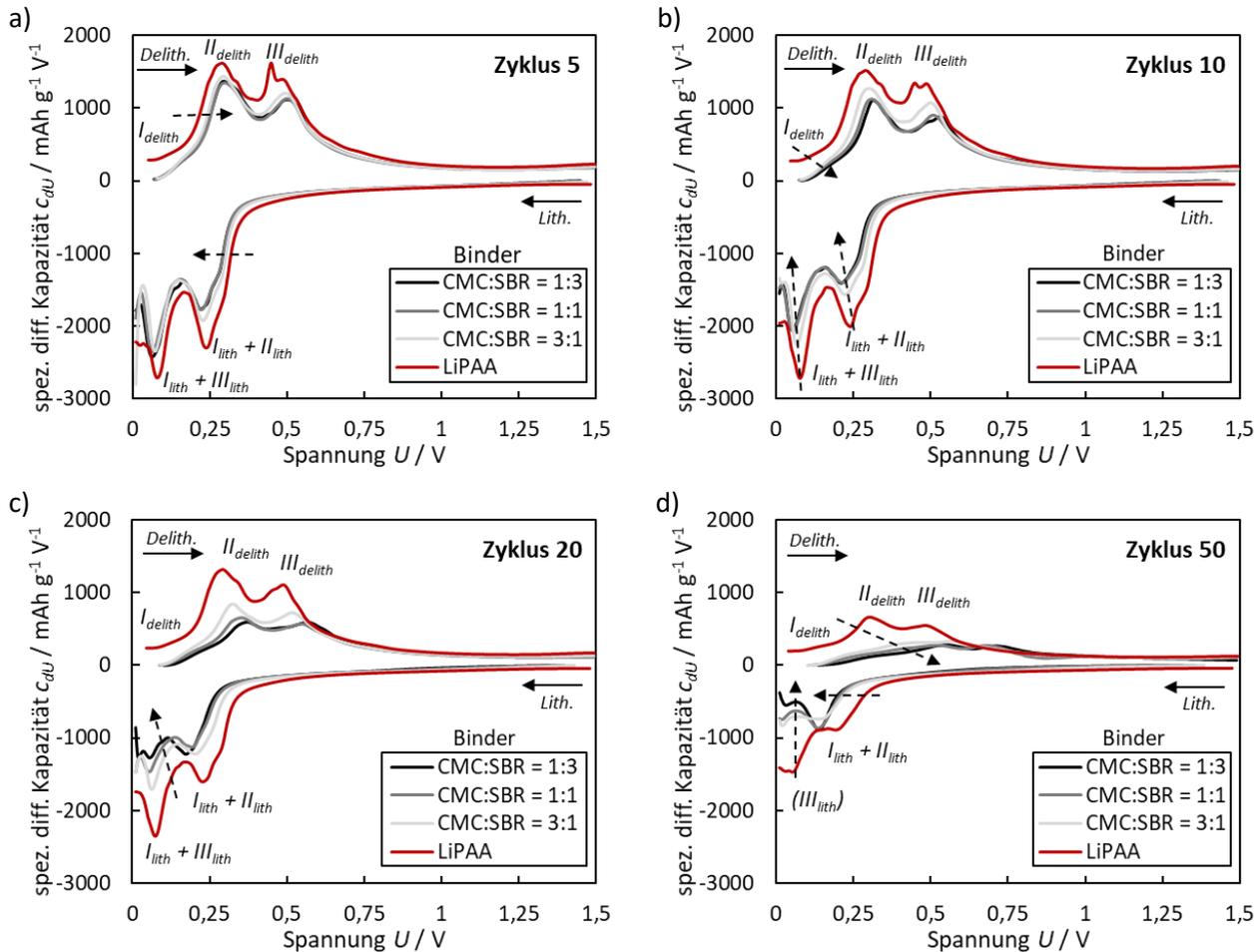


Abbildung 43: Spezifische differentielle Kapazitäten in Zyklus a) 5, b) 10, c) 20 und d) 50 (aus galvanostatischer Zyklisierung bei C/10) bei variierender Binderzusammensetzung CMC:SBR = 1:3, 1:1 und 3:1 sowie LiPAA (Elektrolyt: 1 M LiPF₆ in EC/DMC).

So soll ein tieferer Einblick in die Ursachen der unterschiedlichen Kapazitäten der Elektroden gegeben werden. Die bessere Anbindung hervorgerufen durch Carboxygruppen auf CMC und PAA führt grundsätzlich zu weniger ausgeprägten Passivierungsschichten, was sich in geringeren Spannungsverlusten bemerkbar macht. Als Folge dessen wird die nutzbare Kapazität länger aufrechterhalten. Auch die Elektronenleitfähigkeit spielt hier eine Rolle. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit der reinen Elektroden zeigen signifikant höhere Werte für die LiPAA-Elektrode (siehe Abbildung 41). Dies erklärt, warum bereits im fünften Zyklus so große Unterschiede im (De-) Lithierungspotential vorliegen. Nichtsdestotrotz liegt der Hauptvorteil des LiPAA-Binders in der verringerten Degradation, also der erhöhten Zyklenstabilität. Auch nach 20 Zyklen ist der interne Widerstand noch gering genug, dass die Folgereaktion von Li_2Si zu $\text{Li}_{3,5}\text{Si}$ (III_{lith}) nahezu vollständig ablaufen kann. Hier sieht man für alle CMC/SBR-Elektroden bereits eine deutliche Potentialverschiebung, die bei CMC/SBR = 3:1 sichtlich am geringsten ausgeprägt ist. Nach 50 Zyklen kann, anders als bei LiPAA, bei allen CMC/SBR-Elektroden im festgelegten Spannungsfenster nur noch die erste Teilreaktion von Si zu Li_2Si (II_{lith}) stattfinden. Die Untersuchungen der Zellen nach der Zyklierung mittels galvanostatischer Impedanzspektroskopie zeigen deutlich geringere Innen- sowie Ladungstransferwiderstände für die LiPAA-Elektrode (siehe Abbildung 41 b) und Abbildung 78) und bestätigen damit die signifikant reduzierte Degradation.

In Tabelle 15 sind die wichtigsten mittels galvanostatischer Zyklierung bestimmten Parameter aufgelistet. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die sogenannten Passivkomponenten Binder und Leitfähigkeitsadditiv bei Si-rGO Elektroden einen entscheidenden Einfluss auf die elektrochemische Performance, insbesondere hinsichtlich der Zyklenstabilität, besitzen. Die starke Volumenänderung während der (De-) Lithierung, hervorgerufen durch die hohe spezifische Kapazität, führt zu dynamischen Veränderungen der Oberflächenstruktur. Es werden also stetig neue Oberflächen gebildet und die *SEI* kann kontinuierlich anwachsen [84,208]. Somit steigt der interne Widerstand, was in einer Potentialverschiebung der gewünschten (De-) Lithierungsprozesse und damit in einem Kapazitätsverlust resultiert. Sowohl das zugegebene Leitfähigkeitsadditiv als auch der verwendete Binder können den internen Widerstand in der Elektrode entscheidend beeinflussen. So sorgt eine Erhöhung des Carbon-Black-Anteils in der Elektrode für ein umfassend ausgebildetes, elektronenleitfähiges Netzwerk, das die Auswirkungen von Delaminationseffekten sowie der erhöhten Passivierungsschichtausbildung im Zuge der Zyklierung abschwächt. Die CB-Variation zeigt also, dass bei geringen C-Raten weniger die Ionenleitfähigkeit als die Elektronenleitfähigkeit limitierend für die erreichbare spezifische Kapazität ist.

Tabelle 15: Zusammenfassung der wichtigsten elektrochemischen Parameter der Bindervariation.

Eigenschaften	Zyklus	Einheit	CMC:SBR im Verhältnis			LiPAA
			1:3	1:1	3:1	
Kum. Delith. Kapazität	1-51	Ah g ⁻¹	17,1 ± 0,7	17,4 ± 0,3	20,6 ± 0,6	24,7 ± 1,8
Irreversible Kapazität	1	mAh g ⁻¹	907 ± 71	819 ± 42	775 ± 6	788 ± 30
(Mittlere)	1	%	48,8 ± 1,9	50,3 ± 0,8	52,9 ± 0,5	52,7 ± 1,0
Coulomb'sche Effizienz	2-51	%	97,0 ± 0,2	96,8 ± 0,0	96,9 ± 0,1	96,2 ± 0,5
Mittl. Delith. Kapazität _{C/10}	47-51		201 ± 18	190 ± 7	239 ± 7	303 ± 44
Mittl. Delith. Kapazität _{C/5}	52-56		105 ± 13	107 ± 11	140 ± 11	212 ± 72
Mittl. Delith. Kapazität _{C/2}	57-61	mAh g ⁻¹	20 ± 11	18 ± 4	46 ± 4	118 ± 71
Mittl. Delith. Kapazität _{1C}	62-66		1 ± 0	1 ± 1	2 ± 1	68 ± 55
Mittl. Delith. Kapazität _{C/10}	67-72		187 ± 16	177 ± 5	224 ± 5	271 ± 38

Ferner kann die Degradation der Si-rGO-Aktivmaterialien durch die Anbindung der Si-Partikel über starke supramolekulare Wechselwirkungen mit Hilfe eines geeigneten Bindersystems signifikant verringert werden. Hierbei haben sich Carboxygruppen als vorteilhaft herausgestellt, während der positive Effekt des Kautschuk-Bindersystems für Nanopartikel gering ist. Diese Komponenten sind also alles andere als passiv und müssen für jedes Aktivmaterial neu optimiert werden. Aus den Versuchen geht hervor, dass eine Erhöhung des Leitfähigkeitsadditivanteils zu einer Verbesserung der spezifischen Kapazität sowie zur Erhöhung der Zyklenstabilität führt. Die Elektrode mit 10 Gew.-% CB zeigt die besten Ergebnisse. Weitere Erhöhung des Leitadditivanteils ist allerdings nicht zwingend sinnvoll, da damit ein Verlust an Gesamtkapazität der Elektrode mit der prozentualen Abnahme an Aktivmaterial einhergeht. Ferner führt das Bindersystem LiPAA im Vergleich zu den CMC/SBR-Mischungen zu einer signifikant erhöhten Zyklenstabilität. Abbildung 44 soll die Wirkung von ausreichend Leitfähigkeitsadditiv und eines geeignet Bindersystems graphisch veranschaulichen.

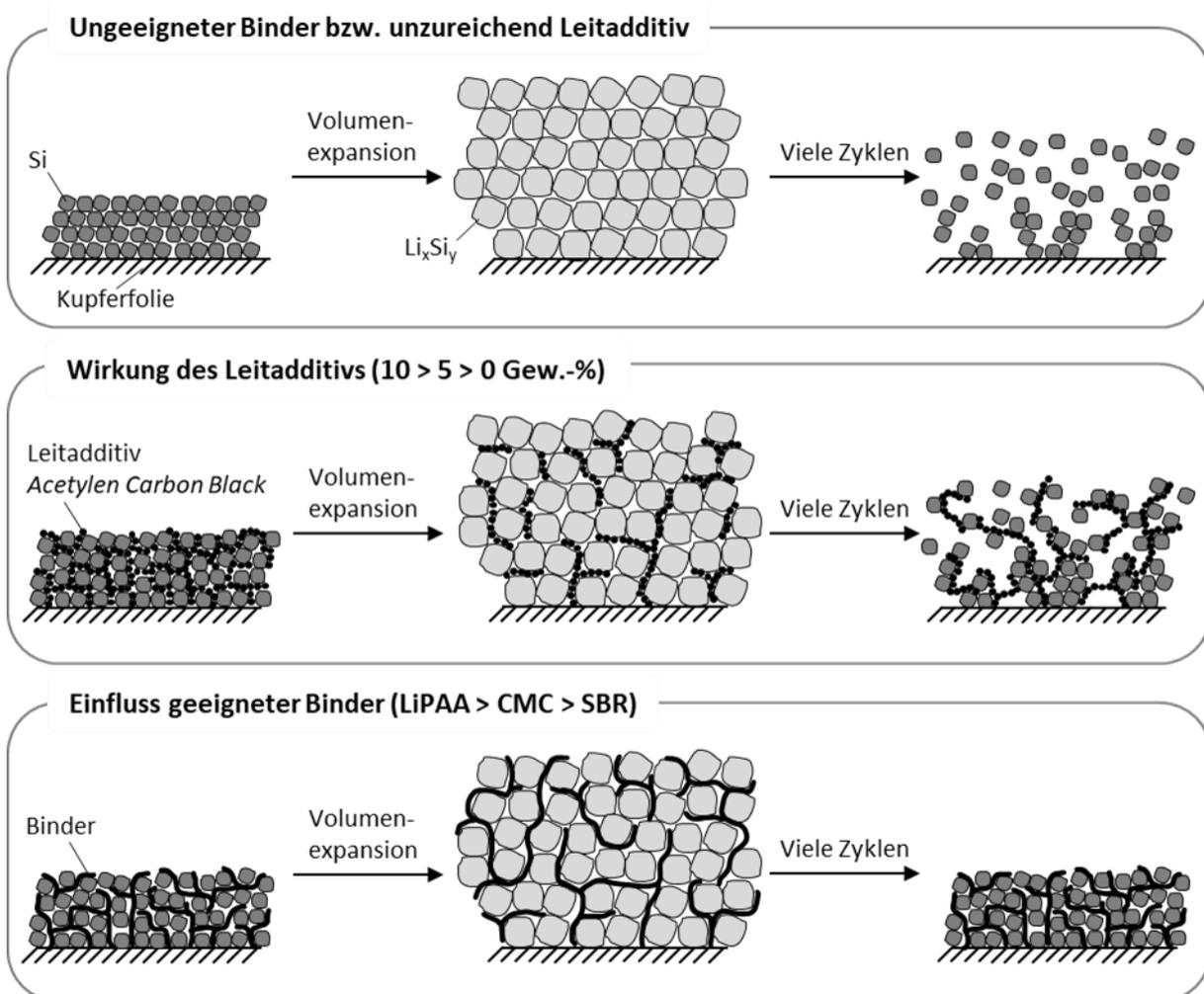


Abbildung 44: Schematische Darstellung der Wirkung von Leitadditiv und Binder auf Elektrodenintegrität und Zyklenstabilität; eigene Darstellung.

5.2.2 Si-rGO Komposite aus der Reaktivsprühtrocknung

Aus dem vorherigen Kapitel geht hervor, wie wichtig die feste Einbindung der Si-Partikel in eine elektrisch leitfähige und flexible Matrix für die Zyklenstabilität von Si-Anoden ist. Mit Hilfe der Einkapselung in die Graphen-ähnliche, gut elektronenleitfähige rGO-Matrix über die Reaktivsprühtrocknung sollen diese Herausforderungen gelöst werden. Anders als bei dem in 5.2.1 beschriebenen Verfahren werden die beiden Edukte vorab mittels Ultraschallbehandlung in wässriger Dispersion bestmöglich vereinzelt. Während der Trocknungsphase der Reaktivsprühtrocknung kommt es dann zu einer statistischen Einkapselung der Si-Nanopartikel in die Kohlenstoffmatrix. Im Folgenden werden die via RST synthetisierten Komposite mit unterschiedlichem Siliziumgehalt physikochemisch und elektrochemisch charakterisiert. Ferner wird auch hier der Einfluss einer thermischen Nachbehandlung in reduzierender Argon/Wasserstoff-Atmosphäre (700 °C, 2 h) untersucht. Im Zuge der elektrochemischen Charakterisierung wird sowohl der Einfluss der Elektrolytzusammensetzung als auch verschiedener Additive ermittelt.

Physikochemische Charakterisierung der Komposite aus der Reaktivsprühtrocknung

Es werden drei verschiedene Si-Gehalte in Si-rGO-Kompositen aus der Reaktivsprühtrocknung ($\text{Si}_x\text{rGO}_{\text{RST}}$) untersucht. Sie werden nach ihrem Si-Gehalt in Gewichtsprozent benannt: $\text{Si}_3\text{rGO}_{\text{RST}}$, $\text{Si}_{5,5}\text{rGO}_{\text{RST}}$ und $\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{\text{RST}}$. Das thermisch-nachbehandelte Komposit wird analog zur Nomenklatur in 5.1.3 als $\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{700\text{Ar}/\text{H}_2}$ bezeichnet. Eine Übersicht über die wichtigsten Parameter der physikochemischen Charakterisierung ist in Tabelle 16 gezeigt. In Abbildung 45 werden die Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop von GO und rGO_{RST} mit denen der Si-haltigen Komposite verglichen. REM-Aufnahmen von GO, Ultraschall-behandeltem GO_{US} , rGO_{RST} (höhere Vergrößerung in Abbildung 25 a), b), c)) und Si (Abbildung 36 c)) sind oben bereits gegeben. Das Edukt Graphitoxid in Abbildung 45 a) unterscheidet sich signifikant von den übrigen abgebildeten Partikeln in dieser Abbildung. Zum einen ist eine deutlich größere (mittlere) Partikelgröße zu erkennen. Zum anderen ist im unbehandelten Zustand eine lamellen- und porenfreie Oberflächenstruktur, ähnlich der von Graphit, zu sehen.

Tabelle 16: Übersicht der wichtigsten physikochemischen Parameter von $\text{Si}_3\text{rGO}_{\text{RST}}$, $\text{Si}_{5,5}\text{rGO}_{\text{RST}}$, $\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{\text{RST}}$ und $\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{700\text{Ar}/\text{H}_2}$ aus den Analysen mittels CHNS, ICP-OES, BET, XRD und EIS.

Methode	Eigenschaft	Einheit	Si_3	$\text{Si}_{5,5}$	$\text{Si}_{11,5}$	$\text{Si}_{11,5}$
			rGO_{RST}	rGO_{RST}	rGO_{RST}	$\text{rGO}_{700\text{Ar}/\text{H}_2}$
CHNS & ICP/OES	C-Gehalt ^{*)}	Gew.-%	76,7	74,3	68,7	78,0
	O-Gehalt ^{*)}		19,3	19,2	18,9	9,4
	H-Gehalt ^{*)}		0,6	0,6	0,5	0,7
	N-Gehalt ^{*)}		0,1	0,1	0,1	0,1
	S-Gehalt ^{*)}		0,3	0,3	0,3	0,3
	Si-Gehalt		3,0	5,5	11,5	11,5
BET	Spez. Oberfläche	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	53,2	40,8	38,4	50,6
XRD	Interpl. Abstand $_{(002)\text{Gr}}$	Å	3,62	3,58	3,59	3,36
	FWHM $_{(002)\text{Gr}}$	°	5,4	5,4	5,6	1,1
	Interpl. Abstand $_{(111)\text{Si}}$	Å	3,13	3,14	3,13	3,12
	FWHM $_{(111)\text{Si}}$	°	1,5	0,7	0,4	0,3
EIS	El. Leitfähigkeit 0,1 MPa	S m^{-1}	4,5	2,7	5,5	43,0
	El. Leitfähigkeit 0,5 MPa		11,3	11,6	16,7	87,0
	El. Leitfähigkeit 1,0 MPa		17,1	19,2	25,2	102,7

^{*)} berechnete Werte aus ICP/OES und CHNS (von Si-freien rGO)

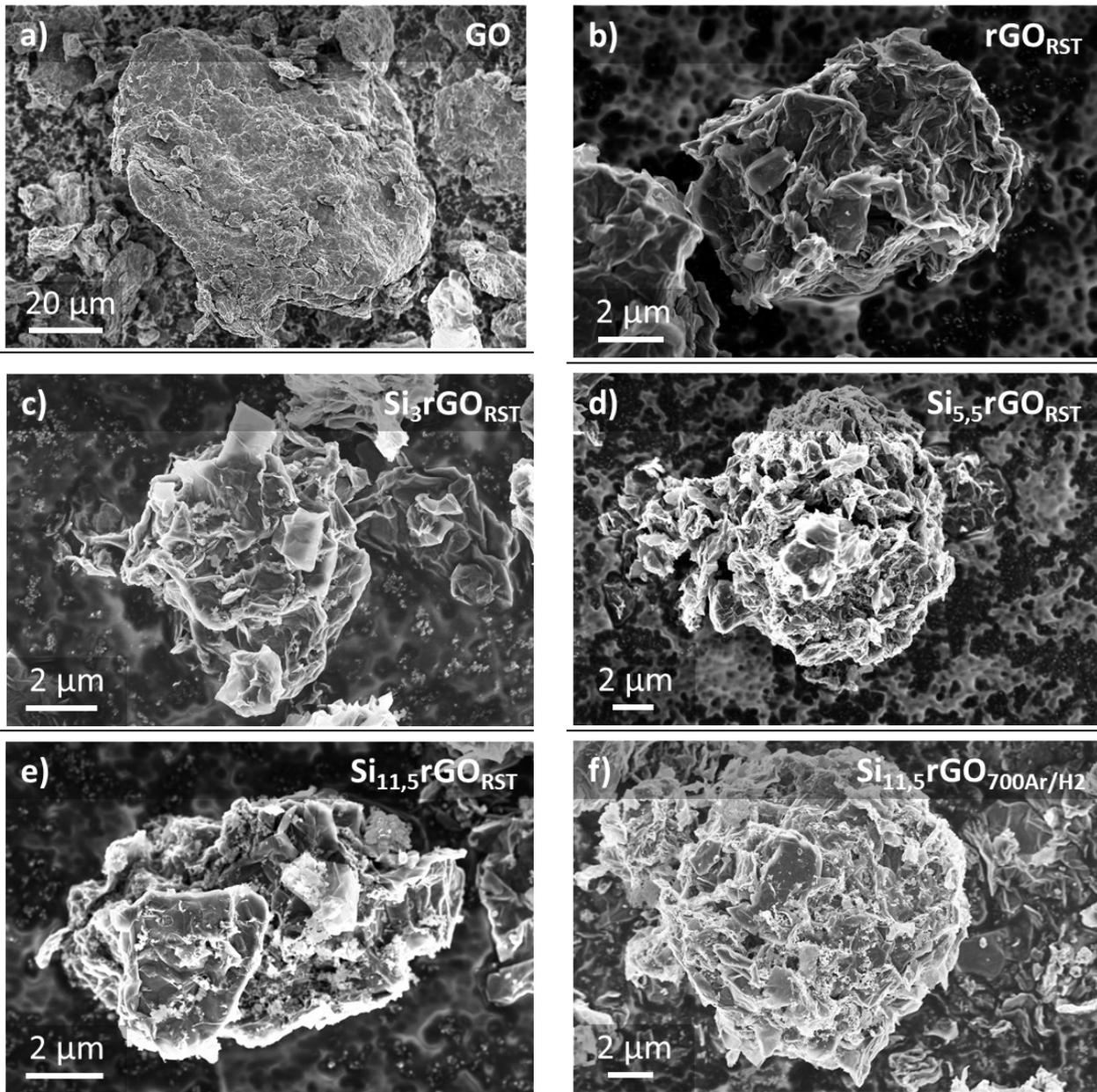


Abbildung 45: Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop von a) GO, b) rGO_{RST} , c) Si_3rGO_{RST} , d) $Si_{5,5}rGO_{RST}$, e) $Si_{11,5}rGO_{RST}$ und f) $Si_{11,5}rGO_{700Ar/H_2}$ (Vergrößerungen: a) 700x; b) 6.500x; c) 7.700x; d) 3.400x; e) 7.700x; f) 4.200x).

Dennoch zeigen die Partikelgrößenverteilungsmessungen mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung für GO die geringsten Partikelgrößen aller gemessenen Proben (siehe Abbildung 26). Dies liegt an der Ultraschallbehandlung vor und während der Messung. Hierbei werden die GO-Lagenstapel (engl. *stacks*) bereits signifikant vereinzelt, was Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop bestätigen (siehe Anhang; Abbildung 71). Im Zuge der Reaktivsprühtrocknung bilden sich aus diesen GO-Flakes (Si-) rGO-Partikel mit einer Kugel-ähnlichen Struktur. Die Einzellagenstruktur der GO-Primärpartikel ist in den REM-Aufnahmen der Komposite teilweise noch deutlich zu sehen (z.B. in Abbildung 45 c)). Mit Erhöhung des Siliziumanteils können vermehrt Si-Nanopartikel (-agglomerate) an der Oberfläche dieser Flakes aufgefunden werden, wie aus dem Vergleich von Abbildung 45 c), d) und e) hervorgeht. Folgerichtig sind im Si-freien rGO_{RST} in Abbildung 45 b) keinerlei Nanopartikel an der Oberfläche sichtbar. Durch die statistische Verteilung von GO und Si in der Edukt-Dispersion, die in die RST-Anlage gedüst wird, befinden sich die Nanopartikel also nicht nur eingeschlossen innerhalb der rGO-Matrix, sondern auch an der Oberfläche der entstehenden Komposite. Die

thermische Nachbehandlung von $\text{Si}_{11,5}\text{rGO}$ für zwei Stunden in Argon/Wasserstoff ändert die Struktur nicht wesentlich (Abbildung 45 f)).

Zur weiteren, quantitativen Strukturaufklärung werden die Partikelgrößenverteilungen der Ultraschallbehandelten Si-Nanopartikel, der für die RST verwendeten Si/GO-Dispersion und des daraus synthetisierten Si-rGO Komposits mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmt (Abbildung 46). Aus der Ermittlung der Partikelgrößenverteilungen geht hervor, dass die Si-Nanopartikel trotz Ultraschallbehandlung nicht vollständig deagglomert werden, wodurch die REM-Aufnahmen der Komposite bestätigt werden. Während bei der Si- und GO-haltigen Dispersion („ $\text{Si}_{\text{NP}} + \text{GO}$ “) lediglich eine Überlagerung der Verteilungsdichten von den Silizium-Nanopartikeln und der von GO (siehe Abbildung 26) vorliegt, zeigen die Ergebnisse von $\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{\text{RST}}$ die Vereinigung zu einem Kompositmaterial. Dabei ist anzumerken, dass auch die Ultraschallbehandlung im Zuge der Analyse zu keiner signifikanten Vereinzelung der Si-Nanopartikel führt. Ferner hat die Reaktion während der Reaktivsprühtrocknung erwartungsgemäß eine Erhöhung der Partikelgröße zur Folge, wie in Kapitel 5.1.3 ausführlich diskutiert.

Die spezifische Oberfläche sinkt unerwartet mit steigendem Siliziumanteil von 90 (rGO_{RST}) über 53 ($\text{Si}_3\text{rGO}_{\text{RST}}$) und 41 ($\text{Si}_{5,5}\text{rGO}_{\text{RST}}$) auf $38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ($\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{\text{RST}}$) ab. Nanopartikel weisen naturgemäß sehr hohe Oberflächen auf; bei den verwendeten Si-Partikeln liegt sogar in agglomerierter Form mit $48 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ eine höhere spezifische Oberfläche vor als bei $\text{Si}_{5,5}\text{rGO}_{\text{RST}}$ und $\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{\text{RST}}$. Die Zugabe der Nanopartikelagglomerate scheint also die Exfolierung von GO während der Ultraschallbehandlung (vor der RST) und damit die resultierende spezifische Oberfläche der rGO-Matrix zu reduzieren. Es ist anzunehmen, dass ein großer Teil der eingebrachten US-Energie für das Aufbrechen der Si-Agglomerate genutzt wird. Dies allein erklärt allerdings nicht, dass geringe spezifische Oberflächen gemessen werden als für die beiden Edukte. Die Kompositbildung während der Trocknungsphase in der RST reduziert also zusätzlich die spezifische Oberfläche. Eine mögliche Erklärung ist die kovalente Bindung der OH-terminierten Siliziumpartikel mit Carboxylgruppen der (r)GO-Matrix. Die RAMAN-Spektroskopie bestätigt die Hypothese einer Interaktion der Si-Partikel mit der (r)GO-Matrix. So sinkt das $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ -Verhältnis von 1,06 bei Si-freiem rGO_{RST} auf 1,02 bei $\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{\text{RST}}$ ab, was auf eine Reduzierung von Fehlstellen im graphitischen Gitter hinweist. Ein weiteres Indiz ist der leichte Anstieg der Elektronenleitfähigkeit der Si-rGO Komposite mit steigendem Si-Gehalt (siehe Tabelle 16). Durch Mischung allein müsste die elektrische Leitfähigkeit mit zunehmendem Siliziummassenanteil wegen der geringen Leitfähigkeit des Halbleitermaterials ($\sim 0,1 \text{ S m}^{-1}$) [204] eigentlich abnehmen.

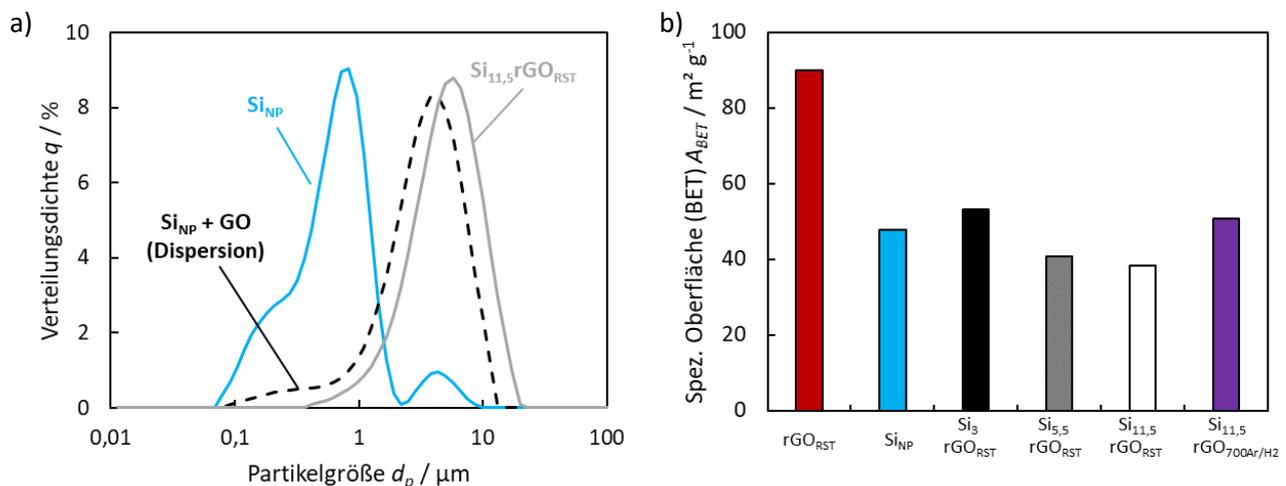


Abbildung 46: a) Partikelgrößenverteilungen (aus DLS) der verwendeten Si-Nanopartikel, der Si/GO-Dispersion und des $\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{\text{RST}}$ Komposits sowie die spezifischen Oberflächen von rGO_{RST} , Si_{NP} , $\text{Si}_3\text{rGO}_{\text{RST}}$, $\text{Si}_{5,5}\text{rGO}_{\text{RST}}$, $\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{\text{RST}}$ und $\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{700\text{Ar}/\text{H}_2}$ (aus N_2 -Physisorption).

Bei den Si/rGO-Kompositen aus der Reaktivsprühtrocknung liegt also nicht nur eine physikalische Koexistenz der beiden Bestandteile vor. Konsistent mit den Ergebnissen in Kapitel 5.1 steigt die spezifische Oberfläche in Folge der zweistündigen thermischen Nachbehandlung bei 700 °C auf 51 m² g⁻¹ bei Si_{11,5}rGO_{700Ar/H2} an. Um die Wechselwirkung der Si-Nanopartikel mit der GO-Matrix nachzuweisen, werden die Si-rGO Komposite mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht. In Abbildung 47 sind O 1s-Spektren der Si-rGO_{RST} Komposite im Vergleich zu Si-freiem rGO_{RST} dargestellt. Wie aus dem Vergleich der verschiedenen Materialien deutlich hervorgeht, kommt es mit Zunahme der Siliziumkonzentration zu einer signifikanten Abnahme des Signals bei einer Bindungsenergie von 532,9 eV, das C-OH bzw. C-O-Bindungen zugeordnet werden kann [209]. Währenddessen erhöht sich die Signalintensität bei 531,7 eV, also der C=O Bindung [209]. Die Ergebnisse der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) zeigen auf, dass die Siliziumpartikel und deren Konzentration Einfluss auf die Funktionalisierung der (r)GO-Matrix nehmen.

Im Folgenden werden die Komposite hinsichtlich ihrer Kristallinität und der vorhandenen IR-aktiven Gruppen diskutiert. In Abbildung 48 sind die Ergebnisse der XRD und FTIR-ATR Analysen für alle Si-rGO-Komposite zusammengefasst. Die Diffraktogramme in Abbildung 48 a) weisen im Allgemeinen die erfolgreiche Kompositbildung durch die Reaktivsprühtrocknung nach, indem sowohl die charakteristischen Reflexe von rGO als auch von Si detektiert werden können. Die Ergebnisse der Einzelkomponenten können in Abbildung 27 (rGO_{RST} und rGO_{700Ar/H2}) und Abbildung 37 (Si-Nanopartikel) eingesehen werden.

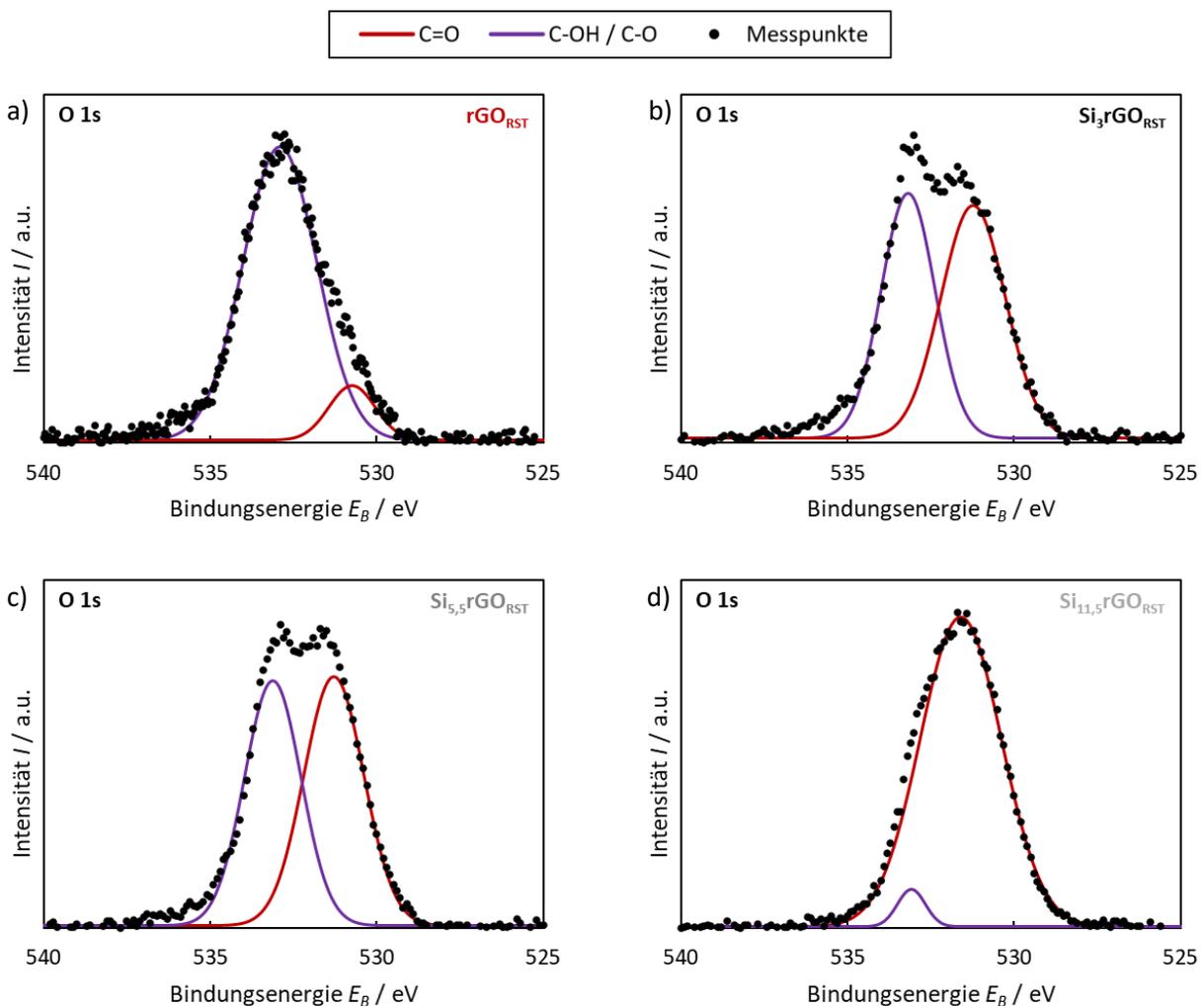


Abbildung 47: Ergebnisse der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (O 1s) inklusive Gauß-Fitting nach vorheriger Untergrundbereinigung mit Shirley-Funktion für a) rGO_{RST}, b) Si₃rGO_{RST}, c) Si_{5,5}rGO_{RST} und d) Si_{11,5}rGO_{RST}.

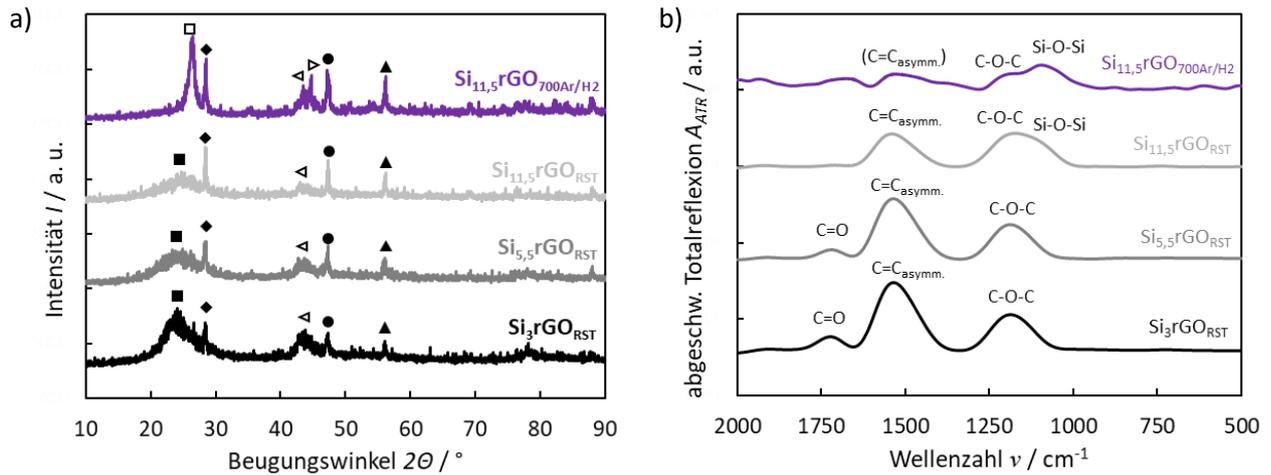


Abbildung 48: a) Röntgenstrukturanalyse und b) Fourier-Transformierte Infrarotspektroskopie von $\text{Si}_3\text{rGO}_{\text{RST}}$, $\text{Si}_{5,5}\text{rGO}_{\text{RST}}$, $\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{\text{RST}}$ und $\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{700\text{Ar}/\text{H}_2}$. Reflexzuordnung (XRD): \blacksquare = $(002)_{\text{rGO}}$ [157]; \square = $(002)_{\text{rGO/Gr}}$ [156,158]; \triangleleft = $(100)_{\text{Gr}}$ [156]; \blacktriangleright = $(101)_{\text{Gr}}$ [156]; \blacklozenge = $(111)_{\text{Si}}$ [202,203]; \bullet = $(220)_{\text{Si}}$ [202,203]; \blacktriangle = $(311)_{\text{Si}}$ [202,203].

Mit steigendem Siliziumgehalt in den Kompositen erhöhen sich dabei die Signalintensitäten aller Si-spezifischen Beugungswinkel ($28,5^\circ$: $(111)_{\text{Si}}$; $47,3^\circ$: $(220)_{\text{Si}}$; $56,2^\circ$: $(311)_{\text{Si}}$) [202,203] während die Intensitäten der Reflexe absinken, die rGO zugeordnet werden können ($24,5^\circ$ bzw. $26,5^\circ$: $(002)_{\text{Gr}}$; $43,0^\circ$: $(100)_{\text{Gr}}$; $54,6^\circ$: $(004)_{\text{Gr}}$; $77,7^\circ$: $(110)_{\text{Gr}}$) [156–158]. Die thermische Nachbehandlung bei 700°C in Ar/H_2 führt konsistent mit den Ergebnissen in Kapitel 5.1 zu einer signifikanten Erhöhung der Fernordnung der rGO-Matrix sowie einer Verringerung des interplanaren Gitterabstands zwischen den einzelnen Graphenlagen ($(002)_{\text{Gr}}$ -Reflex). Die Erhöhung der kristallinen Fernordnung kann neben dem Hauptreflex auch für die (100) Ebene bei 43° und die (004) Ebene bei $54,6^\circ$ beobachtet werden. Darüber hinaus bildet sich durch die Abnahme an turbostratischer Unordnung ein (101) Reflex bei $45,3^\circ$ aus [161]. Für eine ausführlichere Diskussion der XRD-Ergebnisse hinsichtlich der rGO-Matrix sei auf Kapitel 5.1.3 verwiesen. Die Einbringung der Siliziumpartikel in die Matrix führt zu keinem Anstieg des interplanaren Gitterabstands zwischen den einzelnen Graphenschichten von rGO. Die Nanopartikel liegen also nicht zwischen den Monolagen vor, sondern zwischen den einzelnen rGO stacks, die aus den vorab vereinzelt GO Flakes entstehen. Für eine Einlagerung zwischen die Schichten sind die verwendeten Nanopartikel mit einem Partikeldurchmesser der Primärpartikel von 100 nm deutlich zu groß. Dies wird dadurch bestätigt, dass der Beugungswinkel der (002) -Ebene für alle Si-rGO_{RST} unabhängig vom Si-Anteil etwa gleich ist. Im Vergleich zu Si-freiem rGO_{RST} weist die rGO-Matrix der Si-rGO_{RST} Komposite eine geringere Fernordnung auf, was aus der Erhöhung der $\text{FWHM}_{(002)_{\text{Gr}}}$ -Werte von 4° (rGO_{RST}) auf $5,4^\circ$ ($\text{Si}_3\text{rGO}_{\text{RST}}$ und $\text{Si}_{5,5}\text{rGO}_{\text{RST}}$) bzw. $5,6^\circ$ ($\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{\text{RST}}$) hervorgeht. Die Anwesenheit der Si-Partikel zwischen und auf der rGO-Matrix scheint die Regraphitisierung im Zuge der Reduktionsreaktion von GO also zusätzlich zu behindern. Die Verringerung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses mit Reduzierung des C-Anteils im Komposit spielt hier allerdings vermutlich ebenso eine Rolle, insbesondere im Vergleich der verschiedenen Si-rGO_{RST} Komposite untereinander. Es ist anzunehmen, dass darauf auch die Änderung der $\text{FWHM}_{(111)_{\text{Si}}}$ -Werte von $1,5^\circ$ ($\text{Si}_3\text{rGO}_{\text{RST}}$) über $0,7^\circ$ ($\text{Si}_{5,5}\text{rGO}_{\text{RST}}$) auf $0,4^\circ$ ($\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{\text{RST}}$) bzw. $0,3^\circ$ ($\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{700\text{Ar}/\text{H}_2}$) zurückzuführen ist. Es ist nicht zu erwarten, dass die Kristallitgröße der Si-Partikel im Zuge der Reaktivsprühtrocknung derart signifikant verändert wird, zumal für $\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{700\text{Ar}/\text{H}_2}$ wieder der $\text{FWHM}_{(111)_{\text{Si}}}$ -Wert der unbehandelten Si-Partikel (siehe Tabelle 13) gemessen wird. Da sich auch der Beugungswinkel und damit der Gitterabstand der $(111)_{\text{Si}}$ -Ebene für alle Si-rGO Komposite im Vergleich zu den unbehandelten Si-Partikeln praktisch nicht ändert, kann davon ausgegangen werden, dass die Siliziumpartikel während der Prozessierung nicht wesentlich modifiziert werden. Eine signifikante Modifikation der Siliziumpartikel im Zuge der Reaktivsprühtrocknung, zum Beispiel durch Oxidation, wäre

außerdem mit Hilfe der Infrarotspektroskopie messbar. Die verwendeten Si-Partikel liegen an der Oberfläche bereits (teil-) oxidiert vor, wie ICP-OES (Tabelle 13) und TGA-Messungen (Abbildung 19) zeigen können. Die Ergebnisse der FT-Infrarotspektroskopie bestätigen dies durch den Nachweis von IR-aktiven Schwingungen (siehe Anhang, Abbildung 80). So deutet eine schwach-ausgeprägte Bande zwischen 3600 und 3100 cm^{-1} auf Hydroxyl-Deformationsschwingungen und damit auf das Vorliegen von Silanolgruppen auf der Oberfläche hin [210,211]. Im Bereich zwischen 1200 und 1050 cm^{-1} kann die charakteristische Doppelbande von asymmetrischen Si-O-Si-Streckschwingungen detektiert werden [212–214]. Ferner indiziert das Signal um 880 cm^{-1} die Anwesenheit von $\text{O}_y\text{-Si-H}_x$ -Deformationsschwingungen [210,213]. Für die Komposite mit 3,0 bzw. 5,5 Gew.-% Silizium können diese Signale in Abbildung 48 b) nicht detektiert werden. Hier unterscheidet sich das Spektrum nur unwesentlich von rGO_{RST} (siehe Abbildung 27 und Abbildung 80). Wie in Kapitel 5.1.3 ausführlich diskutiert, zeigen sich hier zwei Hauptsignale bei 1560 cm^{-1} (C=C Skelettschwingungen) [167] und 1215 cm^{-1} (C-O-C Streckschwingungen) [169,172]. Daneben sind C=O-Schwingungen bei 1730 cm^{-1} in geringer Intensität nachweisbar [167–169,171,172]. Für $\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{\text{RST}}$ kann neben den rGO-typischen ein zusätzliches Signal („Schulter“) um 1100 cm^{-1} gemessen werden, das den asymmetrischen Si-O-Si-Streckschwingungen zugeordnet werden kann. Parallel nehmen alle anderen Banden durch den sinkenden rGO-Anteil im Komposit ab. Mit der thermischen Nachbehandlung in Ar/H₂ bei 700 °C werden die rGO_{RST} -typischen Schwingungen konsistent mit den Ergebnissen von $\text{rGO}_{700\text{Ar}/\text{H}_2}$ (siehe Abbildung 27) weiter reduziert, während das Signal der Si-O-Si-Streckschwingung nahezu unverändert bleibt. Es ist aber festzuhalten, dass auch mittels IR-Spektroskopie keine Hinweise gefunden werden, die auf eine signifikante Änderung der Si-Partikel, etwa durch (zusätzliche) Oxidation, schließen lassen würden. Dies bestätigen die Ergebnisse der Thermogravimetrie in Abbildung 19 sowie die daraus resultierende grundlegende Modellierung der Si-Oxidationskinetik. Auch die IR-aktiven funktionellen Gruppen der rGO-Matrix werden durch die Kompositbildung nicht wesentlich beeinflusst.

Zur elektrochemischen Charakterisierung werden die jeweiligen Si-rGO Komposite analog zu Kapitel 5.1.4 unter Zugabe von 5 Gew.-% Binder (CMC/SBR = 1:1) und 10 Gew.-% Leitfähigkeitsadditiv (Acetylen Carbon Black) zu Elektroden verarbeitet. Kontaktwinkelmessungen mit reinem Dimethylcarbonat (DMC) als Lösungsmittel zeigen auch für Si-haltige Elektroden unabhängig vom verwendeten Binder Kontaktwinkel kleiner 10° (siehe Anhang, Abbildung 76), sodass von einer ausreichenden Elektrolytbenetzung ausgegangen werden kann. Das verwendete Zyklierprotokoll ist in Tabelle 8 in Kapitel 4.6 zu finden.

Einfluss des Siliziumgehalts

Im Folgenden wird die elektrochemische Performance der Si-rGO Komposite aus dem Reaktivsprühtrocknungsprozess im Halbzellenaufbau vs. Li/Li⁺ ermittelt. In Abbildung 49 sind die Verläufe der spezifischen Kapazitäten über 100 Vollzyklen sowie der Anteil an irreversibler Kapazität während der ersten fünf Zyklen im Vergleich zu Si-freiem rGO_{RST} dargestellt. Aus dem Vergleich der Delithierungskapazitäten in Abbildung 49 a) geht deutlich hervor, dass die erreichbare spezifische Kapazität zu Beginn der Zyklierung mit Erhöhung des Siliziumgehalts wie folgt ansteigt: $\text{rGO}_{\text{RST}} < \text{Si}_3\text{rGO}_{\text{RST}} < \text{Si}_{5,5}\text{rGO}_{\text{RST}} < \text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{\text{RST}}$. Die Differenz zwischen den Kapazitäten der Materialien nimmt allerdings im Laufe der Zyklierung sichtlich ab; etwa bei Zyklus 70 weisen alle Materialien eine ähnliche spezifische Kapazität auf. Mit weiter voranschreitender Zyklierung sinken die Kapazitäten der Si-haltigen Elektroden schließlich unter die von rGO_{RST} .

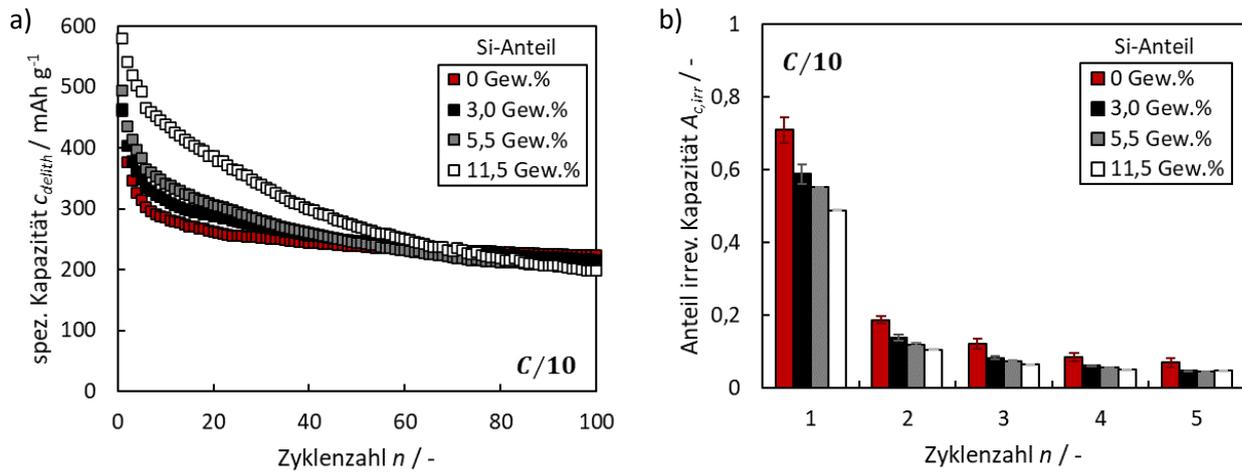


Abbildung 49: a) Spezifische Delithierungskapazitäten über 100 Zyklen (bei C/10) und b) Anteil an irreversibler Kapazität in den ersten 5 Zyklen für rGO_{RST} , $\text{Si}_3\text{rGO}_{\text{RST}}$, $\text{Si}_{5,5}\text{rGO}_{\text{RST}}$ und $\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{\text{RST}}$ (Elektrolyt: 1 M LiPF_6 in EC/DMC).

Im Vergleich zu den Kompositen aus dem Kugelmahlprozess (Kapitel 5.2.1) ist die Kapazitätsabnahme als Folge der Degradation allerdings signifikant geringer, sodass die gesamte nutzbare Delithierungskapazität über 100 Zyklen mit zunehmendem Si-Gehalt von 24,9 (rGO_{RST}) über 25,9 ($\text{Si}_3\text{rGO}_{\text{RST}}$) und 26,1 ($\text{Si}_{5,5}\text{rGO}_{\text{RST}}$) auf 29,9 Ah g^{-1} ($\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{\text{RST}}$) ansteigt.

Die Übersicht der irreversiblen Kapazitätsanteile während der ersten fünf Zyklen in Abbildung 49 b) verdeutlicht, dass diese mit steigendem Si-Anteil sinken. Ein Anstieg der Coulomb'schen Effizienz ist durch den geringeren Anteil an rGO-Matrix in Verbindung mit den sinkenden spezifischen Oberflächen (siehe Abbildung 46) zwar zu erwarten, das Ausmaß der Verbesserung ist allerdings unerwartet. In Abbildung 50 sind die differentiellen Kapazitäten der Si-rGO Anodenmaterialien über die Spannung für Zyklus 1, 20, 50 und 100 aufgetragen. Aus den Ergebnissen im ersten Zyklus wird klar, dass das Potential, bei dem die SEI-Bildung beginnt, mit steigendem Si-Anteil zu niedrigeren Werten verschoben wird. Dies ist ein klarer Hinweis darauf, dass die Änderung der CE-Werte in Abhängigkeit des Siliziumanteils im Komposit kein reiner Oberflächen- und Mengeneffekt ist. Aus den Ergebnissen von Kapitel 5.1.4 geht hervor, dass das Potential der SEI-Bildung abhängig vom Grad der Funktionalisierung der rGO-Matrix ist. Mit Hilfe der XPS-Analysen in Abbildung 47 kann nachgewiesen werden, dass die funktionellen Gruppen der Matrix durch Zugabe der Si-Nanopartikel im Zuge der Reaktivsprühtrocknung beeinflusst bzw. verändert werden. Als Folge dessen sinkt der Ladungsdurchtrittswiderstand (nach der Formierung) mit steigendem Siliziumgehalt (siehe Anhang, Abbildung 81 b)). Die physische Bedeckung der rGO-Oberfläche mit zunehmendem Si-Gehalt kann dabei zwar auch eine Rolle spielen. Aus den Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop in Abbildung 45 wird aber ersichtlich, dass auch bei einem Siliziumanteil von 11,5 Gew.-% weiterhin große Teile der rGO-Oberflächen frei von Silizium und damit für den Elektrolyten zugänglich sind. Im Vergleich zu rGO_{RST} zeigen die Si-haltigen Komposite während der ersten Lithierungsreaktion auch signifikant geringere differentielle Kapazitäten im Bereich zwischen 0,5 und 0,1 V vs. Li/Li^+ , was obige Annahme der Reduktion elektrochemisch-aktiver Gruppen in rGO bestätigt. Ferner ist als Folge der Siliziumlithierung mit steigendem Si-Anteil ein zunehmendes differentielles Kapazitätssignal bei etwa 0,1 V vs. Li/Li^+ zu sehen. Im Ausgangszustand liegen die Silizium-Partikel mit hoher kristalliner Fernordnung vor, wie die Röntgendiffraktometrie-Untersuchungen in Abbildung 48 zeigen. Bei der ersten Lithierung findet bei Potentialen unterhalb von 0,17 V vs. Li/Li^+ die Legierungsreaktion von kristallinem Si mit Lithium unter Bildung einer amorphen Li_xSi -Phase statt ($\text{Si}_{\text{kristallin}} \rightarrow \text{Si}_x\text{Li}_y$) [76].

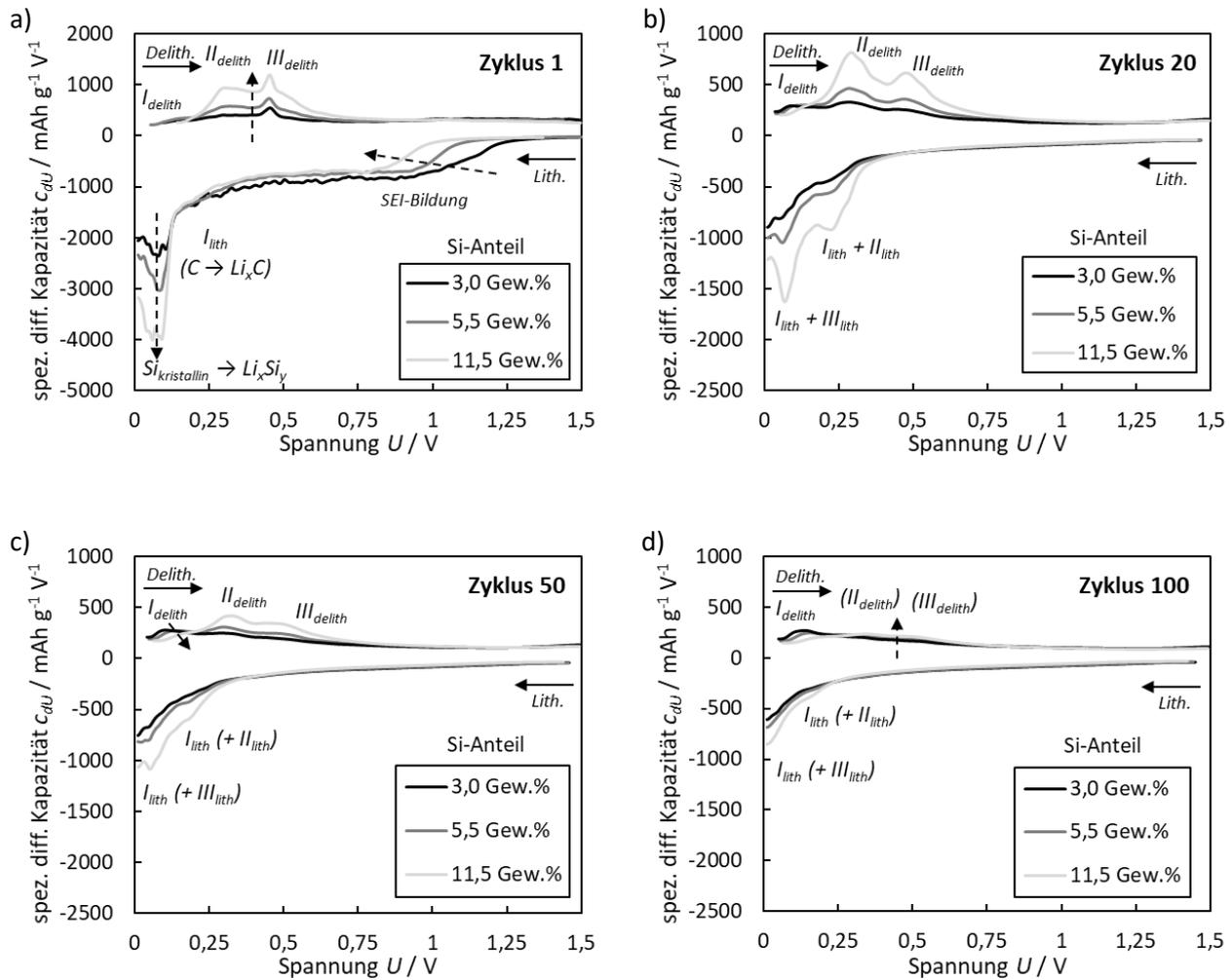


Abbildung 50: Spezifische differentielle Kapazitäten in Zyklus a) 1, b) 20, c) 50 und d) 100 (aus GSC bei C/10) für $\text{Si}_3\text{rGO}_{\text{RST}}$, $\text{Si}_{5,5}\text{rGO}_{\text{RST}}$ und $\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{\text{RST}}$ (Elektrolyt: 1 M LiPF_6 in EC/DMC).

Die deutlich erniedrigten Spannungen, die bei der erstmaligen Lithiierung beobachtet werden, sind auf kinetische Limitierungen des Prozesses zurückzuführen, die zu hohen Polarisierungseffekten in Abhängigkeit der Stromstärke führen [77,78]. Während der ersten Delithiierung können für alle Si-rGO Materialien die beiden (vereinfachten) für Silizium charakteristischen Delithiierungsreaktionen bei etwa 0,3 V (II_{delith}) und 0,5 V (III_{delith}) detektiert werden. Die rGO-spezifischen (De-) Lithiierungsprozesse (graphitisch ($I_{lith/delith}$) und faradayisch; siehe Abbildung 34) sind bei allen Si-rGO-Materialien deutlich geringer ausgeprägt als es nach den reinen Massenanteilen der Fall sein müsste. Insbesondere der Faraday'sche Anteil an der Kapazität von rGO, der während der Delithiierung zwischen 1,0 und 1,5 V sichtbar wäre, wird bereits bei Zugabe von 3,0 Gew.-% Silizium signifikant reduziert. Im weiteren Verlauf der Zyklisierung können auch während der Lithiierung die beiden Lithiierungsstufen des Siliziums zu Li_2Si (II_{lith}) oberhalb und zu $\text{Li}_{3,5}\text{Si}$ (III_{lith}) unterhalb von 0,17 V vs. Li/Li^+ separiert detektiert werden (z. B. in Abbildung 50 b)). Mit zunehmender Degradation und der damit verbundenen Ausbildung dicker Passivierungsschichten sinkt für alle Si-Anoden das Delithierungspotential beider Prozesse zunehmend ab, was durch die konstante Abbruchspannung bei 0,01 V letztendlich zu einer stetig abnehmenden spezifischen Kapazität führt. Dies zeigt sich beispielsweise am kontinuierlichen Anstieg der Position des Peakmaximums von II_{delith} der ersten Delithiierungsreaktion $\text{Li}_{3,5}\text{Si}$ zu $\text{Li}_{2,0}\text{Si}$ von 0,29 V (Zyklus 5) über 0,32 V (Zyklus 50) bis 0,34 V (Zyklus 100) für $\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{\text{RST}}$. Dabei ist hervorzuheben, dass sich die Si-spezifischen (De-) Lithiierungspotentiale zwischen den verschiedenen Si-haltigen Kompositen auch mit voranschreitender Zyklisierung (quasi) nicht unterscheiden. Das bedeutet,

dass eine Zunahme des Si-Anteils nicht zu einer Beschleunigung oder Erhöhung der Siliziumdegradation infolge der Passivierungsschichtbildung führt und die Vereinzelung der Siliziumpartikel auch bei höheren Si-Gehalten ausreichend ist. Es ist allerdings ein Unterschied in der (De-) Lithiierung der rGO-Matrix zu sehen. Hier ist mit steigendem Si-Anteil eine geringere rGO-Nutzung zu beobachten, was unter anderem aus den unterschiedlichen differentiellen Delithierungskapazitäten I_{delith} unterhalb von 0,15 V hervorgeht. Hier scheinen die Si-Partikel aufgrund der geringen Elektronenleitfähigkeit einen signifikanten, resistiven Spannungsverlust zu verursachen, infolgedessen die Lithiierung der graphitischen Bestandteile von rGO reduziert wird. Mit Erhöhung des Siliziumgehalts nimmt also nicht nur der Mengenanteil der Matrix ab, sondern es steigt zudem der innere Widerstand, der eine Nutzung der Kapazität der rGO-Matrix verringert.

Die Ermittlung des Innenwiderstands der Zellen mittels galvanostatischer Impedanzspektroskopie bestätigt dies (siehe Anhang, Abbildung 81). So ist sowohl vor als auch nach der Formierung mit zunehmendem Si-Anteil ein ansteigender Innenwiderstand zu beobachten. Vor der Formierung beträgt R_i für Si_3rGO_{RST} 3,5 Ω , für $Si_{5,5}rGO_{RST}$ 3,9 Ω und für $Si_{11,5}rGO_{RST}$ 4,1 Ω . Im Zuge der Formierung (5 Zyklen) steigt der Wert für alle Komposite an, während der Trend erhalten bleibt (Si_3rGO_{RST} : 4,1 Ω < $Si_{5,5}rGO_{RST}$: 4,3 Ω < $Si_{11,5}rGO_{RST}$: 4,7 Ω).

Des Weiteren sollen die spezifischen Kapazitäten bei höheren und damit praxisrelevanteren Stromdichten untersucht werden. Hierzu wird die C-Rate nach den 100 Vollzyklen, die in Abbildung 49 gezeigt sind, schrittweise auf C/5, C/2 und 1C erhöht, wobei die jeweilige Zelle bei jeder C-Rate fünfmal zyklert wird. Nach der Erhöhung erfolgen fünf abschließende Zyklen bei C/10, um den Einfluss hoher C-Raten auf den Zustand des Anodenmaterials zu untersuchen. In Abbildung 51 sind die Ergebnisse dargestellt. Aus Abbildung 51 a) geht hervor, dass die spezifischen Kapazitäten mit Erhöhung der C-Raten folgendem Trend folgen: $rGO_{RST} > Si_3rGO_{RST} > Si_{5,5}rGO_{RST} > Si_{11,5}rGO_{RST}$. Mit steigendem Siliziumgehalt im Komposit sinkt also für alle betrachteten C-Raten die erreichbare spezifische Kapazität. Dies hat folgende zwei Ursachen: Zum einen beginnen sich die anliegenden, realen Stromdichten mit zunehmender C-Ratenerhöhung durch die stark unterschiedlichen theoretischen Kapazitäten (Faktor 10 zwischen Graphit und Silizium) der Materialien signifikant zu unterscheiden. Mit Erhöhung der Stromdichten steigen insbesondere die resistiven Überspannungen, was zu einem früheren Erreichen der statischen Abbruchspannung führt. Bei konstanten Stromdichten (statt C-Raten) können für $Si_{5,5}rGO_{RST}$ vergleichbare Kapazitäten gemessen werden wie für rGO_{RST} ; die Ergebnisse sind im Anhang zu finden (Abbildung 82). Zum anderen ist die Degradation der Si-Anoden nach 100 Zyklen bereits weit fortgeschritten, wie unter anderem aus Abbildung 50 d) hervorgeht.

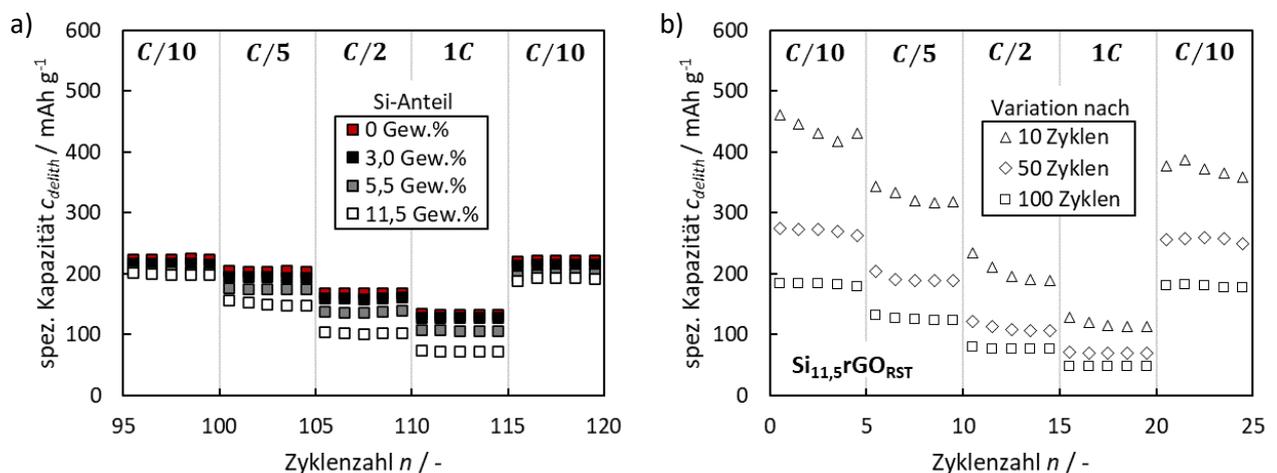


Abbildung 51: C-Ratenvariation (C/5, C/2, 1C und C/10) a) nach 100 Zyklen (bei C/10) für rGO_{RST} , Si_3rGO_{RST} , $Si_{5,5}rGO_{RST}$ sowie $Si_{11,5}rGO_{RST}$ und b) nach 10, 20 und 100 Zyklen (bei C/10) für $Si_{11,5}rGO_{RST}$ (Elektrolyt: 1 M $LiPF_6$ in EC/DMC).

Tabelle 17: Zusammenfassung der ermittelten elektrochemischen Parameter für rGO_{RST} , Si_3rGO_{RST} , $Si_{5,5}rGO_{RST}$ sowie $Si_{11,5}rGO_{RST}$.

Eigenschaften	Zyklus	Einheit	rGO_{RST}	Si_3 rGO_{RST}	$Si_{5,5}$ rGO_{RST}	$Si_{11,5}$ rGO_{RST}
Kum. Delith. Kapazität	1-100	Ah g ⁻¹	24,9 ± 1,1	25,9 ± 2,1	26,1 ± 0,4	29,9 ± 0,0
Irreversible Kapazität	1	mAh g ⁻¹	975 ± 199	671 ± 118	608 ± 1	554 ± 9
(Mittlere)	1		32,6 ± 3,5	40,9 ± 2,6	44,8 ± 0,1	51,1 ± 0,1
Coulomb'sche	2-50	%	97,6 ± 0,5	97,3 ± 0,2	97,4 ± 0,1	96,9 ± 0,0
Effizienz	51-100		99,4 ± 0,2	99,0 ± 0,1	99,1 ± 0,0	98,9 ± 0,0
	2-100		98,5 ± 0,3	98,2 ± 0,1	98,2 ± 0,1	97,9 ± 0,0
Mittl. Delith. Kapazität _{C/10}	96-100		224 ± 11	217 ± 19	203 ± 3	200 ± 1
Mittl. Delith. Kapazität _{C/5}	101-105		204 ± 13	194 ± 16	175 ± 4	151 ± 2
Mittl. Delith. Kapazität _{C/2}	106-110	mAh g ⁻¹	168 ± 18	160 ± 12	138 ± 7	102 ± 3
Mittl. Delith. Kapazität _{1C}	111-115		133 ± 28	128 ± 8	106 ± 8	72 ± 3
Mittl. Delith. Kapazität _{C/10}	116-120		221 ± 11	215 ± 19	199 ± 3	192 ± 1

Durch das kontinuierliche *SEI*-Wachstum haben sich also bereits vor der C-Ratenvariation ausgeprägte Passivierungsschichten gebildet, die einen signifikanten Anstieg der Überspannungen zur Folge haben. Der Einfluss der Zyklierdauer und damit der *SEI*-Bildung auf die Hochstromperformance geht auch aus Abbildung 51 b) hervor. Hier zeigt sich, dass die erreichbaren spezifischen Kapazitäten bei hohen Stromdichten für $Si_{11,5}rGO_{RST}$ erst im Laufe der Zyklierung signifikant abnehmen. So verdoppelt sich die spezifische Kapazität, die bei C/2 erreicht werden kann, auf 205 mAh g⁻¹, wenn die C-Ratenvariation nach 10 statt 100 Zyklen durchgeführt wird.

In Tabelle 15 sind die wichtigsten mittels galvanostatischer Zyklierung bestimmten Parameter zusammengefasst. Die Ergebnisse zeigen grundsätzlich, dass die Einkapselung mittels Reaktivsprühtrocknung dazu führt, dass die Degradation der Si-haltigen Anodenmaterialien im Vergleich zum Kugelmahlprozess deutlich reduziert wird. Auch kann keine verstärkte Degradation mit zunehmendem Siliziumgehalt (bis 11,5 Gew.-%) festgestellt werden. Im Vergleich zu dem Si-rGO Komposit aus dem Kugelmahlprozess sind zudem die erreichbaren Kapazitäten bei erhöhten C-Raten deutlich erhöht (siehe Abbildung 39). Nichtsdestotrotz ist nach 100 Zyklen bereits eine ausgeprägte Degradation zu beobachten, die eine kommerzielle Nutzung des Materials verhindert.

Der kontinuierliche Kapazitätsverlust ist nicht zuletzt auf einen stetigen Anstieg der Überspannungen als Folge des *SEI*-Wachstums zurückzuführen, wie die Auswertung der differentiellen Kapazitätsverläufe in Kombination mit C-Ratenvariationen nach unterschiedlicher Zyklierdauer sowie Impedanzmessungen zeigt. Die Bildung dieser Passivierungsschicht ist in hohem Maße abhängig von den verwendeten Elektrolytlösemitteln. Daher werden im Folgenden verschiedene mögliche Lösemittelkombinationen verglichen.

Einfluss der Elektrolytzusammensetzung

Die Variation der Elektrolytzusammensetzung wird mit $Si_{11,5}rGO_{700Ar/H_2}$ -Elektroden durchgeführt. Die thermische Nachbehandlung von $Si_{11,5}rGO_{RST}$ führt dabei zu keiner (nennenswerten) Erhöhung der erreichbaren spezifischen Kapazitäten. Ein Vergleich ist im Anhang in Abbildung 84 dargestellt. Fokus dieses Kapitels stellt aber der Einfluss unterschiedlicher Elektrolytzusammensetzungen auf die elektrochemische Performance der Si-rGO Materialien dar. In Abbildung 52 sind die Ergebnisse der galvanostatischen

Zyklisierung sowie der anschließenden C-Ratenvariation für die Lösemittelkombinationen Fluorethylencarbonat mit Diethylcarbonat (FEC/DEC, im Volumenverhältnis 1:4), Ethylencarbonat mit Dimethylcarbonat (EC/DMC, $v/v = 1:1$) und Ethylencarbonat mit Ethylmethylcarbonat (EC/EMC, $v/v = 3:7$) abgebildet. Aus den galvanostatischen Zyklierungen geht eindeutig hervor, wie groß der Einfluss der verwendeten Elektrolytlösemittel auf die Zyklusstabilität von Si-rGO Elektroden ist. Folgender Trend kann für die Zyklusstabilität beobachtet werden: $\text{FEC/DEC} > \text{EC/DMC} > \text{EC/EMC}$. Die Zusammensetzung des Elektrolyten entscheidet bekanntermaßen die Zusammensetzung der *Solid Electrolyte Interphase* [84]. Unabhängig vom Elektrolyten erreichen alle Zellen während der ersten Delithierungsreaktion in etwa die gleiche Kapazität. Mit fortschreitender Zyklierdauer unterscheiden sich die Delithierungskapazitäten allerdings signifikant. Das Lösemittel Fluorethylencarbonat ist dafür bekannt, die *SEI* von Si-Anoden maßgeblich zu stabilisieren [83,84]. So kann beim FEC/DEC-Elektrolyten eine deutlich verringerte Degradation innerhalb der 100 betrachteten Zyklen erreicht werden. Die Lösemittelkombination aus Ethylencarbonat und Ethylmethylcarbonat hingegen zeigt die schlechtesten Ergebnisse hinsichtlich der Zyklusstabilität, wenn auch hier bis Zyklus 20 die höchsten Kapazitäten erzielt werden können. In der Literatur konnte gezeigt werden, dass der EC/EMC Elektrolyt vor und zu Beginn der Zyklisierung im Vergleich zu FEC/DEC deutlich geringere interne Widerstände zur Folge hat [215]. Dies resultiert in einer anfangs erhöhten Kapazität, allerdings erhöhen sich sowohl Innen- als auch Ladungstransferwiderstand hier stetig und stark im Zuge der weiteren Zyklisierung. Mit der Lösemittelmischung aus EC und DMC kann dieser Effekt ebenso, wenn auch weniger ausgeprägt, beobachtet werden. Grundsätzlich zeigt sich hier die charakteristische, stetige Degradation, die auch in den vorherigen Kapiteln beschrieben wird. Untersuchungen der Degradationsprodukte von Ethylencarbonat für Si-haltige Anoden mittels Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) haben gezeigt, dass eine Reihe linearer Oligomere mit Methoxy-Endgruppen entstehen. Diese sind bekannt für eher schwache Wechselwirkungen mit der Elektrodenoberfläche, sodass diese in der Folge nicht ausreichend passiviert wird [216]. Die Ergebnisse der C-Ratenvariation in Abbildung 52 b) zeigen ebenfalls für den FEC/DEC-Elektrolyten die besten Ergebnisse. Durch die deutlich geringer ausgeprägte Degradation der Zellen nach 100 Zyklen, zeigen sich stark verbesserte Kapazitäten bei erhöhten Stromdichten. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Publikation von *Heiskanen et al.*, in der berichtet wird, dass die *SEI* bei Verwendung von FEC als Elektrolytlösemittel nicht nur eine veränderte Zusammensetzung besitzt, sondern zudem dünner ist [83].

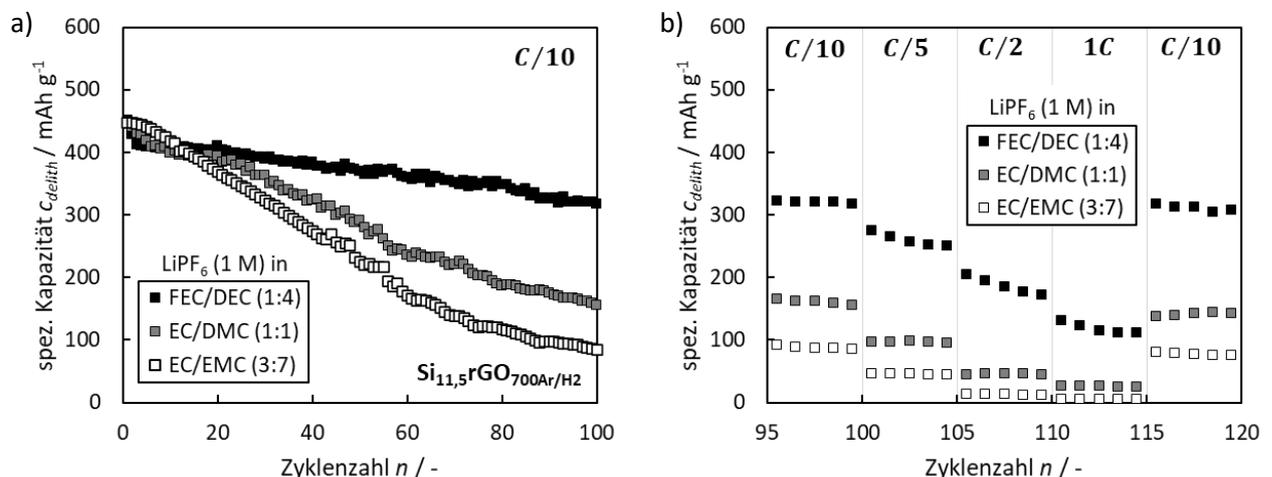


Abbildung 52: a) Spezifische Delithierungskapazitäten über 100 Zyklen (bei C/10) mit b) anschließender C-Ratenvariation (C/5, C/2, 1C, C/10) von $\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{700\text{Ar}/\text{H}_2}$ bei variierender Elektrolytzusammensetzung: 1 M LiPF_6 in FEC/DEC (1:4), EC/DMC (1:1) und EC/EMC (3:7).

So können hier auch bei einer 1C-Rate noch Delithierungskapazitäten von 118 mAh g^{-1} erreicht werden, während mit EC/DMC lediglich 51 mAh g^{-1} und mit EC/EMC nur 28 mAh g^{-1} möglich sind.

In Abbildung 53 sind die differentiellen Kapazitätsverläufe in Abhängigkeit der Elektrolytzusammensetzung in Zyklus 1, 20, 50 und 100 zu sehen. Die differentiellen Kapazitätskurven zeigen für den FEC-haltigen Elektrolyten eine SEI-Bildung bei höheren Potentialen als bei den übrigen untersuchten Elektrolytlösemitteln. Dies liegt an der verringerten Stabilität des fluorierten Ethylencarbonats im Vergleich zum unfluorierten Molekül [94]. Als direkte Folge steigt der interne Widerstand der Zelle stärker an als bei den anderen beiden Elektrolyten. So ergibt sich für die Nutzung des Aktivmaterials (im Bereich $< 0,15 \text{ V vs. Li/Li}^+$) während der ersten Lithiierung folgender Trend: $\text{FEC/DEC} < \text{EC/DMC} < \text{EC/EMC}$. Auch die Coulomb'sche Effizienz (Zyklus 1) fällt beim FEC-haltigen Elektrolyten mit $56,4 \%$ am niedrigsten aus. Die Delithiierung in Zyklus 1 ist hingegen weitgehend unabhängig von den verwendeten Elektrolytlösemitteln. Im weiteren Verlauf der Zyklierung zeigen sich die Auswirkungen der unterschiedlichen Stabilitäten der gebildeten Passivierungsschichten deutlich. Bereits im zwanzigsten Zyklus ist eine signifikant höhere Potentialverschiebung der ersten Lithiierungsreaktion von Silizium für die FEC-freien Elektrolyten zu beobachten. Dieser Effekt nimmt bei diesen stetig zu und führt letztlich zu einem merklichen Kapazitätsverlust, wie in Abbildung 53 c) und d) zu sehen. Bei Verwendung der FEC/DEC-Lösemittelkombination hingegen verschiebt sich das Peakmaximum der $\text{Si} \rightarrow \text{Li}_{2,0}\text{Si}$ Reaktion von Zyklus 20 auf 100 um lediglich 8 mV . Es sei hier hervorzuheben, dass sich die CE-Werte ($C_{\text{delith}}/C_{\text{lith}}$) der untersuchten Zellen im Zuge der Zyklierung nicht wesentlich unterscheiden.

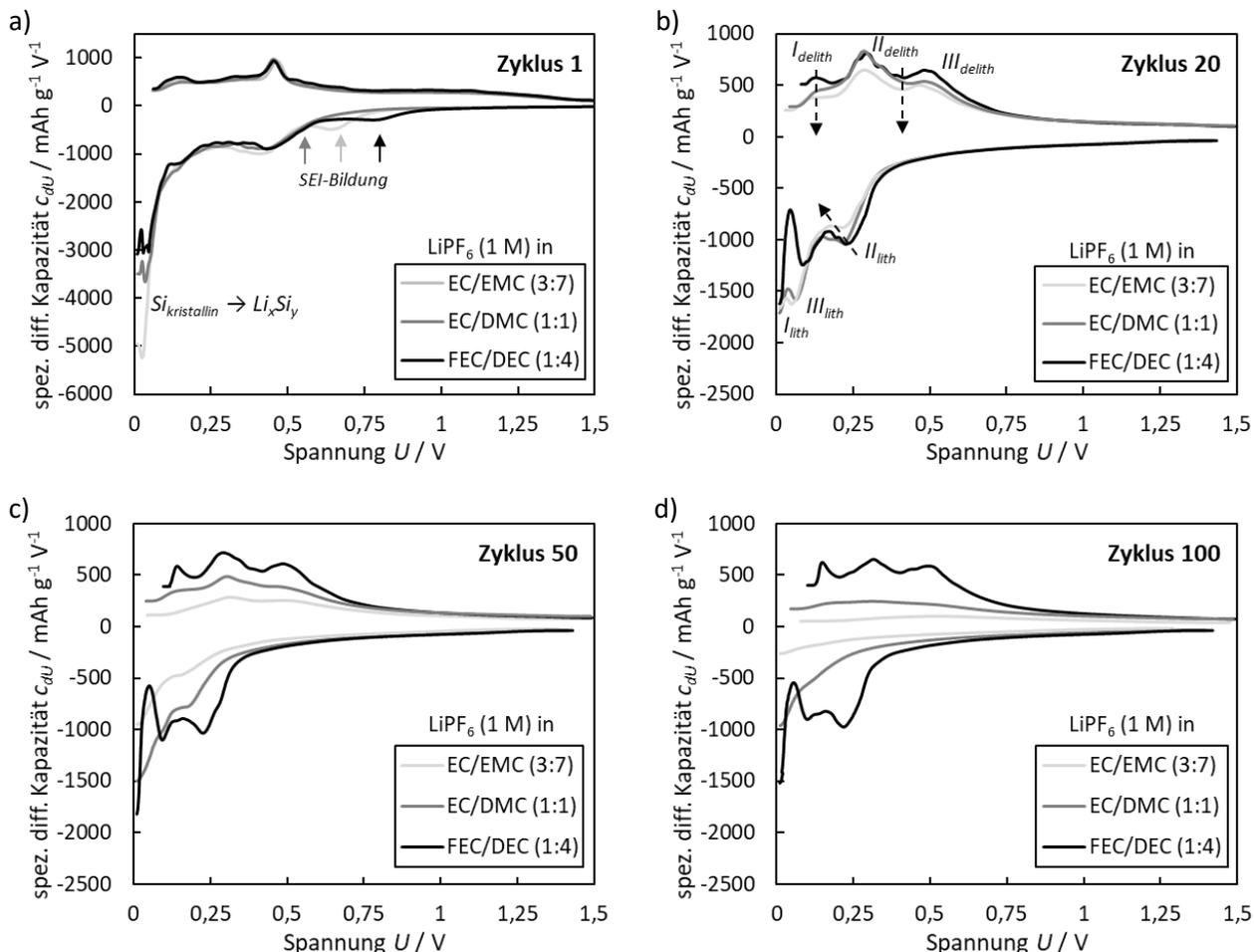


Abbildung 53: Spezifische differentielle Kapazitäten in Zyklus a) 1, b) 20, c) 50 und d) 100 (aus GSC bei C/10) für $\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{700\text{Ar}/\text{H}_2}$ bei variierender Elektrolytzusammensetzung: 1 M LiPF_6 in FEC/DEC (1:4), EC/DMC (1:1) und EC/EMC (3:7).

Die Degradation wird also nicht durch mangelnde Delithierbarkeit bestimmt, sondern durch „Verlust“ an lithierbarem Aktivmaterial, hervorgerufen durch erhöhte (resistive) Überspannungen bei der Zyklisierung in einem festen Spannungsbereich.

Ferner werden die zyklisierten Elektroden post-mortem, also nach 120 Zyklen, mittels Energiedispersiver Röntgenspektroskopie und Galvanostatischer Impedanzspektroskopie untersucht; in Abbildung 54 werden die Ergebnisse präsentiert. Dabei ist zu beachten, dass es sich bei der EDX um eine Bulkmethod handelt, die sich für die Analyse leichter Elemente nur bedingt eignet. Es muss also berücksichtigt werden, dass leichte Elemente mit EDX grundsätzlich schwieriger zu analysieren sind, da neben der Emission von Röntgenquanten der sogenannte Auger-Meitner-Effekt auftritt, wodurch die charakteristische Röntgenstrahlung signifikant abgeschwächt wird. Die Ergebnisse sind also lediglich qualitativ zu interpretieren. Die Ergebnisse der EDX-Analysen in Abbildung 54 a) zeigen, dass die gemessenen Elementzusammensetzung (C, O, F und P) der zyklisierten Elektroden bezogen auf Silizium abhängig von der verwendeten Elektrolytzusammensetzung sind. Durch die Ausbildung von Passivierungsschichten auf dem Elektrodenmaterial nimmt die Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlung von Silizium also ab und die der SEI-Bestandteile zu. Durch die Einkapselung der Si-Nanopartikel sowie der Zugabe von C-haltigem Leitadditiv und Binder beträgt der relative Kohlenstoffgehalt der unzyklisierten $\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{700\text{Ar}/\text{H}_2}$ -Elektrode bereits $16 \text{ at}_\text{C}\text{-}\% \text{ at}_\text{Si}\text{-}\%^{-1}$. Im Allgemeinen besitzt der bei der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie zur Anregung genutzte Elektronenstrahl eine spezifische Ein- und Ausdringtiefe im zu untersuchenden Material abhängig von der Anregungsspannung. Es sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, dass diese Ergebnisse lediglich qualitativ zu betrachten sind, was unter anderem die ermittelten Standardabweichungen zeigen. Nichtsdestotrotz ist deutlich zu sehen, dass die in EC/EMC zyklisierte Elektrode für alle ermittelten Elemente C, O, F und P die höchsten Werte zeigt. Dies bestätigt die Interpretation der verstärkten Passivierungsschichtausbildung aus Abbildung 53. Da nicht nur vereinzelte Elemente in höherer Konzentration vorliegen, ist davon auszugehen, dass die Gesamtdicke der ausgebildeten Passivierungsschicht hier am höchsten ist. Es kann für alle Elemente folgender Trend beobachtet werden: $\text{FEC}/\text{DEC} < \text{EC}/\text{DMC} < \text{EC}/\text{EMC}$. Dies ist insbesondere bemerkenswert für Fluor, da der FEC-haltige Elektrolyt als einziger Fluor enthält. Die Ergebnisse zeigen also, dass die verstärkte Zersetzung des LiPF_6 -Leitsalzes bei den Elektrolytlösemitteln EC/EMC und EC/DMC einen größeren Einfluss auf den F-Gehalt der SEI besitzt als das Fluorethylencarbonat im FEC/DEC-Elektrolyten.

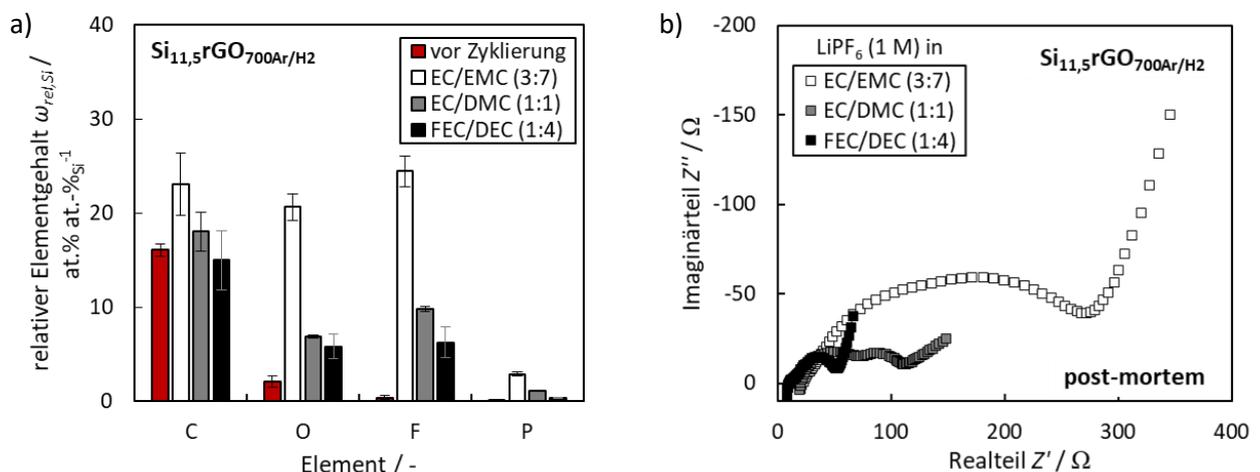


Abbildung 54: Post-mortem Analysen der delithiierten $\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{700\text{Ar}/\text{H}_2}$ -Elektroden nach 120 Zyklen: a) Energiedispersive Röntgenspektroskopie zur Bestimmung der relativen Elementgehalte von C, O, F und P (bezogen auf Si) und b) Galvanostatische Impedanzspektroskopie bei variierender Elektrolytzusammensetzung: 1 M LiPF_6 in FEC/DEC (1:4), EC/DMC (1:1) und EC/EMC (3:7).

Tabelle 18: Zusammenfassung der ermittelten elektrochemischen Parameter für Si_{11,5}rGO_{700Ar/H2} bei variierender Elektrolytzusammensetzung: 1 M LiPF₆ in FEC/DEC (1:4), EC/DMC (1:1) und EC/EMC (3:7).

Eigenschaften	Zyklus	Einheit	Si _{11,5} rGO _{700Ar/H2} mit Elektrolytmischung		
			EC/EMC (3:7)	EC/DMC (1:1)	FEC/DEC (1:4)
Kum. Delith. Kapazität	1-100	Ah g ⁻¹	24,2 ± 0,3	28,7 ± 2,9	37,1 ± 1,1
Irreversible Kapazität	1	mAh g ⁻¹	324 ± 52	303 ± 16	370 ± 7
(Mittlere)	1		58,0 ± 1,8	59,6 ± 2,1	54,9 ± 2,8
Coulomb'sche Effizienz	2-50	%	97,4 ± 0,1	97,2 ± 0,2	96,8 ± 1,4
	51-100		97,3 ± 2,1	98,9 ± 0,2	97,9 ± 1,2
	2-100		97,4 ± 1,1	98,0 ± 0,2	97,4 ± 1,3
Mittl. Delith. Kapazität _{C/10}	96-100		88 ± 7	213 ± 52	320 ± 21
Mittl. Delith. Kapazität _{C/5}	101-105		45 ± 16	141 ± 44	260 ± 23
Mittl. Delith. Kapazität _{C/2}	106-110	mAh g ⁻¹	12 ± 12	83 ± 38	186 ± 30
Mittl. Delith. Kapazität _{1C}	111-115		5 ± 4	51 ± 25	118 ± 39
Mittl. Delith. Kapazität _{C/10}	116-120		77 ± 10	183 ± 42	310 ± 38

Die deutlich verringerte Leitsalzzersetzung zeigt auch der signifikant geringere Gehalt an Phosphor in der Elektrode, die in FEC/DEC zyklisiert wurde. Aus den Analysen geht also hervor, dass sich bei der Elektrode, die in FEC/DEC zyklisiert wurde, die am wenigsten ausgeprägte Passivierungsschicht ausgebildet hat, was sich in guter Übereinstimmung mit der Literatur befindet [83]. Der leicht verringerte Kohlenstoffgehalt im Vergleich zur unzyklierten Elektrode liegt dabei im Rahmen der Messgenauigkeit. Die EDX-Analysen sind in guter Übereinstimmung mit den post-mortem EIS-Ergebnissen in Abbildung 54 b). Die Untersuchungen mittels Impedanzspektroskopie bestätigen auch die Auswertung und Interpretation der differentiellen Kapazitäten aus Abbildung 53. So ist nach der Zyklisierung (120 Zyklen) sowohl für den Innen- als auch für den Ladungsdurchtrittswiderstand derselbe Trend wie bei den ermittelten Elementgehalten zu beobachten: FEC/DEC << EC/DMC < EC/EMC. Der Innenwiderstand der Si_{11,5}rGO_{700Ar/H2}-Elektrode ist also nach der Zyklisierung mit der FEC/DEC-Elektrolytmischung mit 10,7 Ω deutlich am geringsten. Der Unterschied zwischen den Lösemitteln EC/DMC (21,0 Ω) und EC/EMC (22,5 Ω) ist dabei weniger stark ausgeprägt. Der deutlich verringerte Widerstand für den Ladungsdurchtritt in FEC/DEC kann aus den Unterschieden der SEI-Dicken allein nicht erklärt werden. *Nie et al.* konnten zeigen, dass zudem der Anteil an anorganischen und gut Li⁺-ionenleitenden Bestandteilen (Li₂CO₃, LiF und Polycarbonat) in der SEI erhöht wird [84,86]. Wie oben bereits diskutiert, zeigen die EDX-Ergebnisse allerdings eine Verringerung des F-Gehalts bei Verwendung von FEC im Vergleich zu den anderen Elektrolyten. Die Verbesserung der Ionenleitfähigkeit resultiert also weniger aus einer bloßen Erhöhung des LiF-Anteils als aus einer veränderten Struktur. *Kim et al.* beschreiben in diesem Zusammenhang eine nanostrukturierte Form von Lithiumfluorid [84]. Tabelle 18 gibt abschließend einen Überblick über die ermittelten Werte während der galvanostatischen Zyklisierung inklusive C-Ratenvariation.

Einfluss der Additive Lithiumnitrat, Lithiumfluorid und Phosphorpentoxid

Der vorherige Abschnitt hat deutlich gezeigt, wie wichtig die Zusammensetzung der *Solid Electrolyte Interphase* für die Zyklenstabilität der Si-rGO Anodenmaterialien ist. Aus diesem Grund werden in diesem Kapitel mit LiNO₃, LiF und P₂O₅ verschiedene Additive zugegeben. Diese sollen die Zusammensetzung der sich bildenden Passivierungsschicht beeinflussen. In Abbildung 55 sind die Ergebnisse der galvanostatischen

Zyklisierung sowie der anschließenden C-Ratenvariation abgebildet. Aus der galvanostatischen Zyklisierung bei C/10 geht hervor, dass nur die Zugabe von LiNO_3 zu einer konstanten Erhöhung der spezifischen Kapazität führt. Über 100 Zyklen erhöht sich die nutzbare Delithierungskapazität von 37,1 (ohne Additiv) auf $39,7 \text{ Ah g}^{-1}$ (mit LiNO_3). Dabei ist zugleich eine zunehmende Kapazitätsschwankung zu beobachten, die vermutlich (unter anderem) auf die inhomogene Additivbeschichtung der Elektroden zurückzuführen ist. Zugabe von P_2O_5 führt hingegen zu einer 15 %-igen Reduzierung der spezifischen Kapazität (kumuliert auf 100 Zyklen). Der Einfluss auf die Zyklenstabilität ist gering, da die gemessenen Kapazitäten nahezu parallel zu denen ohne Additiv verlaufen. Allerdings ist bereits im ersten Zyklus eine Abnahme der Kapazität um etwa 100 mAh g^{-1} zu sehen. Durch LiF-Zugabe zeigt sich zu Beginn der Zyklisierung eine ähnliche Kapazitätsabnahme wie bei P_2O_5 . Mit zunehmender Zyklisierung ist hier aber eine signifikant geringere Degradation festzustellen als bei allen anderen untersuchten Zellen.

In der anschließenden C-Ratenvariation zeigt das P_2O_5 -Additiv durchweg die geringste Kapazität auf, wobei die absolute Differenz unabhängig von der Stromdichte ist. Die Zellen mit LiF und LiNO_3 unterscheiden sich zwar nicht signifikant von der $\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{700\text{Ar}/\text{H}_2}$ Elektrode ohne Additiv, sind allerdings bei jeder untersuchten Stromdichte leicht verbessert. Bei erhöhten Stromdichten ist also folgender Trend zu sehen: $\text{P}_2\text{O}_5 \ll$ ohne Additiv $<$ LiF \approx LiNO_3 . So können bei einer 1C Rate durch Zugabe des LiF-Additivs beachtliche Delithierungskapazitäten von 124 mAh g^{-1} und mit LiNO_3 von 126 mAh g^{-1} erreicht werden.

In Abbildung 56 sind die differentiellen Kapazitätskurven der Zyklen 1, 20, 50 und 100 abgebildet. Aus Abbildung 56 a) wird deutlich, dass die SEI-Bildung durch die Zugabe von P_2O_5 und LiF nicht signifikant beeinflusst wird. Sie läuft bei gleichem Potential ab wie ohne Additivzugabe (siehe Abbildung 53). Durch Zugabe des LiNO_3 -Additivs hingegen verschiebt sich das Potential in Richtung höherer Spannungswerte. Lithiumnitrat nimmt also an der Passivierungsschichtbildung teil [91] und/oder verringert die Stabilität der Elektrolytbestandteile. Auch während der Delithierung kann für die LiNO_3 -haltigen Zellen eine Potentialverschiebung hin zu geringeren Delithierungspotentialen im Vergleich zu den anderen beobachtet werden. Dies zeigt, dass die hier vorliegende SEI geringere Überspannungen verursacht, etwa durch verbesserte Li^+ -Diffusion, resultierend aus der feinen Verteilung von N-haltigen Reduktionsprodukten (Li_3N und LiN_xO_y) [91,93]. Dieser Effekt ist im zwanzigsten Zyklus sowohl während der Lithierung als auch der Delithierung zu erkennen.

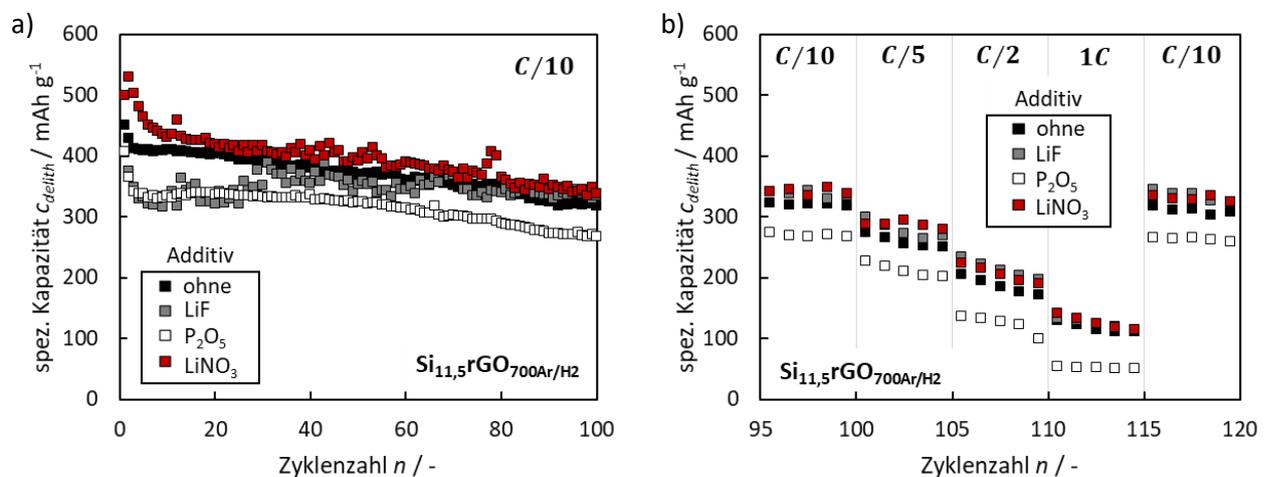


Abbildung 55: a) Spezifische Delithierungskapazitäten über 100 Zyklen (bei C/10) mit b) anschließender C-Ratenvariation (C/5, C/2, 1C, C/10) von $\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{700\text{Ar}/\text{H}_2}$ mit 1 M LiPF_6 in FEC/DEC (1:4) Elektrolyt mit und ohne Additivzugabe von LiNO_3 , P_2O_5 und LiF.

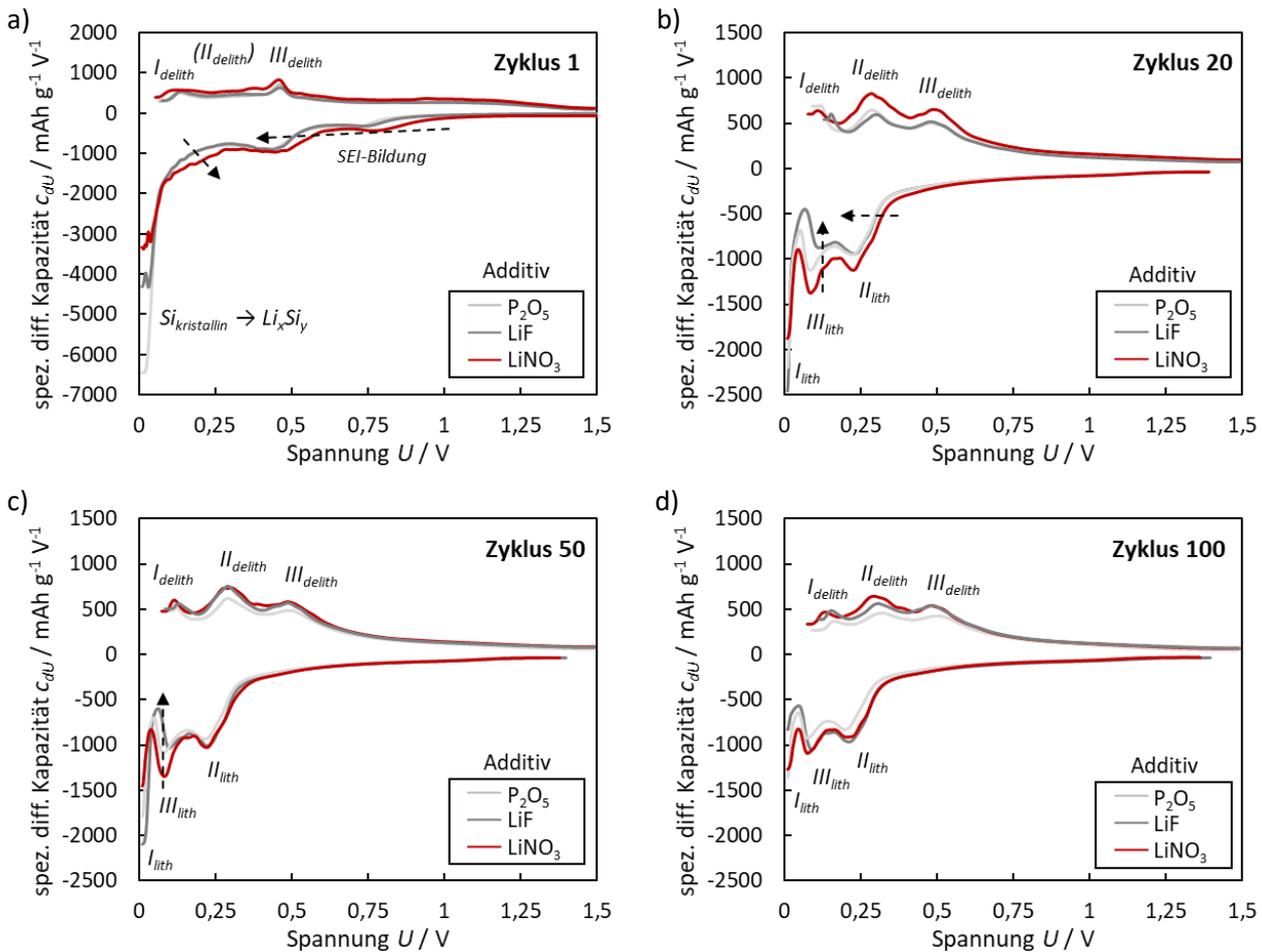


Abbildung 56: Spezifische differentielle Kapazitäten in Zyklus a) 1, b) 20, c) 50 und d) 100 (aus GSC bei C/10) für $\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{700\text{Ar}/\text{H}_2}$ mit 1 M LiPF_6 in FEC/DEC (1:4) Elektrolyt bei Additivzugabe von LiNO_3 , P_2O_5 und LiF .

Dies erklärt die Parallelverschiebung der spezifischen Kapazitäten in Abbildung 55 hin zu höheren Spannungen verglichen mit der Zelle ohne Additiv; am Verlauf ändert die Zugabe von LiNO_3 hingegen nichts. Für die P_2O_5 -Additivzugabe ist der gegenteilige Effekt zu sehen. Hier kommt es durch die Additivzugabe über die gesamte Zyklierdauer zu einer Erhöhung der Überspannungen (z. B. Abbildung 56 d)), was zu einer Parallelverschiebung in Richtung niedrigerer Spannungen während der Lithiierung führt. Anders sieht es bei Zugabe von LiF aus. Hier zeigt sich zu Beginn der Zyklierung zwar ein ähnliches Verhalten wie bei P_2O_5 . Im Zuge der Zyklierung kommt es aber zu einer deutlich verringerten durch Degradation hervorgerufenen Potentialverschiebung als bei allen anderen Zellen. Dies hat zur Folge, dass die erste Si-Lithiierungsreaktion von Si zu $\text{Li}_{2,0}\text{Si}$ nach 100 Zyklen durch LiF -Zugabe mit 212 mV vs. Li/Li^+ (Peakposition) bei den höchsten Spannungen abläuft. Die LiNO_3 -Zelle zeigt das Maximum dieser Reaktion bei 206 mV, die mit P_2O_5 bei 199 mV; sie weisen also höhere Spannungsverluste auf. Dies wird unter anderem dadurch bestätigt, dass die spezifischen Kapazitäten nach der C-Ratenvariation bei der LiF -haltigen Zelle (335 mAh g^{-1}) über denen der mit LiNO_3 -Additiv versehenen Zelle (330 mAh g^{-1}) liegen. Die Ursachen der Unterschiede im Zyklierverhalten werden mit Hilfe von post-mortem Untersuchungen mittels Energiedispersiver Röntgenspektroskopie sowie Galvanostatischer Impedanzspektroskopie untersucht (Abbildung 57). Mit Hilfe der post-mortem EDX-Analysen in Abbildung 57 a) kann der Einfluss der Additive auf die Elementzusammensetzungen der zyklierten Elektroden gezeigt werden. Erwartungsgemäß steigt bei Zugabe von Phosphorpentoxid der Anteil an Sauerstoff und Phosphor, bei Zugabe von Lithiumfluorid der Anteil an Fluor und bei Zugabe von Lithiumnitrat der Anteil an Sauerstoff.

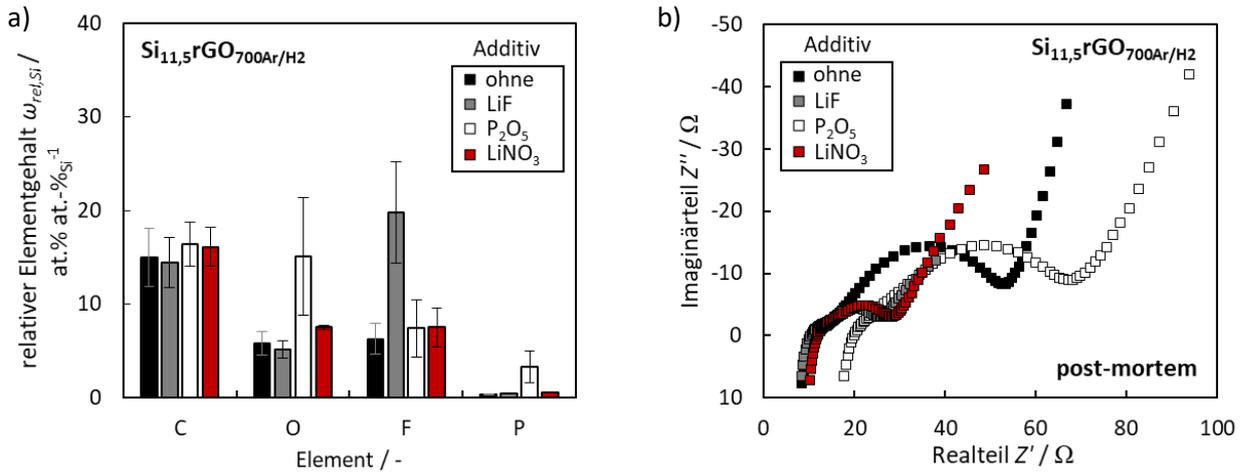


Abbildung 57: Post-mortem Analysen der delithiierten $\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{700\text{Ar}/\text{H}_2}$ -Elektroden nach 120 Zyklen: a) Energiedispersive Röntgenspektroskopie zur Bestimmung der relativen Elementgehalte von C, O, F und P (bezogen auf Si) und b) Galvanostatische Impedanzspektroskopie mit 1 M LiPF_6 in FEC/DEC (1:4) Elektrolyt mit und ohne Additivzugabe von LiNO_3 , P_2O_5 und LiF.

Die Anteil der übrigen Elemente, die nicht direkt als Additiv zugegeben werden, ändern sich hingegen kaum. Dies kann insbesondere beim Kohlenstoffgehalt – ein (Haupt-) Indikator für die Dicke der ausgebildeten Passivierungsschicht - beobachtet werden. Hier liegen die Unterschiede zwischen der Elektrode ohne zu denen mit Additivzugabe im Bereich der Standardabweichung. Anders verhält sich dies im Rahmen der post-mortem Impedanzspektroskopie in Abbildung 57 b). Es ist deutlich zu sehen, dass die Zugabe von P_2O_5 sowohl eine Zunahme des Innen- als auch des Ladungstransferwiderstands zur Folge hat. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der gemessenen Potentialverschiebung während der Lithiierung (Abbildung 56) und der daraus resultierenden verringerten spezifischen Kapazität (Abbildung 55); P_2O_5 führt also in erster Linie zu einer Erhöhung des Spannungsverlustes und zu keiner Verbesserung der reversiblen (De-) Lithiierbarkeit. Der gegenteilige Effekt tritt bei Zugabe der Additive LiNO_3 und LiF ein. Hier wird eine signifikante Reduzierung des Ladungstransferwiderstands R_{CT} beobachtet. R_{CT} wird bei zyklisierten Si-haltigen Anoden insbesondere von der Zusammensetzung und Dicke der *Solid Electrolyte Interphase* bestimmt. Eine drastische Dickenveränderung der SEI kann durch die Ergebnisse der EDX-Analysen und den vergleichbaren Innenwiderstand ausgeschlossen werden, sodass anzunehmen ist, dass die Ursache des verbesserten Ladungsdurchtritts in der veränderten Zusammensetzung begründet ist. *Hsu et al.* berichten, dass durch die vorwiegende Zersetzung von LiNO_3 während der ersten Lithiierung eine SEI reich an anorganischen Bestandteilen gebildet wird [91]. Die Stickstoff-haltigen Reduktionsprodukte Li_3N und $\text{Li}_x\text{N}_y\text{O}_z$ liegen fein verteilt vor und bilden so eine gut Li^+ -leitfähige Schicht [91,93]. Die geringe Löslichkeit von LiNO_3 in den Elektrolytlösemitteln [93,95] könnte zudem die Diffusion der Carbonate zu den während der (De-) Lithiierung entstehenden Oberflächen behindern und somit das Si-typische SEI Wachstum reduzieren. Ferner haben *Gupta et al.* gezeigt, dass die initiale Ablagerung dieser Produkte dazu führt, dass die SEI insgesamt einen stärkeren anorganischen Charakter aufweist, in dem auch deutlich mehr LiF eingebettet ist, was die Ionenleitfähigkeit weiter erhöht [93].

Die Ergebnisse in Abbildung 57 b) zeigen, dass dieser Effekt auch durch die direkte Zugabe von LiF-Nanopartikeln auf die Elektrodenoberfläche erreicht wird. Die schwierige Dosierung bzw. Verteilung hat allerdings den Nachteil, dass die Elektrodenoberfläche teilweise zu stark passiviert wird, was sich insbesondere zu Beginn der Zyklisierung durch eine reduzierte spezifische Kapazität bemerkbar macht (siehe Abbildung 55 a)). Daneben zeigen die erhöhten Zyklenstabilitäten (nach 120 Zyklen) der Elektrode mit LiF-Additiv, dass LiF einen höheren Einfluss auf eine stabile *Solid Electrolyte Interphase* besitzt als die

N-haltigen Reduktionsprodukte von LiNO_3 . Der Schlüssel liegt hier aber in einer feinen Verteilung sowie optimierten Dosierung, um die (resistiven) Spannungsverluste zu minimieren.

Tabelle 19 gibt abschließend einen Überblick über die ermittelten Werte während der galvanostatischen Zyklisierung inklusive C-Ratenvariation. Die Ergebnisse der Additivvariation zeigen, dass durch einfaches Auftropfen von LiNO_3 , LiF oder P_2O_5 Einfluss auf die Passivierungsschichtbildung und damit auf das Zyklierverhalten der Halbzellen genommen werden kann. Zugabe von Lithiumnitrat führt dabei zu den höchsten erreichbaren kumulierten Kapazitäten. Die Analysen der differentiellen Kapazitäten zeigen hier eine Verringerung der Spannungsverluste und daher höhere Lithiierungspotentiale, was in einer höheren Ausnutzung des Siliziums resultiert. Die Zugabe von LiF und P_2O_5 hingegen führt von Beginn an zu einer Erhöhung der resistiven Überspannungen. Dies führt im Falle von Phosphorpentoxid kontinuierlich zu einer etwa 100 mAh g^{-1} geringeren spezifischen Kapazität im Vergleich zu $\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{700\text{Ar}/\text{H}_2}$ ohne Additivzugabe. Bei Lithiumfluorid ist im Laufe der Zyklisierung allerdings ein positiver Effekt zu beobachten. So führt der erhöhte LiF -Gehalt zu einer Stabilisierung der Si-Degradation, sodass diese Zelle im Anschluss an die C-Ratenvariation nach 120 Zyklen sogar die höchste Kapazität besitzt.

In Abbildung 58 werden die unterschiedlichen Additiveinflüsse auf die entstehenden Passivierungsschichten schematisch dargestellt. Das P_2O_5 -Additiv wirkt also lediglich als zusätzliches Passivierungselement, während die Degradation im Zuge der Zyklisierung davon unverändert bleibt. Bei Anwesenheit von LiF zeigt sich anfangs ein ähnlich passivierender Effekt, wobei hier Einfluss auf die Degradation genommen wird, infolgedessen die *Solid Electrolyte Interphase* stabilisiert wird. Durch das LiNO_3 -Additiv bildet sich während der ersten Lithiierungsreaktion Li_3N und LiN_xO_y sowie fein-verteilt LiF , wodurch die Ionenleitfähigkeit der Passivierungsschicht verbessert wird. Allerdings wird die Stabilität der *SEI* dabei nicht wesentlich beeinflusst.

Tabelle 19: Zusammenfassung der ermittelten elektrochemischen Parameter für $\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{700\text{Ar}/\text{H}_2}$ mit 1 M LiPF_6 in FEC/DEC (1:4) Elektrolyt mit und ohne Additivzugabe von LiNO_3 , P_2O_5 und LiF .

Eigenschaften	Zyklus	Einheit	$\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{700\text{Ar}/\text{H}_2}$ in FEC/DEC mit			
			-	P_2O_5	LiF	LiNO_3
Kum. Delith. Kap.	1-100	Ah g^{-1}	$37,1 \pm 1,1$	$31,5 \pm 0,0$	$34,8 \pm 0,3$	$39,7 \pm 0,9$
Irrev. Kapazität	1	mAh g^{-1}	370 ± 7	406 ± 29	331 ± 19	249 ± 0
(Mittlere)	1		$54,9 \pm 2,8$	$50,1 \pm 2,7$	$55,1 \pm 0,7$	$66,7 \pm 0$
Coulomb'sche	2-50	%	$96,8 \pm 1,4$	$96,7 \pm 0,5$	$98,2 \pm 0,1$	$96,7 \pm 0,3$
Effizienz	51-100		$97,9 \pm 1,2$	$97,6 \pm 0,4$	$98,9 \pm 0,2$	$97,7 \pm 0,9$
	2-100		$97,4 \pm 1,3$	$97,1 \pm 0,5$	$98,6 \pm 0,2$	$97,2 \pm 0,6$
Mittl. Delith. Kap. _{C/10}	96-100		320 ± 21	270 ± 14	337 ± 5	341 ± 9
Mittl. Delith. Kap. _{C/5}	101-105		260 ± 23	212 ± 8	278 ± 2	287 ± 9
Mittl. Delith. Kap. _{C/2}	106-110	mAh g^{-1}	186 ± 30	124 ± 6	214 ± 2	206 ± 4
Mittl. Delith. Kap. _{1C}	111-115		118 ± 39	52 ± 11	124 ± 19	126 ± 13
Mittl. Delith. Kap. _{C/10}	116-120		310 ± 38	264 ± 11	335 ± 8	330 ± 6

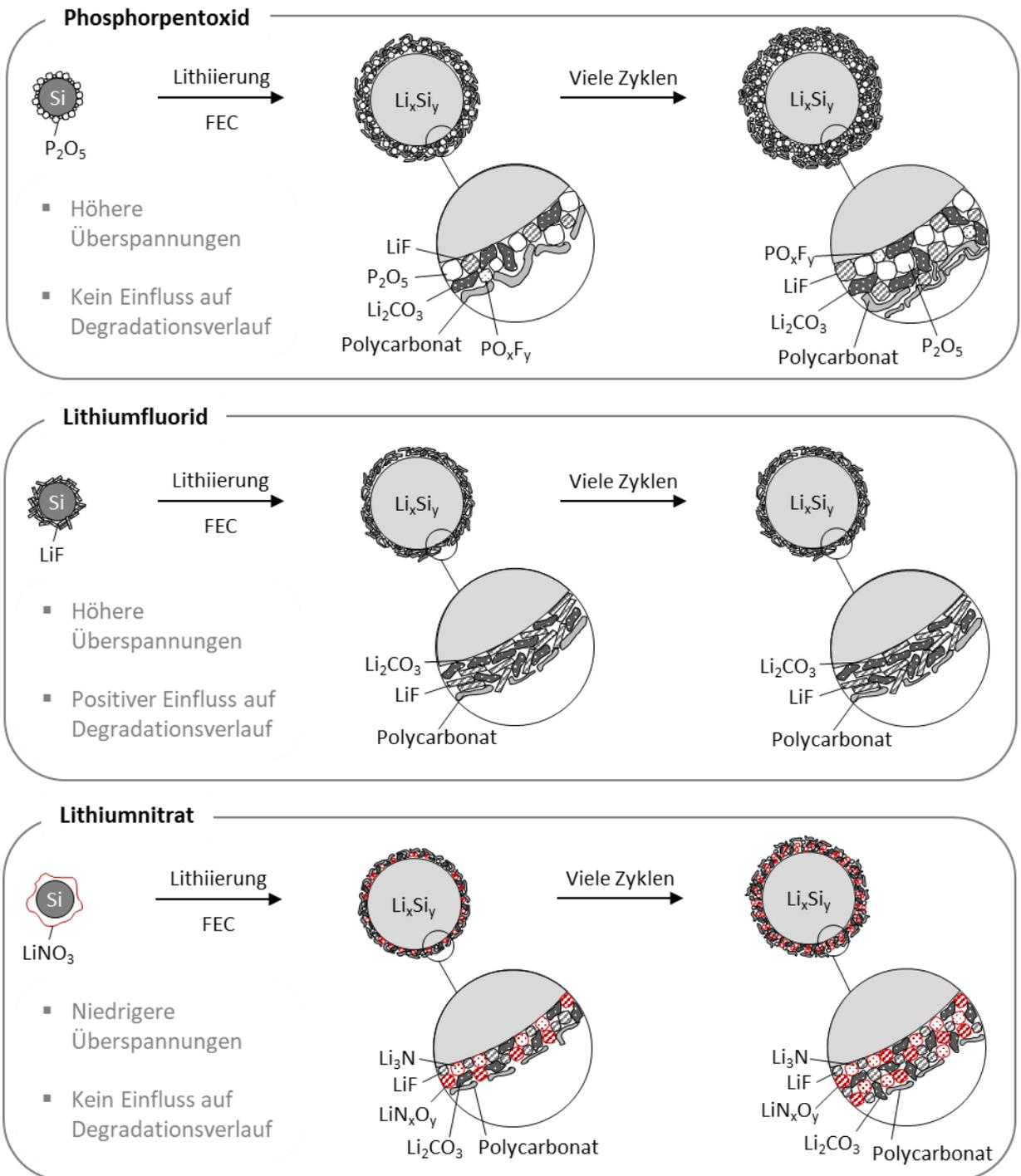


Abbildung 58: Schematische Darstellung der Wirkung der Additive Phosphorpentoxid (P₂O₅), Lithiumfluorid (LiF) und Lithiumnitrat (LiNO₃) auf die Degradation der Si/rGO-Elektroden.

5.3 S-rGO Komposite für die Kathode der Lithium-Schwefel-Batterie

In diesem abschließenden Ergebniskapitel werden Schwefel-rGO Komposite auf ihre Eignung als Kathodenmaterial für Lithium-Schwefel-Batterien untersucht. Es ist aus der Literatur bekannt, dass Heteroatome, wie etwa Sauerstoffgastatome, in Kohlenstoffmatrizes aufgrund der Änderung der Oberflächenpolarität einen Einfluss auf die (Re-) Adsorption von Polysulfiden haben [217], die während der Lithiierung von Schwefel als lösliches Zwischenprodukt erzeugt werden, und so die Zyklenstabilität der Batterie beeinflussen. Zu Beginn dieses Kapitels wird rGO_{RST} aus der Reaktivsprühtrocknungsanlage als Matrix für S-rGO Komposite für die Lithium-Schwefel-Kathode untersucht. Wie aus Kapitel 5.1 hervorgeht, besitzt rGO_{RST} noch eine signifikante Sauerstofffunktionalisierung. Um den Einfluss dieser Funktionalisierung zu ermitteln, wird hierzu rGO_{RST} mit unbehandeltem GO sowie thermisch-nachbehandeltem rGO_{700Ar/H₂} verglichen. Die S/(r)GO-Komposite werden hierbei über ein einfaches Kugelmahlverfahren hergestellt. Im Anschluss an diesen Vergleich erfolgt eine Temperaturvariation der thermischen Reduktion von GO zur Ermittlung des Optimums aus Elektronenleitfähigkeit und Polysulfid-Adsorption. Im Zuge dessen wird außerdem die Verfahrensreihenfolge von GO-Reduktion und S-(r)GO Kompositbildung durch Kugelmahlen umgedreht, um eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche und damit der Polysulfid-Adsorption zu erreichen. Zum Abschluss dieses Kapitels wird außerdem eine Schwefel-freie rGO-Zwischenschicht als Adsorptionsbarriere für Polysulfid-Spezies und die verschiedenen Degradationsmechanismen der S/rGO-Kathoden mit und ohne Zwischenschicht diskutiert.

5.3.1 rGO aus der Reaktivsprühtrocknung als Matrix in der Schwefel-Kathode

Um diesen Effekt für die Materialien aus der Reaktivsprühtrocknung zu ermitteln, wird Schwefelpulver mit verschiedenen (r)GO über ein einfaches Kugelmahlverfahren im Massenverhältnis von 1:1 zu S/(r)GO-Kompositen verarbeitet. Analog zur Vorgehensweise in Kapitel 5.1 wird unbehandeltes Graphitoxid (S/GO) mit rGO aus der Reaktivsprühtrocknungsanlage ohne (S/rGO_{RST}) und mit thermischer Nachbehandlung (2h bei 700 °C in Ar/H₂: S/rGO_{700Ar/H₂}) verglichen. In Abbildung 59 sind Aufnahmen des verwendeten Schwefeledukts sowie der resultierenden S/(r)GO-Komposite im Rasterelektronenmikroskop bei verschiedenen Vergrößerungen gegeben. Aus den REM-Aufnahmen des Schwefelpulvers in Abbildung 59 a) und b) geht hervor, dass dieses in der Ausgangsform deutlich größere Partikelgrößen als die (r)GO-Matrizes besitzt (siehe Tabelle 11). Im Anschluss an den Kugelmahlprozess liegen diese aber nicht mehr vereinzelt in dieser Größe vor. EDX-Mappings bestätigen eine flächige Verteilung des Schwefels in der jeweiligen C-Matrix (siehe Tabelle 23 im Anhang). Die verschiedenen S/(r)GO-Komposite zeigen keine besonders definierte Form und unterscheiden sich untereinander nicht wesentlich in ihrer Morphologie. Wie schon bei den Si/rGO Kompositen aus dem Kugelmahlprozess (siehe Kapitel 5.2.1) kommt es zu einem Abbau der charakteristischen rGO-Porenstruktur. In Abbildung 59 d) sieht man zusätzlich ein „Verkleben“ dieser fächerförmigen Struktur. Im Zuge des Kugelmahlverfahrens legt sich der Schwefel also in und auf die Poren der (r)GO-Matrixmaterialien. Dies äußert sich in einer signifikanten Reduktion der spezifischen Oberflächen aller S/(r)GO-Materialien im Vergleich zu den S-freien Edukten. Eine Zusammenfassung der physikochemischen Eigenschaften der unterschiedlichen Kohlenstoffe ist in Tabelle 11 zu finden, die der resultierenden S-C Komposite in nachfolgender Tabelle 20. Da im darauffolgenden Kapitel auch die Reihenfolge der einzelnen Prozessschritte variiert wird, ist diese bereits hier stets mit angegeben. Hierbei stehen die Abkürzungen „RST“ für die Reaktivsprühtrocknung, „RO“ für eine thermische Reduktion im Rohofen und „KM“ für den Kugelmahlprozess. Die Ergebnisse der Elementar- sowie der Röntgenstrukturanalyse werden zusätzlich zu Tabelle 20 in Abbildung 60 veranschaulicht.

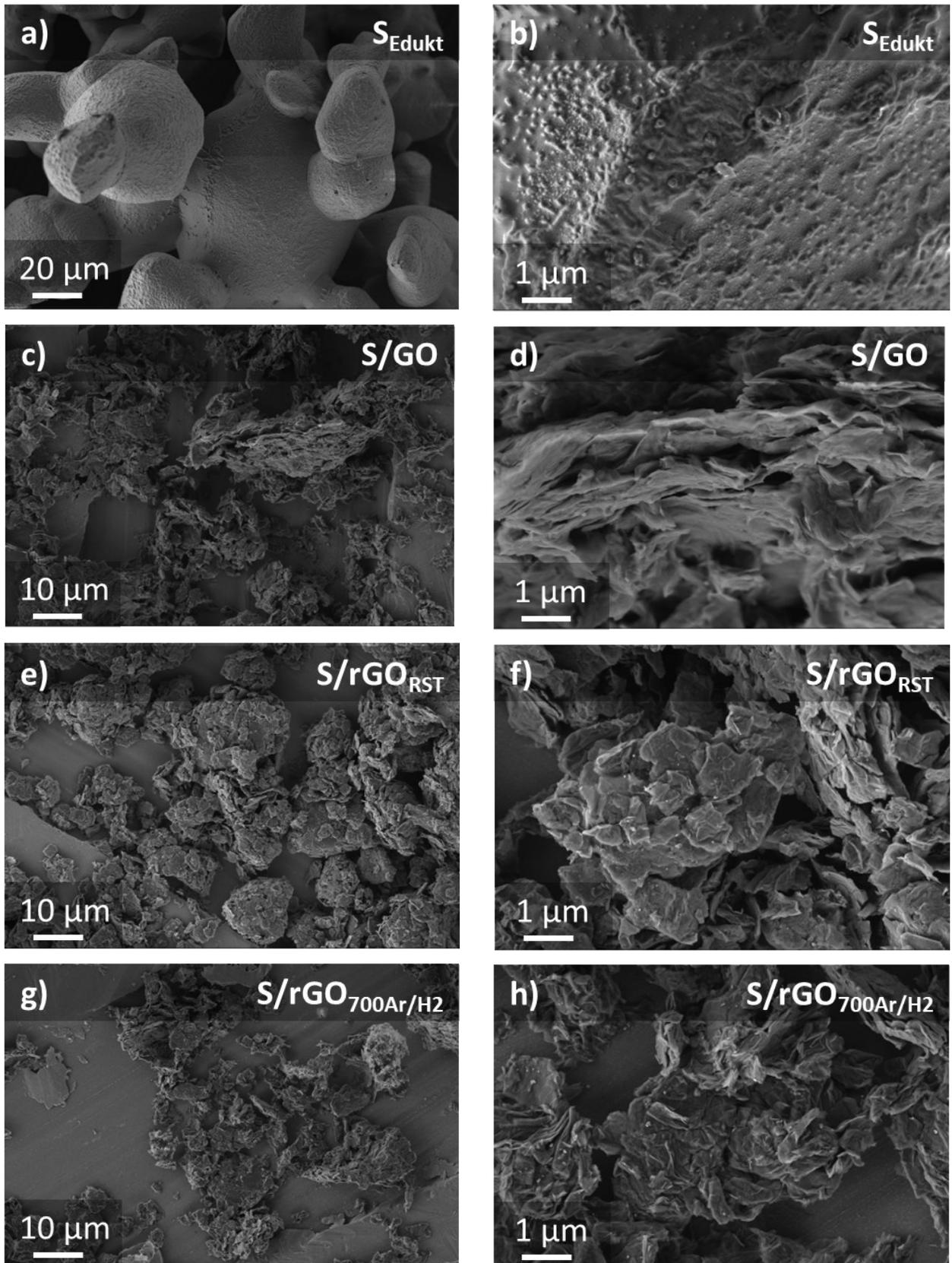


Abbildung 59: Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop von a), b) S_{Edukt} , c), d) S/GO , e), f) $S/r\text{GO}_{\text{RST}}$ sowie g), h) $S/r\text{GO}_{700\text{Ar}/\text{H}_2}$ (Vergrößerungen: a) 500x; c), e), g) 1.000x; b), d), f), h) 5.000x).

Aus den Ergebnissen der Elementaranalysen in Abbildung 60 a) wird deutlich, dass der Kohlenstoff- sowie der Sauerstoffgehalt in den S/C Kompositen durch die unterschiedliche Vorbehandlung der jeweiligen (r)GO-Materialien signifikant variiert. Der Schwefelgehalt hingegen liegt bei allen Kompositen konsistent mit der Einwaage bei etwa den gewünschten 50 Gew.-%.

Die Röntgenstrukturanalysen in Abbildung 60 b) zeigen außerdem, dass das pulverförmige Schwefeledukt als α -S, also in orthorhombischer S₈-Ringstruktur vorliegt. Diese wird auch durch den Kugelmahlprozess mit den verschiedenen (r)GO-Pulvern nicht verändert und kann bei allen S/C Proben nachgewiesen werden, was jeweils die Kompositbildung bestätigt. Neben den charakteristischen Schwefelreflexen ist für S/GO ein ausgeprägtes Signal bei 12,0° zu sehen, das der (001)-Ebene von Graphitoxid zugeordnet werden kann [157,158]. Im Vergleich zu S-freiem GO verschiebt sich dieser Reflex um 0,2° in Richtung höherer Beugungswinkel. Der Gitterabstand der GO-Lagen wird also in Folge des Kugelmahlprozesses mit Schwefel leicht von 7,43 auf 7,35 nm verringert. Die Halbwertsbreite des (001)_{GO}-Reflexes ändert sich dabei kaum (von 1,0 auf 1,2°). Grundsätzlich kommt es bei der GO-Matrix also durch die Prozedur zu keiner Strukturveränderung. Für S/rGO_{RST} können analog zu S/GO die charakteristischen Reflexe für α -S₈ sowie für rGO_{RST} mit einem breiten Hauptreflex bei 24,9° beobachtet werden (charakteristisch für partiell reduziertes GO [157]). Auch hier wird der Gitterabstand der Graphenlagen durch den Mahlprozess von 3,78 auf 3,57 nm reduziert; die Fernordnung steigt hingegen an, wie die Änderung der FWHM_{(002)Gr} von 4,0 auf 2,7° zeigt. In guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Si-rGO Materialien aus dem Kugelmahlprozess in Kapitel 5.2.1 kommt es also zu keiner Einlagerung des Schwefels zwischen die einzelnen Graphen-Schichten, sondern lediglich zwischen die (r)GO-Lagenstapel (engl. *stacks*). Abschließend kann aus dem Diffraktogramm von S/rGO_{700Ar/H2} ebenso die (erfolgreiche) Kompositbildung bestätigt werden, bei dem neben den zahlreichen Schwefelsignalen ein spezifischer rGO_{700Ar/H2} Reflex bei 26,7° gemessen wird (charakteristisch für rGO bzw. Graphit [156,158]). Der (002)_{Gr} Gitterabstand sinkt auch hier etwas von 3,36 nm bei S-freiem rGO_{700Ar/H2} auf 3,34 nm bei S/rGO_{700Ar/H2} ab. Die kristalline Fernordnung ändert sich dabei nur unwesentlich (FWHM_{(002)Gr} von rGO_{700Ar/H2} = 0,7°; FWHM_{(002)Gr} von S/rGO_{700Ar/H2} = 0,8°). Zusammenfassend können also mit dem einfachen Kugelmahlverfahren S/(r)GO-Komposite mit stark variierender Sauerstofffunktionalisierung hergestellt werden. Der Einfluss auf die elektrochemische Zyklierbarkeit als Kathodenmaterial in einer Lithium-Schwefel-Batterie geht aus Abbildung 61 hervor. Hierzu werden die Komposite unter Zugabe von 10 Gew.-% Leitfähigkeitsadditiv sowie 5 Gew.-% Binder (CMC/SBR = 1:1) zu Elektroden verarbeitet; als Stromkollektor wird Aluminiumfolie verwendet. Das verwendete Zyklierprotokoll kann im Detail in Tabelle 9 (Kapitel 4.6) eingesehen werden. Es werden für Zyklus 1, 10 und 20 die jeweiligen Spannungsverläufe über die Kapazität sowie die resultierenden spezifischen Kapazitäten über 20 Zyklen abgebildet.

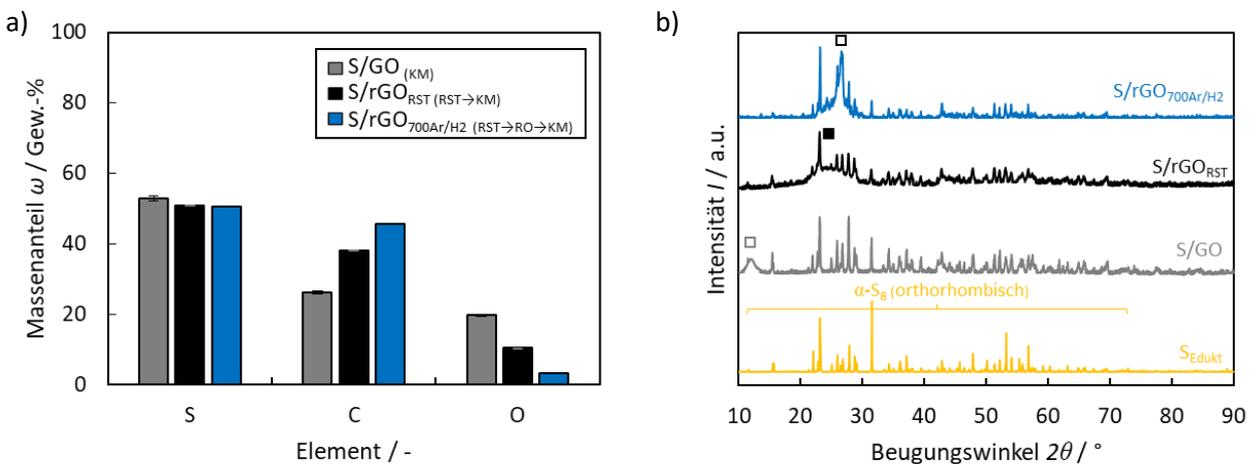


Abbildung 60: a) CHNS-Elementaranalyse und b) Röntgenstrukturanalyse von S/GO, S/rGO_{RST} und S/rGO_{700Ar/H2} sowie dem eingesetzten S_{Edukt}. Reflexzuordnung (XRD): □ = (001)_{GO} [157,158]; ■ = (002)_{PrGO} [157]; ◻ = (002)_{rGO/Gr} [156,158]; α -S₈ [ICDD 04-012-1107].

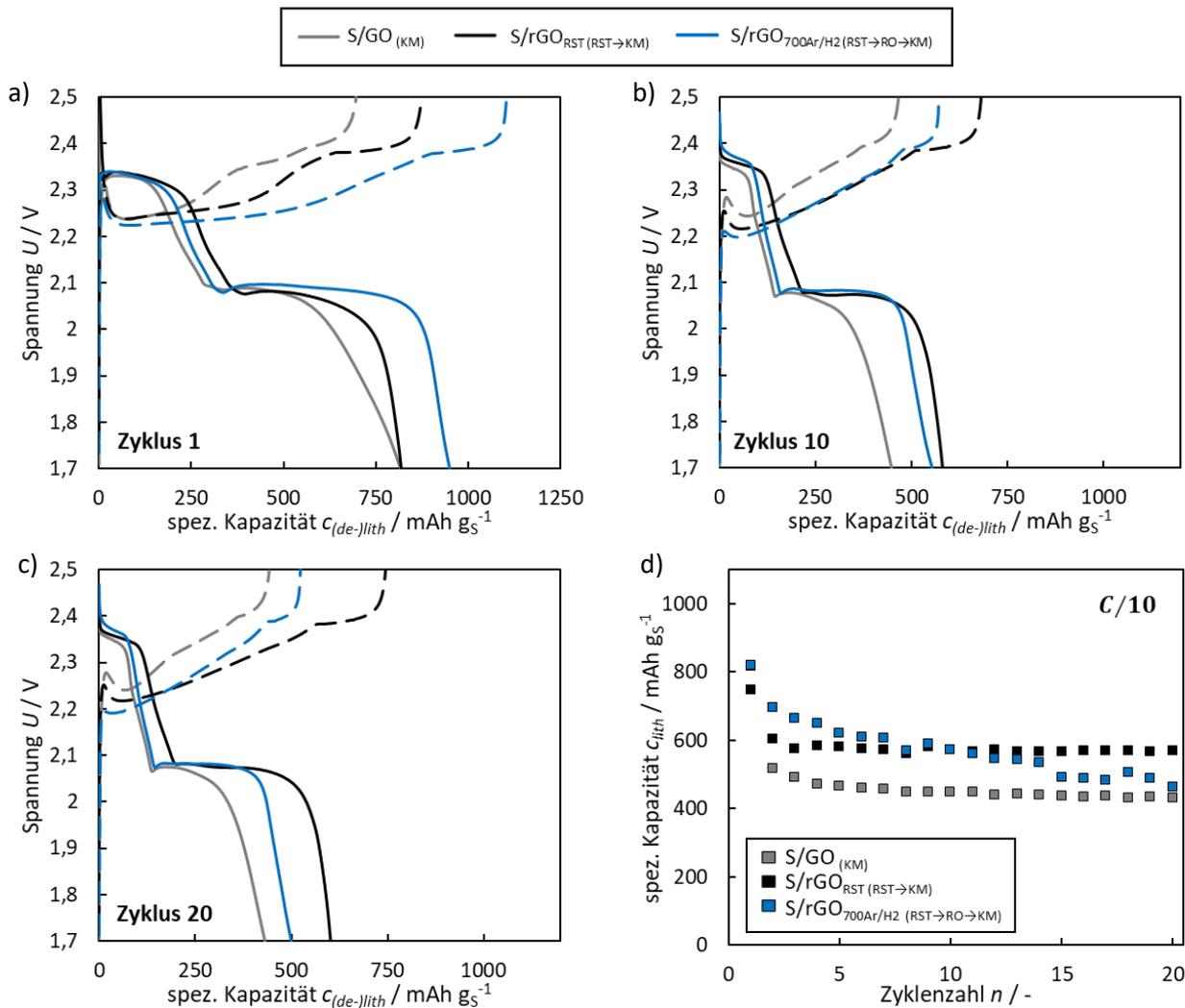


Abbildung 61: Galvanostatische Zyklierung von S/GO, S/rGO_{RST} und S/rGO_{700Ar/H2}: Spannungsprofile in Zyklus a) 1, b) 10 und c) 20 (gestrichelte Linie: Delithierung; durchgezogene Linie: Lithierung) sowie d) der Verlauf der spezifischen Kapazitäten über 20 Zyklen (Elektrolyt: 1 M LiTFSi und 0,2 M LiNO₃ in DOL/DME).

Alle in Abbildung 61 gegebenen Spannungsprofile zeigen zwei charakteristische Plateaus, die der Lithierung von S₈ über Li_xS_y bis zu Li₂S zugeordnet werden können. Im ersten Zyklus kann mit der am meisten reduzierten C-Matrix rGO_{700Ar/H2} die höchste spezifische Kapazität erreicht werden. Dies kann mit der höchsten elektrischen Leitfähigkeit begründet werden, was zur Folge hat, dass ein höherer Anteil des Schwefels in der Elektrode elektrochemisch aktiv ist. Bei keinem der Composite kann die theoretische Kapazität von vollständig lithiertem Schwefel von 1672 mAh g_S⁻¹ [218] erreicht werden. Die einfache Herstellungsmethode in Verbindung mit der geringen elektrischen Leitfähigkeit des Schwefels von nur 5·10⁻²⁸ S m⁻¹ [219] reicht also nicht aus, um sämtliches Aktivmaterial in der Elektrode nutzen zu können. Allerdings ist die Optimierung der Elektrodenleistung nicht Ziel dieser Untersuchung, sondern die Ermittlung des Einflusses der O-Funktionalisierung in rGO aus der Reaktivsprühtrocknung. S/GO und S/rGO_{RST} erreichen während der ersten Lithierung nahezu dieselbe Kapazität. Während des ersten Plateaus bei 2,35 V vs. Li/Li⁺, bei dem fester S₈ zu löslichen Polysulfiden lithiert wird, zeigt sich erneut der Einfluss der unterschiedlichen elektrischen Leitfähigkeiten. Bei Verwendung des Halbleiters GO als Matrix kann weniger Schwefel lithiert werden als bei rGO_{RST}. Allerdings kann durch eine verbesserte Polysulfid-Adsorption, also der Verlängerung des zweiten Plateaus, hervorgerufen durch die höhere Sauerstofffunktionalisierung, am Ende dieselbe spezifische Kapazität erreicht werden.

Tabelle 20: Zusammenfassung der physiko- und elektrochemischen Eigenschaften von S_{Edukt} , S/GO, S/rGO_{RST} und S/rGO_{700Ar/H2} aus den Analysen mittels CHNS, BET, XRD, EIS und GSC.

Method	Eigenschaft	Einheit	S_{Edukt}	S/GO (KM)	S/rGO _{RST} (RST→KM)	S/rGO _{700Ar/H2} (RST→RO→KM)
CHNS	C-Gehalt		0,0	26,3	38,2	45,6
	O-Gehalt		0,0	19,8	10,5	3,4
	H-Gehalt	Gew.-%	< 0,03	1,0	0,2	0,3
	N-Gehalt		< 0,02	0,0	0,1	0,1
	S-Gehalt		> 99,95	52,9	51,0	50,6
BET	spez. Oberfläche	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	0,1	2,3	1,3	3,5
XRD	interpl. Abstand	Å	-	7,35	3,57	3,34
	FWHM _{(001/002)Gr}	$^\circ-2\theta$	-	1,2	2,7	0,8
EIS	El. Leitfähigkeit	S m^{-1}	-	-	8,1	61,4
GSC	Kum. Lith. Kap. _{Zyklus1-20}	Ah g^{-1}	n.b.	$10,6 \pm 1,2$	$11,6 \pm 0,7$	$11,5 \pm 0,7$
	CE (lith _{Z1} /lith _{Z2})	%	n.b.	$70,5 \pm 7,0$	$80,8 \pm 5,3$	$84,9 \pm 15,7$
	CE (lith _{Z_n} /Z _{n+1})		n.b.	$97,0 \pm 0,0$	$98,7 \pm 0,1$	$97,1 \pm 0,8$

Mit fortschreitender Zyklierdauer erhöht sich der Einfluss dieses Effekts, sodass bereits im zehnten Zyklus bei Verwendung der rGO_{RST} Matrix (O-Gehalt = 10,5 Gew.-%) trotz der geringeren Elektronenleitfähigkeit höhere spezifische Kapazitäten erreicht werden als bei rGO_{700Ar/H2} (O-Gehalt = 3,4 Gew.-%). Das S/GO-Komposit zeigt weiterhin die geringsten Kapazitäten, was deutlich darauf hinweist, dass hier eine zu geringe Elektronenleitfähigkeit der Matrix vorliegt. Aus der geringeren initialen $CE_{\text{lith},2/\text{lith},1}$ (siehe Abbildung 61 d) bei S/GO kann geschlossen werden, dass die Polysulfide zwar gut an der GO-Matrix adsorbieren, allerdings im Anschluss nur noch unzureichend elektrisch kontaktiert sind und daher nicht erneut lithiiert werden können. Bei weiter voranschreitender Zyklierung bilden sich sowohl bei S/GO als auch bei S/rGO_{RST} stabile Kapazitäten aus. Die hohen Sauerstoffgehalte in den (r)GO-Materialien sorgen also grundsätzlich für eine gute Polysulfid-Adsorption und damit für eine reversible (De-) Lithiierbarkeit. Anders sieht dies bei S/rGO_{700Ar/H2} aus: hier kommt es zu einem stetigen Verlust von lithiierbarem Aktivmaterial, wobei die $CE_{\text{delith/lith}}$ stets hoch ist. Der Kapazitätsverlust wird demnach vom Polysulfid-Shuttle weg von der positiven Arbeitselektrode hervorgerufen. Die höhere Elektronenleitfähigkeit von rGO_{700Ar/H2} sorgt also nur zu Beginn der Zyklierung für erhöhte Kapazitäten. Im weiteren Verlauf nimmt diese durch Migration von Li_xS_y -Spezies stetig ab. Die Ergebnisse zeigen aber auch, dass der Sauerstoffgehalt in rGO_{RST} hilfreich ist, um den unerwünschten Polysulfid-Shuttle signifikant zu begrenzen. Im Vergleich zur GO-Matrix, bei der dies zwar in höherem Maße der Fall ist, sorgt die erhöhte elektrische Leitfähigkeit von rGO_{RST} zudem für höhere spezifische Kapazitäten durch eine verbesserte (De-) Lithiierbarkeit. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass ein ausgewogener Kompromiss aus ausreichender Elektronenleitfähigkeit mit möglichst hoher O-Funktionalisierung gefunden werden muss, um die Performance des Kathodenmaterials zu optimieren.

Es ist davon auszugehen, dass das Optimum bei rGO_{RST} noch nicht gefunden ist. Daher werden im Folgenden rGO-Materialien bei unterschiedlichen Temperaturen reduziert und der Einfluss auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit untersucht.

5.3.2 Einfluss von Reduktionstemperatur und spezifischer Oberfläche

In diesem Abschnitt werden mittels Temperaturvariation während der thermischen Reduktion von GO im Rohofen verschiedene rGO-Materialien synthetisiert.

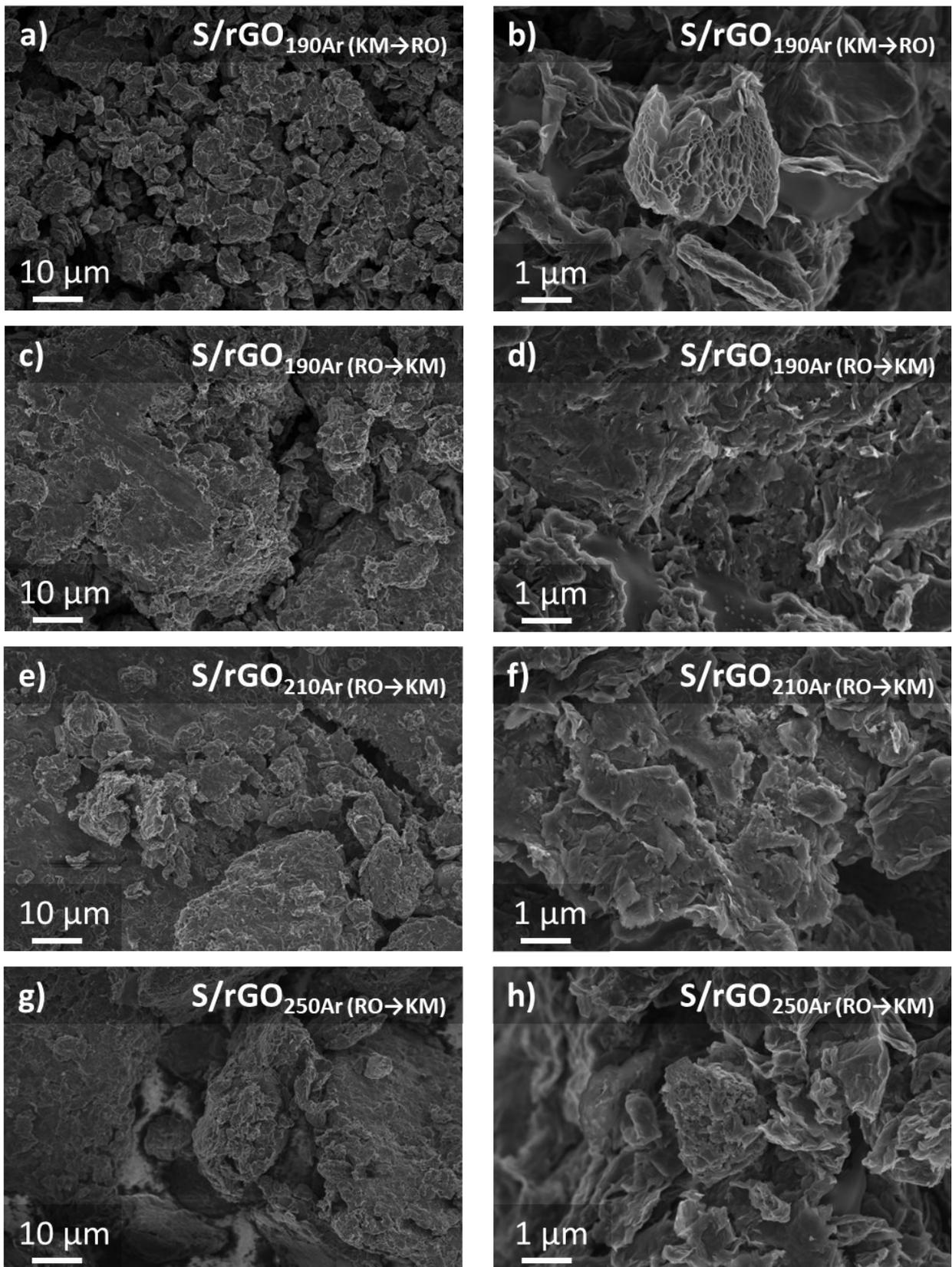


Abbildung 62: Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop der Temperatur- und Verfahrensreihenfolgenvariation von a), b) S/rGO_{190Ar} (KM→RO), c), d) S/rGO_{190Ar} (RO→KM), e), f) S/rGO_{210Ar} (RO→KM) und g), h) S/rGO_{250Ar} (RO→KM) (Vergrößerungen: a), c), e), g) 1.000x; b), d), f), h) 10.000x).

Dabei werden die Temperaturen so gewählt, dass deren Sauerstoffgehalte zwischen denen der oben betrachteten Materialien GO , rGO_{RST} und rGO_{700Ar/H_2} liegen. Anschließend werden im Kugelmahlverfahren mit Schwefel analog zu oben die S/C Komposite hergestellt. Diese werden nach der Temperatur und der

Atmosphäre (Argon) benannt, bei der die GO-Matrix reduziert wird: bei 190 °C (rGO_{190Ar}), bei 210 °C (rGO_{210Ar}) und 250 °C (rGO_{250Ar}). Da die jeweilige rGO-Matrix stets vor dem Kugelmahlprozess reduziert wird, erhalten diese Komposite die Zusatzbezeichnung „RO→KM“. Die physikochemischen Parameter der so synthetisierten S/rGO Komposite (Elementzusammensetzung, spezifischen Oberfläche sowie die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse) sind in Tabelle 21 zusammengefasst. Bereits aus den BET-Analysen von S/GO, S/rGO_{RST} und S/rGO_{700Ar/H₂} wird klar, dass die hohen Oberflächen der (r)GO-Materialien durch das Kugelmahlverfahren mit Schwefel deutlich reduziert werden (siehe Tabelle 20). Es ist allerdings anzunehmen, dass hohe Oberflächen grundsätzlich förderlich für die erwünschte Adsorption der Polysulfid-Spezies sind, sodass ein weiteres Komposit in umgekehrter Verfahrensreihenfolge hergestellt wird. Das heißt, dass die GO-Matrix hier erst nach der Kompositbildung im Kugelmahlverfahren thermisch reduziert wird („S/rGO_{190Ar} (KM→RO)“). Durch die Umkehr der beiden Verfahren (Kompositbildung in der Kugelmühle und Reduktion im Rohrofen) bei S/rGO_{190Ar} (KM→RO) kann eine signifikante Erhöhung der spezifischen Oberfläche von 1,2 auf 5,9 m² g⁻¹ erreicht werden. Dieser Wert liegt dennoch weit unter S-freiem rGO_{190Ar}, für das eine BET-Oberfläche von 28,9 m² g⁻¹ ermittelt werden kann. In Abbildung 62 sind Aufnahmen der jeweiligen Komposite im Rasterelektronenmikroskop gezeigt. Diese bestätigen die unterschiedlichen BET-Oberflächen; einzig für S/rGO_{190Ar} (KM→RO) können die charakteristischen rGO-Fächerporen detektiert werden. Die Morphologie der übrigen S/rGO Komposite unterscheidet sich nicht merklich voneinander bzw. von S/GO, S/rGO_{RST} sowie S/rGO_{700Ar/H₂} in Abbildung 59.

In Abbildung 63 sind die Ergebnisse der Elementaranalyse sowie der Röntgenstrukturanalyse von S/rGO_{190Ar} (KM→RO), S/rGO_{190Ar} (RO→KM), S/rGO_{210Ar} (RO→KM) und S/rGO_{250Ar} (RO→KM) graphisch aufbereitet. Wie erwartet, zeigt die Elementaranalyse in Abbildung 63 a) den grundsätzlichen Trend, dass der Sauerstoffgehalt in rGO_(RO→KM) mit steigender Reduktionstemperatur abnimmt und der Schwefel- sowie Kohlenstoffanteil zunimmt (siehe Kapitel 5.1.1). Hervorzuheben ist an dieser Stelle aber, dass durch die Anwesenheit des Schwefels in S/rGO_{190Ar} (KM→RO) während der thermischen Reduktion, signifikant andere S-, C- und O-Massenanteile im Komposit erreicht werden. Der O-Gehalt ist hier mit 6 Gew.-% fast 10 Gew.-% geringer als bei S/rGO_{190Ar} (RO→KM), während der Schwefelgehalt nur 2 Gew.-% erhöht ist. Das bedeutet, dass auch Schwefel an der ablaufenden (Reduktions-) Reaktion bei 190 °C in Argon teilnehmen muss. Es ist anzunehmen, dass anstelle von oder mindestens zusätzlich zu Kohlendioxid gasförmige Schwefeloxide freigesetzt werden, was auch den signifikant erhöhten Kohlenstoffanteil im Komposit erklärt.

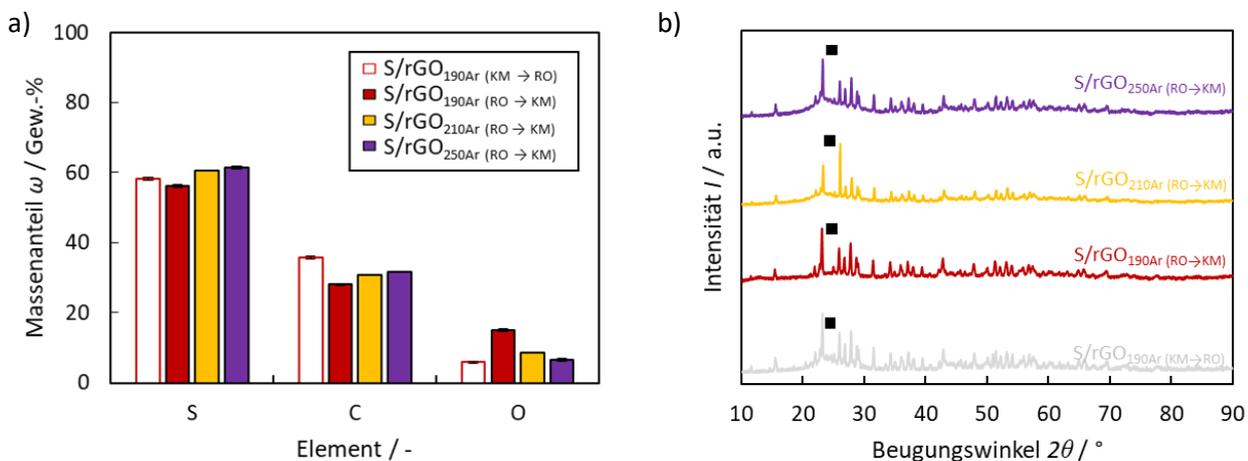


Abbildung 63: a) CHNS-Elementaranalyse und b) Röntgenstrukturanalyse von S/rGO_{190Ar} (KM→RO), S/rGO_{190Ar} (RO→KM), S/rGO_{210Ar} (RO→KM) und S/rGO_{250Ar} (RO→KM). Reflexzuordnung (XRD): ■ = (002)_{PrGO} [157]; Restliche Reflexe = α -S₈ [ICDD 04-012-1107].

Gleichzeitig ist auch der H-Anteil in $S/rGO_{190Ar (KM \rightarrow RO)}$ deutlich reduziert (siehe Tabelle 21), was auf eine zusätzliche Bildung von H_2S schließen lässt. Der charakteristische Geruch von Schwefelwasserstoff kann bei Öffnung des Rohrofens nach der Reduktion wahrgenommen werden.

Die Röntgendiffraktogramme der unterschiedlichen S/rGO Komposite unterscheiden sich nur geringfügig (Abbildung 63 b)). Bei keinem der Materialien kann der GO-spezifische Reflex zwischen 11 und 12° detektiert werden, was eine erfolgreiche Reduktionsreaktion von sp^3 -hybridisiertem GO zu sp^2 -hybridisiertem rGO beweist. Stattdessen sind breite Reflexe bei etwa 25° , typisch für die (002)-Ebene von partiell reduziertem GO [157], in unterschiedlich hoher Ausprägung zu sehen. Die Signalintensität steigt dabei mit Erhöhung der Reduktionstemperatur von $S/rGO_{190Ar (RO \rightarrow KM)}$ über $S/rGO_{210Ar (RO \rightarrow KM)}$ zu $S/rGO_{250Ar (RO \rightarrow KM)}$ in Folge der erhöhten Einbringung von thermischer Energie an. Die höheren Reduktionstemperaturen führen zu einer vermehrten Reduktion von O- und H-Funktionalitäten im graphitischen Gitter (siehe Kapitel 5.1.3). Auffällig ist hierbei, dass der $(002)_{Gr}$ -Reflex bei $S/rGO_{190Ar (KM \rightarrow RO)}$ in etwa so stark ausgeprägt ist wie bei $S/rGO_{250Ar (RO \rightarrow KM)}$, obwohl die rGO-Matrix hier bei einer um $60^\circ C$ höheren Temperatur reduziert wird. Dies bestätigt die Teilnahme des Schwefels an der Reduktionsreaktion von GO, nicht nur an den Randgruppen, sondern auch innerhalb des C-Gitters.

In Abbildung 64 sind die Ergebnisse der FTIR-Analysen der verschiedenen rGO-Matrizes (RO \rightarrow KM) abgebildet, die Hinweise auf die funktionellen Gruppen in den Materialien geben. Ferner zeigt die Abbildung die via Dichtefunktionaltheorie-Kalkulationen (DFT) ermittelten Interaktionsenergien der Polysulfid-Spezies Li_2S_8 , Li_2S_6 und Li_2S_4 mit Epoxy-, Carbonyl- sowie Hydroxy-Gruppen auf Graphen. Die gezeigten DFT-Berechnungen wurden in Kooperation mit Jonas Lühns und Pouya Partovi-Azar (Institut für Chemie, MLU Halle-Wittenberg) durchgeführt. Die FTIR-Analysen der unterschiedlichen rGO-Materialien in Abbildung 64 a) zeigen im Allgemeinen die Abnahme an funktionellen Gruppen mit Erhöhung der Reduktionstemperatur. Bereits bei Temperaturen von $210^\circ C$ sind quasi keine Signale von C-OH, C-O-C sowie C-O-Schwingungen detektierbar: Epoxy- sowie Hydroxy-Gruppen sind also bereits bei S/rGO_{210Ar} kaum mehr vorhanden. Konsistent mit Vorarbeiten, die in der Literatur zu finden sind [125,126], wird aus den DFT-Kalkulationen in Abbildung 64 b) deutlich, dass die Interaktionsenergie der verschiedenen Polysulfidspezies nicht nur von der Menge an Funktionalisierung, sondern auch in hohem Maß von der Art der funktionellen Gruppe abhängig ist. So nimmt die Adsorptionsneigung aller Li_2S_x wie folgt ab: $E_{Epoxy} > E_{Carbonyl} > E_{Hydroxy}$. Es sind für die S/rGO -Komposite mit rGO_{210Ar} und rGO_{250Ar} also geringere PS-Adsorptionen zu erwarten als für rGO_{190Ar} .

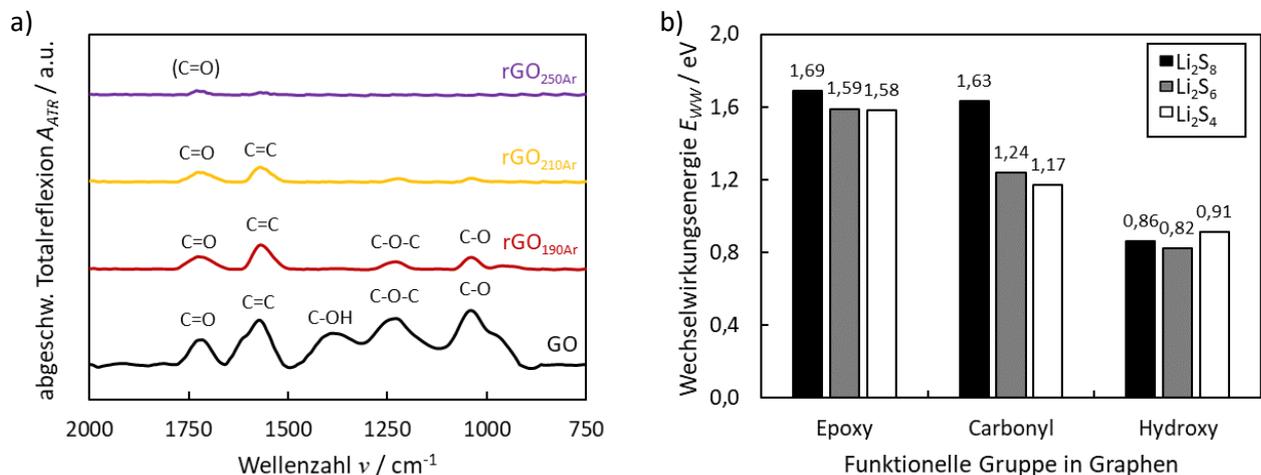


Abbildung 64: a) Fourier-Transformierte Infrarotspektroskopie von GO, rGO_{190Ar} , rGO_{210Ar} sowie rGO_{250Ar} und der b) simulierte Wechselwirkungsenergien der verschiedenen funktionellen Gruppen (Epoxy, Carbonyl und Hydroxy) via Dichtefunktionaltheorie.

Ferner zeigen die DFT-Ergebnisse, dass der Einfluss von der Art der funktionellen Gruppen im Allgemeinen mit dem Grad der Lithierung von Schwefel zunimmt. Allerdings geht aus den Ergebnissen anders als von *Wasalathilake et al.* postuliert [126] hervor, dass Li_2S_4 nicht die stärkste Wechselwirkung mit Hydroxygruppen eingeht, sondern lediglich in höherem Maße als die weniger lithierten Spezies Li_2S_8 und Li_2S_6 . In Abbildung 65 wird der Einfluss des Reduktionsgrads der rGO-Matrix auf die Elektronenleitfähigkeit sowie auf die Stromantwort während einer Cyclovoltammetrie gezeigt. Wie aus Abbildung 65 a) deutlich hervorgeht, steigt die elektrische Leitfähigkeit der S/rGO-Komposite exponentiell mit abnehmendem O-Anteil. Hierbei handelt es sich um komprimierte Pulverschüttungen, bei denen ein erhöhter Anpressdruck zur Erhöhung der interpartikulären Kontaktflächen führt und somit höhere Leitfähigkeiten erreicht werden. Für das Komposit mit der nicht-reduzierten GO-Matrix kann keinerlei Elektronenleitfähigkeit ermittelt werden; für S/rGO_{190Ar} werden hingegen bereits geringe Leitfähigkeiten von $0,1 \cdot 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$ (0,1 MPa), $0,3 \cdot 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$ (0,5 MPa) bzw. $0,6 \cdot 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$ (1 MPa) erreicht. Bei weiterer Sauerstoffreduktion in der rGO-Matrix steigt die elektrische Leitfähigkeit in guter Übereinstimmung mit Kapitel 5.1.3 (Abbildung 29) stetig an. Die Ergebnisse der Elektronenleitfähigkeiten der komprimierten Pulverproben können auch mit den Impedanzmessungen der Elektroden (vor der Zyklisierung) bestätigt werden (siehe Abbildung 86). Bezogen auf S-freies rGO_{700Ar/H2} (77 S m^{-1} bei 1 MPa) werden bei S/rGO_{700Ar/H2} mit 61 S m^{-1} (1 MPa) noch 79 % der elektrischen Leitfähigkeit erreicht, was mehr als den stöchiometrischen Anteilen entspricht.

Aus den Cyclovoltammetrie-Kurven in Abbildung 65 b) ist nicht nur der Effekt der unterschiedlichen Leitfähigkeiten, sondern auch der Einfluss der O-Gruppen auf die Polysulfid-Adsorption zu beobachten. Die sehr geringe Elektronenleitfähigkeit von S/GO führt in Folge der hohen resistiven Überspannungen zu einer Peakverschiebung in Richtung niedriger Spannungen während der Lithierung bzw. höherer Spannungen während der Delithierung. Bei allen anderen Kompositen treten die charakteristischen Stromantworten für die Schwefel-Lithierung und -Delithierung bei denselben Potentialen auf; die Elektronenleitfähigkeit von S/rGO_{190Ar} ist also bereits ausreichend hoch. Die unterschiedlichen PS-Adsorptionen können aus dem Verhältnis der Integrale der (Folge-) Reaktionen $\text{Li}_2\text{S}_x \rightarrow \text{Li}_2\text{S}$ zu $\text{S}_8 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_x$ ermittelt werden. Hier kann folgender Trend beobachtet werden: $\text{S/rGO}_{190\text{Ar}} > \text{S/rGO}_{210\text{Ar}} > \text{S/rGO}_{250\text{Ar}}$. Bei höherer Sauerstofffunktionalisierung wird also ein höherer Anteil der vorab gebildeten und gelösten Polysulfid-Spezies zu Li_2S lithiiert und damit abgeschieden.

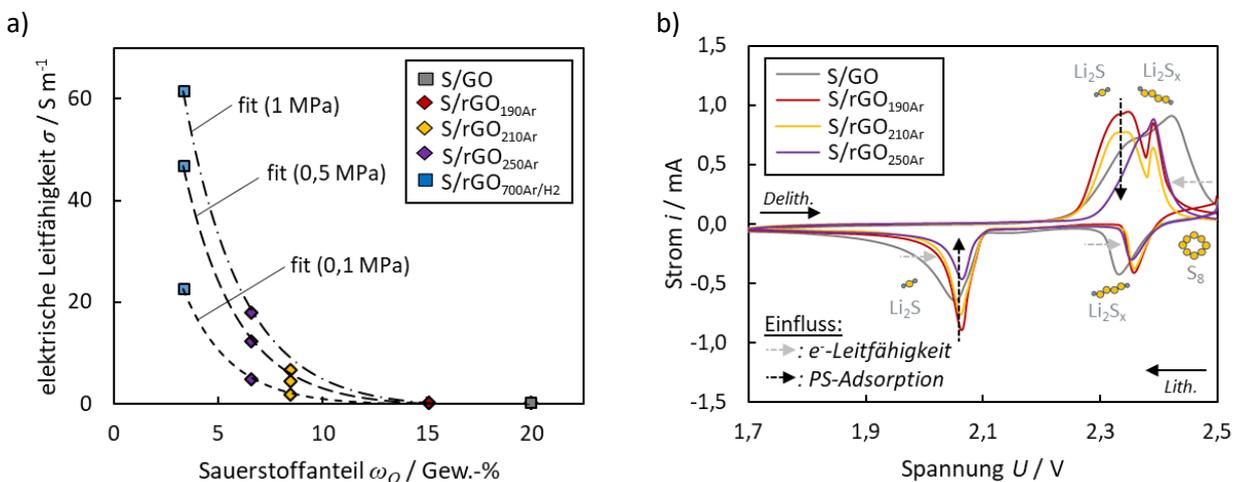


Abbildung 65: a) Elektrische Leitfähigkeit der komprimierten Pulverschüttungen bei 0,1, 0,5 und 1 MPa Anpressdruck und b) Cyclovoltammetrie-Ergebnisse bei Zyklus 2 (Scan-Rate: $0,02 \text{ mV s}^{-1}$) für S/GO (KM), S/rGO_{190Ar} (RO→KM), S/rGO_{210Ar} (RO→KM), S/rGO_{250Ar} (RO→KM) und S/rGO_{700Ar/H2} (RST→RO→KM).

Somit steht während der Delithierung mehr Li_2S zur Verfügung, was wiederum zu einer höheren Stromantwort der (Rück-) Reaktion $\text{Li}_2\text{S} \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_x$ führt.

Die Ergebnisse der Cyclovoltammetrie sind also konsistent mit den DFT-Kalkulationen in Abbildung 64 b). Alle bisherigen Ergebnisse lassen demnach vermuten, dass $\text{S/rGO}_{190\text{Ar}}$ die höchste spezifische Kapazität sowie Zyklenstabilität aufweisen sollte; in Abbildung 66 werden die Ergebnisse der galvanostatischen Zyklierungen der unterschiedlichen Kompositmaterialien gezeigt. Konsistent mit den Ergebnissen der Cyclovoltammetrie und daher folgerichtig zeigt $\text{S/rGO}_{190\text{Ar (RO} \rightarrow \text{KM)}}$ über die gesamten 20 Zyklen die höchsten spezifischen Kapazitäten der Komposite mit dieser Verfahrensreihenfolge (Reduktion im Rohrofen \rightarrow Kompositbildung in der Kugelmühle) während der galvanostatischen Zyklierung. Insbesondere in Zyklus 10 und 20 sieht man den Einfluss der verbesserten PS-Adsorption durch die Verlängerung des Spannungsplateaus bei 2,1 V vs. Li/Li^+ , während das $\text{S}_8 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_x$ Plateau bei 2,35 V sehr ähnlich zu $\text{S/rGO}_{210\text{Ar (RO} \rightarrow \text{KM)}}$ und $\text{S/rGO}_{250\text{Ar (RO} \rightarrow \text{KM)}}$ verläuft. Die erhöhte Kapazität von $\text{S/rGO}_{190\text{Ar (RO} \rightarrow \text{KM)}}$ stammt also von der $\text{Li}_2\text{S}_x \rightarrow \text{Li}_2\text{S}$ Folgereaktion, für die die Adsorption von Polysulfid-Spezies essentiell ist. Nichtsdestotrotz ist auch hier ein signifikanter Kapazitätsverlust nach Zyklus 1 zu sehen. Dieser ist deutlich reduziert bei $\text{S/rGO}_{190\text{Ar (KM} \rightarrow \text{RO)}}$. Die erhöhte spezifische Oberfläche dieses Aktivmaterials sorgt also für eine signifikante Verringerung des Verlusts an Aktivmaterial nach der ersten Delithierung.

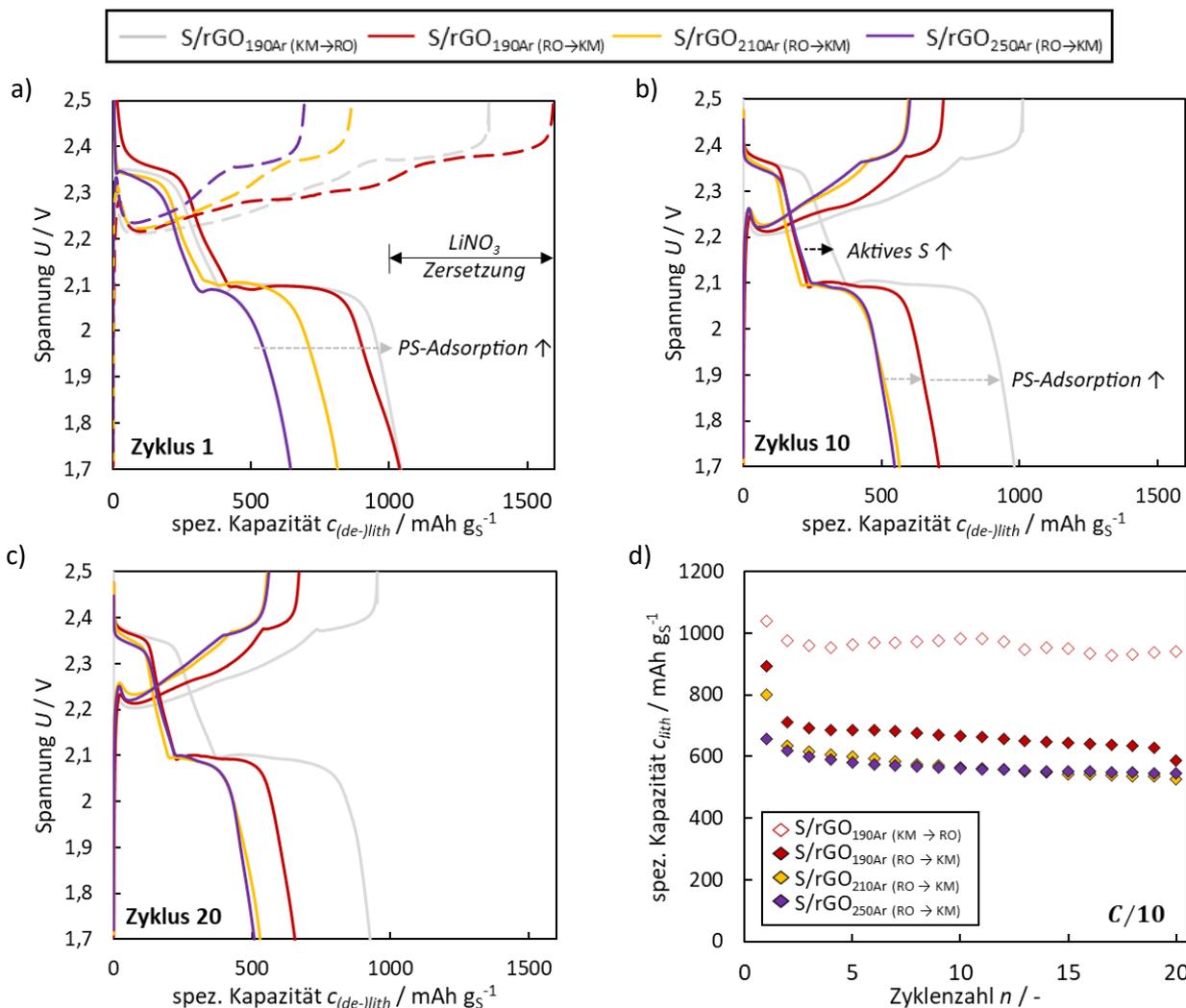


Abbildung 66: Galvanostatische Zyklierung von $\text{S/rGO}_{190\text{Ar (KM} \rightarrow \text{RO)}}$, $\text{S/rGO}_{190\text{Ar (RO} \rightarrow \text{KM)}}$, $\text{S/rGO}_{210\text{Ar (RO} \rightarrow \text{KM)}}$ und $\text{S/rGO}_{250\text{Ar (RO} \rightarrow \text{KM)}}$: Spannungsprofile in Zyklus a) 1, b) 10 und c) 20 (gestrichelte Linie: Delithierung; durchgezogene Linie: Lithierung) sowie d) der Verlauf der spezifischen Kapazitäten über 20 Zyklen (Elektrolyt: 1 M LiTFSi und 0,2 M LiNO_3 in DOL/DME).

Tabelle 21: Zusammenfassung der physiko- und elektrochemischen Eigenschaften von S/rGO_{190Ar} (KM→RO), S/rGO_{190Ar} (RO→KM), S/rGO_{210Ar} (RO→KM) und S/rGO_{250Ar} (RO→KM) aus den Analysen mittels CHNS, BET, XRD, EIS und GSC.

Method	Eigenschaft	Einheit	S/rGO _{190Ar} (KM→RO)	S/rGO _{190Ar} (RO→KM)	S/rGO _{210Ar} (RO→KM)	S/rGO _{250Ar} (RO→KM)
CHNS	C-Gehalt		35,8	28,0	30,8	31,8
	O-Gehalt		5,9	15,1	8,5	6,6
	H-Gehalt	Gew.-%	0,1	0,7	0,2	0,1
	N-Gehalt		0,0	0,0	0,0	0,1
	S-Gehalt		58,2	56,2	60,5	61,5
BET	spez. Oberfläche	m ² g ⁻¹	5,9	1,2	1,7	1,7
EIS	El. Leitfähigkeit	S m ⁻¹	15,6	6·10 ⁻⁴	6,5	41,6
GSC	Kum. Lith. Kap. _{Z1-20}	Ah g ⁻¹	19,2 ± 0,2	13,4 ± 0,9	11,6 ± 0,1	11,4 ± 0,3
	CE (lith _{Z1} /lith _{Z2})	%	93,7 ± 0,7	79,6 ± 10,2	79,3 ± 0,4	94,0 ± 1,0
	CE (lith _{Z_n} /Z _{n+1})		99,5 ± 0,1	97,9 ± 0,1	97,9 ± 0,0	99,0 ± 0,5

Ein ähnlicher Effekt kann bei S/rGO_{700Ar/H2} (siehe Abbildung 61) beobachtet werden, bei dem der verringerte initiale Kapazitätsverlust aber durch die erhöhte Elektronenleitfähigkeit der Matrix statt durch die erhöhte Oberfläche erreicht wird. Als Folge der erhöhten Oberfläche zeigt sich für S/rGO_{190Ar} (KM→RO) trotz des geringeren Sauerstoffgehalts im Vergleich zu S/rGO_{190Ar} (RO→KM) über die gesamten 20 Zyklen die mit Abstand höchste spezifische Kapazität aller untersuchten Materialien. Alle Elektrodenmaterialien zeigen im ersten Zyklus eine höhere Delithierungs- als Lithierungskapazität. Dies lässt sich insbesondere mit der elektronenverbrauchenden Zersetzung des Elektrolytadditivs LiNO₃ auf der Lithiumelektrode erklären. Im Allgemeinen kann aber auch die Delithierung unvollständig lithierter Polysulfid-Spezies hierzu beitragen.

Die Variation der Verfahrensreihenfolge zeigt deutlich, dass eine rGO-Matrix mit höherer spezifischer Oberfläche sowohl den Anteil aktiv nutzbaren Schwefels als auch die Zyklenstabilität signifikant erhöhen kann. Ferner geht aus der Temperaturvariation hervor, dass ein maximaler Sauerstoffgehalt erreicht werden sollte, um die Polysulfid-Adsorption und damit die spezifische Kapazität zu maximieren, solange eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit gegeben ist. Auf Basis dieser Ergebnisse wird im Folgenden eine bei 190 °C in Argon reduzierte rGO-Schutzschicht auf eine S/GO-Elektrode aufgebracht, die durch die Abwesenheit von Schwefel eine signifikant höhere Oberfläche aufweist.

5.3.3 Schutzschicht und Degradation

Zwischen S/(r)GO-Kathode und Separator wird eine zusätzliche rGO-Schicht eingebracht, die als elektrisch leitfähiger Polysulfid-*host* dienen und so sowohl Kapazität als auch Zyklenstabilität erhöhen soll; in Abbildung 67 ist eine Prinzipskizze des Konzepts dargestellt. Mit Hilfe der Schutzschicht ist zu erwarten, dass die Zyklenstabilität der S-Kathode erhöht wird. Zur Verifikation werden hier 100 Vollzyklen bei C/10 mit anschließender C-Ratenvariation (5x C/5, 5x C/2, 5x 1C, 5x C/10) analog zu Kapitel 5.2 durchgeführt. Das verwendete Zyklierprotokoll ist in Tabelle 9 in Kapitel 4.6 beschrieben. In Abbildung 68 sind die Ergebnisse der galvanostatischen Zyklierung im Vergleich zu S/GO_(KM) und S/rGO_{190Ar} (RO→KM) dargestellt. Aus den 100 Zyklen bei C/10 in Abbildung 68 a) können die unterschiedlichen Zyklenstabilitäten der Materialien abgelesen werden. Die S/GO-Kathode zeigt im Anschluss an die 20 Zyklen, die oben bereits beschrieben sind, weiterhin eine sehr stabile Kapazität über den gesamten Messzeitraum.

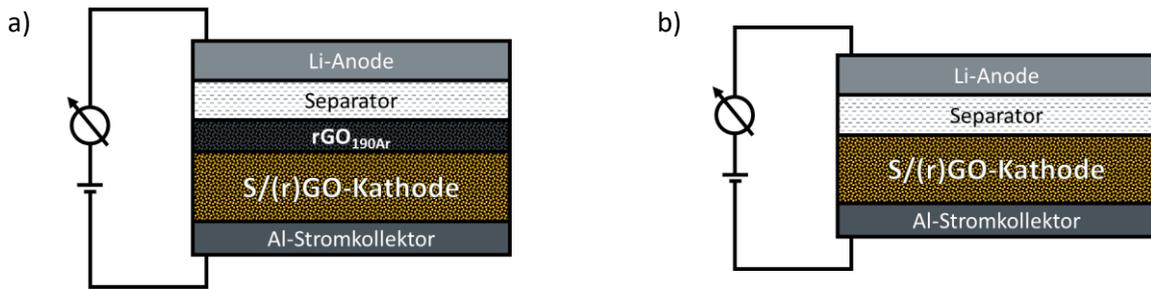


Abbildung 67: Schematischer Aufbau a) der rGO-Schutzschicht zwischen Kathode und Separator im Vergleich zum b) Standardaufbau.

Die Kathode mit der reduzierten rGO_{190Ar}-Matrix hingegen verliert nach etwa 40 Zyklen stetig und zügig an Kapazität; Gründe für diesen Kapazitätsverlust werden mit Hilfe von Abbildung 69 a) diskutiert. Die S/GO-Elektrode mit rGO-Schutzschicht zeigt von Beginn an die höchste gemessene Kapazität. Durch die Aufbringung einer leitfähigen und mit O-Funktionalitäten versehenen rGO-Schicht wird der Verlust an aktivem Schwefel im Vergleich zu S/GO im Zuge der ersten Zyklierung signifikant reduziert. Die hohen Kapazitäten können für 95 Zyklen stabil aufrechterhalten werden. Ab Zyklus 96 kommt es aber zu einem signifikanten Kapazitätsabfall. In Abbildung 69 sind die Spannungsprofile direkt vor und während des Kapazitätsverlusts der S/rGO_{190Ar}- und S/GO + rGO_{190Ar}-Elektroden aufgetragen. Wie in Abbildung 69 a) veranschaulicht, startet die Degradation von S/rGO_{190Ar} mit einem geringen Kapazitätsverlust während der Lithiierung in Zyklus 39; es kann also weniger Li₂S_x zu Li₂S lithiiert und damit abgeschieden werden. Im Anschluss kann dann ein signifikant höherer Kapazitätsverlust während der Delithiierung (in Zyklus 39) beobachtet werden. Das bedeutet, dass das zuvor gebildete Li₂S nicht mehr ausreichend gut elektrisch kontaktiert vorliegt, was sich durch die erschwerte vorhergehenden Lithiierung bereits ankündigt. Es ist demnach anzunehmen, dass sich anstelle einer gewünschten, gleichmäßigen Verteilung größere Li₂S-Cluster bilden, deren Elektronenleitfähigkeit für eine (vollständige) Delithiierung nicht mehr ausreicht. Bei weiterer Zyklierung kommt es dann zu einem massiven Einbruch der Kapazität, der vorrangig von der mangelnden Delithiierung von Li₂S-Spezies ausgelöst wird. Die hier zu beobachtende Degradation stammt also weniger von einem kontinuierlichen *Shuttle* der Li₂S_x zur Gegenelektrode als von einer ungleichmäßigen Adsorption dieser Spezies mit der Folge einer mangelnden Delithiierbarkeit aufgrund der geringen Leitfähigkeit der entstehenden Li₂S.

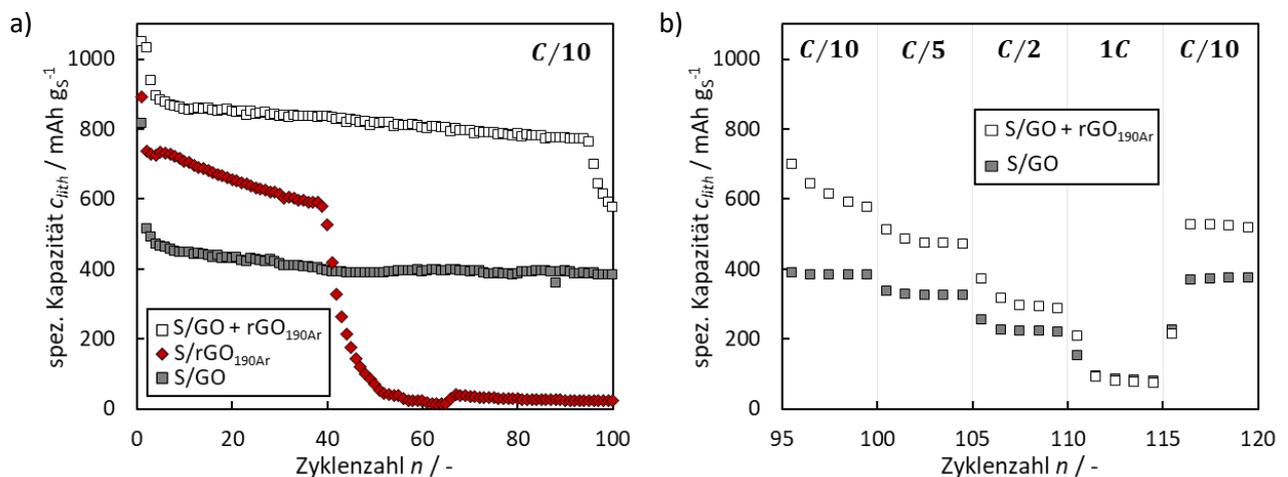


Abbildung 68: Galvanostatische Zyklierung der S/GO+rGO_{190Ar}-Elektrode mit Schutzschicht im Vergleich zu S/rGO_{190Ar} und S/GO: a) Verlauf der spezifischen Kapazitäten über 100 Zyklen mit b) anschließender C-Ratenvariation (C/5, C/2, 1C, C/10) (Elektrolyt: 1 M LiTFSi und 0,2 M LiNO₃ in DOL/DME).

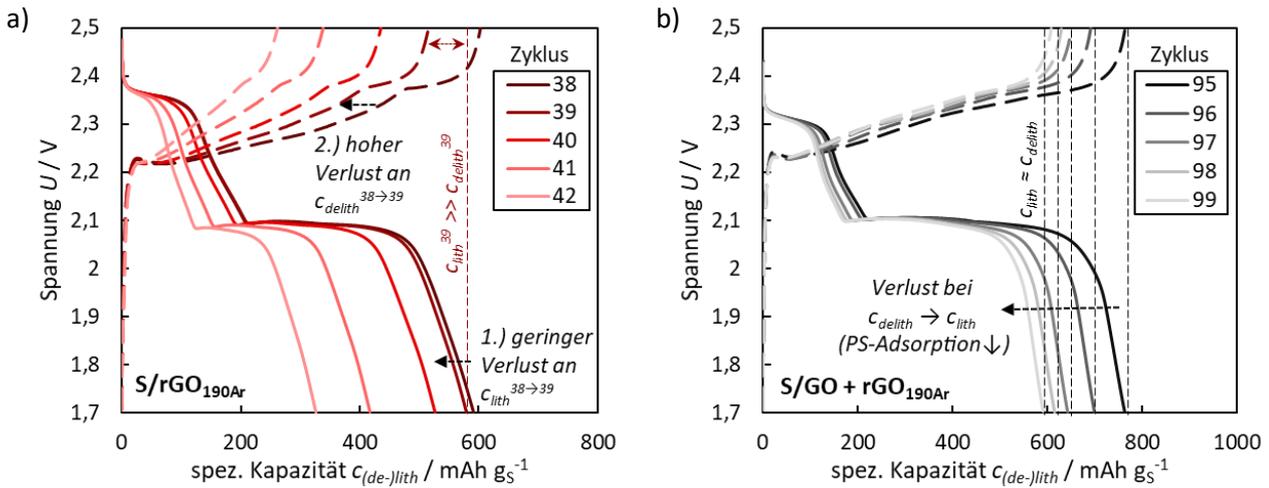


Abbildung 69: Spannungprofile vor und während des Kapazitätsverlusts von a) S/rGO_{190Ar} (Zyklus 38, 39, 40, 41 und 42) und b) S/GO+rGO_{190Ar} (Zyklus 95, 96, 97, 98, 99). Gestrichelte Linie: Delithiierung; Durchgezogene Linie: Lithiierung (Elektrolyt: 1 M LiTFSi und 0,2 M LiNO₃ in DOL/DME).

Die Degradation der S/GO-Kathode mit rGO-Schutzschicht verläuft hingegen auf andere Weise. Hier resultiert der Kapazitätsverlust nicht aus reduzierter Delithiierung, wie die gleichen De- und Lithierkapazitäten während der Zyklen 95, 96, 97, 98 und 99 in Abbildung 68 b) zeigen. Stattdessen kommt es zu einer Reduktion der spezifischen Kapazität von der Delithiierung hin zur Lithiierung durch Verringerung der $\text{Li}_2\text{S}_x \rightarrow \text{Li}_2\text{S}$ Reaktion. Dies weist deutlich daraufhin, dass die S-freie Schutzschicht nach 95 Zyklen zunehmend gefüllt wird und erstmals PS-Spezies bis außerhalb des leitfähigen Netzwerks diffundieren können. Nach diesem starken Kapazitätsverlust, vergleichbar mit dem initialen Verlust bei der S/GO-Elektrode (ohne Schutzschicht) während der ersten Zyklen, stabilisiert sich diese wieder, wie die Ergebnisse der C-Ratenvariation in Abbildung 68 b) zeigen können. Anders als die Degradation von S/rGO_{190Ar} führt dies also nicht zum totalen Zellversagen. Die Ergebnisse der C-Ratenvariation zeigen, dass der Einfluss der Schutzschicht mit zunehmender C-Rate geringer wird; bei 1C können dieselben spezifischen Kapazitäten mit und ohne Schutzschicht gemessen werden. Bei hohen Stromraten haben die Polysulfid-Spezies weniger Zeit von der elektrisch leitfähigen Kathodenmatrix zu diffundieren. Der Vorteil zusätzlicher möglicher Adsorptionsstellen zwischen Kathodenmaterial und Separator nimmt also ab. Abbildung 70 soll die unterschiedlichen Degradationsmechanismen graphisch veranschaulichen. Eine Zusammenfassung der wichtigsten Parameter aus der galvanostatischen Zyklierung ist in Tabelle 22 aufgelistet.

Abschließend kann zusammengefasst werden, dass rGO-Materialien aus der Reaktivsprühtrocknung eine vielversprechende Matrix für S/C-Kathoden von Lithium-Schwefel-Batterien darstellen. Im Zuge der Reduzierung, sollte der Anteil funktioneller Gruppen, insbesondere von Epoxy- und Carbonylgruppen, so hoch wie möglich gehalten werden, um die (Re-) Adsorption gebildeter Polysulfid-Spezies zu fördern.

Tabelle 22: Zusammenfassung der elektrochemischen Parameter der S/GO+rGO_{190Ar}-Elektrode mit Schutzschicht im Vergleich zu S/rGO_{190Ar} und S/GO aus der galvanostatischen Zyklierung (100 Zyklen).

Methode	Eigenschaft	Einheit	S/GO (KM)	S/rGO _{190Ar} (RO→KM)	S/GO + rGO _{190Ar} (KM)+(RO)
GSC	Kum. Lith. Kapazität _{Zyklus 1-20}	Ah g ⁻¹	10,6 ± 1,2	13,4 ± 0,9	15,5 ± 2,2
	Kum. Lith. Kapazität _{Zyklus 1-100}		34,6 ± 6,5	23,1 ± 6,8	65,6 ± 15,9
	CE (lith ₁ /lith ₂)	%	70,5 ± 7,0	79,6 ± 10,2	84,8 ± 13,6
	Mittl. CE (lith _{n/(n+1)}) _{n(max)=20}	%	97,0 ± 0,0	97,9 ± 0,1	97,8 ± 1,1
	Mittl. CE (lith _{n/(n+1)}) _{n(max)=100}	%	97,6 ± 1,8	97,3 ± 0,0	99,1 ± 0,3

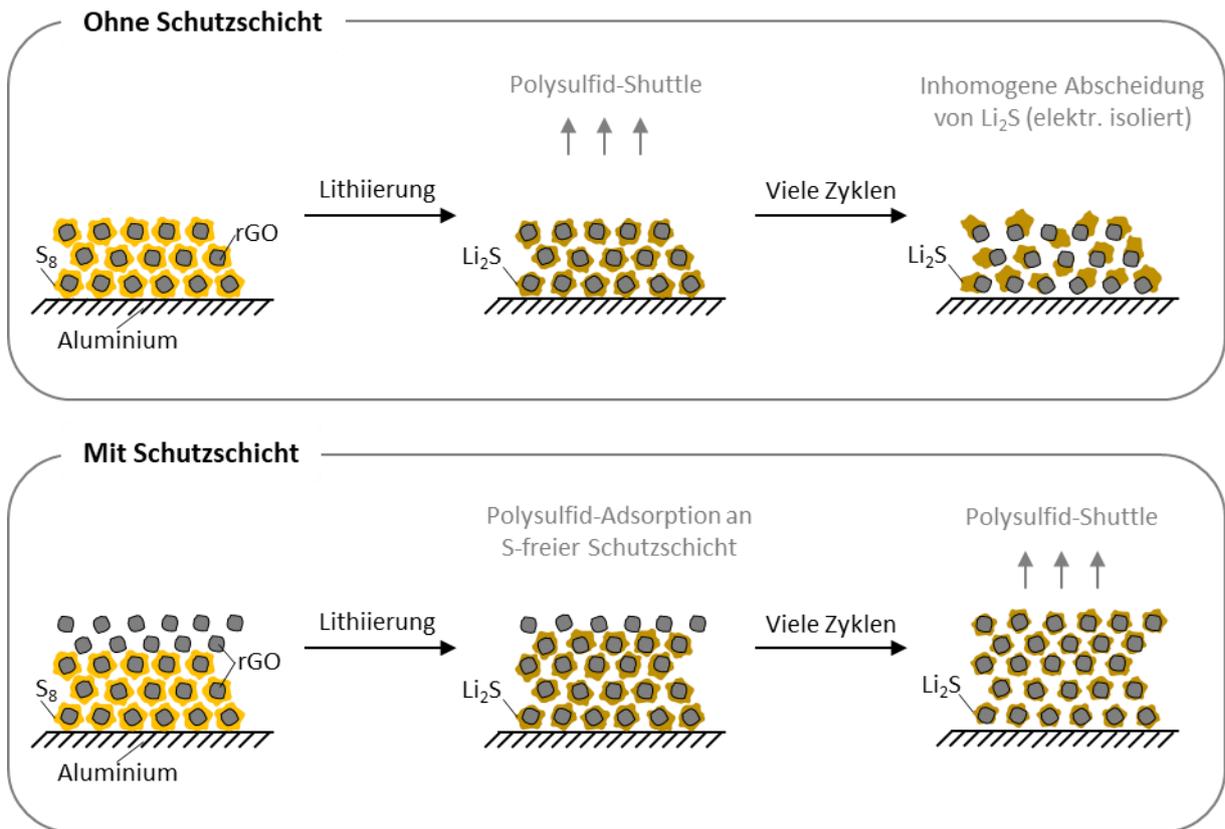


Abbildung 70: Schematische Darstellung der postulierten Degradationsmechanismen mit und ohne S-freier rGO-Schutzschicht.

Eine partielle Reduktion ist jedoch von Nöten, um durch den Übergang von sp^3 - zu sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff eine ausreichende Elektronenleitfähigkeit zu gewährleisten. Dabei konnte ein Optimum bei einem Sauerstoffgehalt von 15 Gew.-% gefunden werden. Ferner spielt die spezifische Oberfläche der C-Matrix eine entscheidende Rolle sowohl für den Anteil aktiven Schwefels zu Beginn als auch für die Polysulfid-Adsorption während der Zyklierung. Erhöhte Oberflächen können erreicht werden, indem die Reduktion von GO erst nach der Kompositbildung mit Schwefel durchgeführt wird. Dabei ist darauf hinzuweisen, dass der Schwefel an der thermischen Reduktionsreaktion von GO teilnimmt und der resultierende Sauerstoffgehalt, also auch der Anteil funktioneller Gruppen in rGO, von dessen Anwesenheit beeinflusst wird. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass eine Schwefel-freie rGO-Schutzschicht zwischen Kathode und Separator die spezifische Kapazität über 100 Zyklen signifikant erhöhen kann. Die zum Ende beobachtete Degradation weist auf eine sukzessive Füllung dieser Schicht mit Schwefelspezies hin bis deren Reservoirfunktion erschöpft ist.

6. Zusammenfassung

Abschließend sollen die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst, der Beitrag dieser in die Wissenschaftslandschaft eingeordnet sowie ein Ausblick auf weitere interessante Fragestellungen gegeben werden. Der Inhalt der vorliegenden Dissertationsschrift kann grundsätzlich in drei Themenkomplexe gegliedert werden:

- 1) Die Entwicklung eines Reaktivsprühtrocknungsverfahrens (RST) zur Synthese von Graphen-ähnlichen Kohlenstoffmatrizen ausgehend von Graphitoxid (GO); dem sog. „reduzierten Graphitoxid“ (rGO).
- 2) Die Einbettung von Silizium-Nanopartikeln in eine rGO-Matrix über das entwickelte Reaktivsprühtrocknungsverfahren zur Anwendung als Anodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien.
- 3) Die Untersuchung der Eignung dieser rGO-Materialien als Matrix in Schwefel-haltigen Kathodenmaterialien für Lithium-Schwefel-Batterien.

Im Folgenden werden die jeweiligen Ergebnisse nacheinander vorgestellt.

Reaktivsprühtrocknung von Graphitoxid

Im Rahmen dieser Arbeit wird erstmalig eine Reaktivsprühtrocknungsanlage zur Reduktion von Graphitoxid (GO) mit dem Ziel der Herstellung von rGO-Matrizes bzw. -Kompositmaterialien entwickelt. Grundlage der Anlagenauslegung hinsichtlich nötiger Verweilzeiten sowie Temperaturen stellen umfangreiche kinetische Untersuchungen sowie Modellierungen dar. Die kinetischen Parameter werden mittels thermogravimetrischer Analysen bei verschiedenen Heizrampen (0,2, 2 und 20 K min⁻¹) und Atmosphären (Stickstoff, Helium, syn. Luft und Stickstoff-Wasser-Gemisch) ermittelt. Die komplexe thermische Zerfallsreaktion kann mit einem formalkinetischen Ansatz zweiter Ordnung nach Arrhenius beschrieben werden ($n = 2$, $E_A = 139 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $k_0 = 3,8 \pm 1,7 \cdot 10^{10} \text{ mg}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Aus den praktischen Versuchen geht hervor, dass die thermische Reduktionsreaktion wie durch eine vorherige Modellierung prognostiziert trotz der kurzen Verweilzeiten im Bereich weniger Sekunden abläuft und zu einer signifikanten Erhöhung der Elektronenleitfähigkeit sowie der spezifischen (De-) Lithiierungskapazität führt. Um den Einfluss des Reduktionsgrades zu ermitteln, werden mit dem so hergestellten rGO_{RST} zudem verschiedene thermische Nachbehandlungen durchgeführt. Diese zeigen, dass weitere funktionelle Gruppen aus der rGO_{RST}-Matrix entfernt werden können, infolgedessen das π - π^* -Elektronensystem zunehmend wiederhergestellt wird und die elektrische Leitfähigkeit weiter ansteigt. Temperaturnachbehandlungen bei 700 °C führen außerdem zu einer signifikanten Steigerung der kristallinen Fernordnung, unabhängig davon, ob diese in inerte (Argon-) oder reduzierender (Argon/Wasserstoff-) Atmosphäre durchgeführt wird. Bei weiterer Erhöhung der Reduktionstemperatur auf 1000 °C nimmt diese jedoch wieder ab. Darüber hinaus setzen mit den extremeren thermischen Bedingungen zunehmend unerwünschte Partikelvergrößerungseffekte ein, die die Graphen-ähnliche Struktur der rGO-Matrix in Richtung einer graphitischen Struktur, ähnlich der typischer *Soft Carbons*, verändern.

Neben der umfassenden physikochemischen Charakterisierung der verschiedenen rGO-Materialien, werden diese unter Zugabe von Leitfähigkeitsadditiv und Binder zu Elektroden prozessiert, so dass deren spezifische (De-) Lithiierungskapazität im Halbzellenaufbau (gegen Lithium) ermittelt werden kann. Hierbei kann festgestellt werden, dass bei rGO-Anodenmaterialien grundsätzlich zwei verschiedene (De-) Lithiierungsmechanismen ablaufen. Zum einen ein hochreversibler Prozess mit den graphitischen Strukturen, also die Interkalation auf und zwischen den Basalebene, und zum anderen Faraday'sche

Reaktionen mit funktionellen Randgruppen. Letztere sind teilweise deutlich weniger reversibel, wodurch der Anteil dieser an der Gesamtkapazität mit der Zyklenzahl kontinuierlich abnimmt. Die Ergebnisse können aber zeigen, dass die Reversibilität dieser Gruppen durch Wasserstoffterminierung als Folge einer reduzierenden Atmosphäre während der Nachbehandlung zunimmt. Nichtsdestotrotz erfordern die höheren Bindungsenergien während der Delithierung funktioneller Gruppen im Allgemeinen höhere Spannungen als die Deinterkalation aus graphitischen Domänen, was in einem starken Spannungshystereseffekt resultiert. Die Erhöhung der spezifischen Kapazität durch reversibel-lithiierbare, funktionelle Gruppen geht demnach nicht direkt mit einer Erhöhung der Energiedichte in Vollzellen einher. Dennoch ist festzuhalten, dass die spezifische Kapazität der am meisten reduzierten rGO-Matrix über die gesamten 100 Zyklen hinweg die niedrigste aller untersuchten Materialien aufweist, was auf ein Zusammenspiel zweier Aspekte zurückgeführt werden kann. Erstens führt die weitere Entfernung von O-haltigen Gruppen aus rGO zu einem Verlust der kristallinen Fernordnung. Bei einer Reduktionstemperatur von 1000 °C reicht die thermische Energie jedoch noch nicht aus, um sämtliche Defekte in der graphitischen Struktur zu beseitigen. Zweitens tragen Faraday'sche Reaktionen aufgrund der geringen Funktionalisierung kaum mehr zur Gesamtkapazität bei. Unabhängig davon kann mit steigendem Reduktionsgrad ein linearer Rückgang der irreversiblen Kapazität in den ersten Zyklen beobachtet werden. Der Sauerstoffgehalt bei rGO_{RST} aus der Reaktivsprühtrocknung ist mit 14 at.-% noch vergleichbar hoch.

Auf Basis dieser Ergebnisse erfolgt eine verfahrenstechnische Skalierung der RST-Technologie auf Technikumsmaßstab, im Zuge dessen sowohl die Verweilzeit erhöht als auch das Temperaturprofil optimiert werden. Die thermische Nachbehandlung von rGO_{RST} aus der Laboranlage bei 700 °C in Argon/Wasserstoff hat die höchsten spezifischen Kapazitäten und vergleichbar geringe irreversible Kapazitäten zur Folge, sodass in der Pilotanlage durch Anpassung des Reaktormaterials Maximaltemperaturen von 700 °C und die Verwendung eines Wasserstoff-haltigen Trocknungsgases realisiert werden können.

Silizium-rGO Komposite für die Anode

Im zweiten Abschnitt dieser Arbeit werden Si-rGO Komposite über das entwickelte Reaktivsprühtrocknungsverfahren hergestellt und charakterisiert. Hierzu werden zusätzlich zum Graphitoxid-Edukt kommerziell-erhältliche Silizium-Nanopartikel dispergiert und in der RST-Anlage prozessiert. Um das Risiko einer unerwünschten Siliziumoxidation im Zuge des Syntheseverfahrens einschätzen zu können, wird das Verhalten der Siliziumpartikel bereits frühzeitig im Zuge der kinetischen Untersuchungen via Thermogravimetrie berücksichtigt. Die Wasserdampf-haltige Atmosphäre reduziert zwar die minimale Oxidationstemperatur. Sie liegt aber weiterhin oberhalb von 600 °C und die Kinetik der Reaktion ist in diesem Temperaturbereich relativ langsam. Eine zusätzliche Si-Oxidation während der Reaktivsprühtrocknung ist also vernachlässigbar, wie auch mittels Infrarotspektroskopie nachgewiesen werden kann. Die Kompositbildung kann unter anderem mit Röntgenbeugungsanalysen bewiesen werden.

Ferner führt die Zugabe von Siliziumpartikeln zu einer unerwarteten Reduktion der spezifischen Oberfläche der Komposite im Vergleich zu Si-freiem rGO. Untersuchungen mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie zeigen Änderungen der O1s-Elektronenkonfiguration in Abhängigkeit des Siliziumgehalts im Komposit. Die Siliziumpartikel nehmen also an der Reaktion teil und verändern die Funktionalisierung der rGO-Matrix, was sich auch während der (De-) Lithierungsreaktion bemerkbar macht. So sinkt mit zunehmendem Si-Anteil sowohl das Potential der initialen SEI-Bildung als auch der Anteil an irreversibler Kapazität während der ersten fünf Zyklen, was eine abnehmende rGO-Funktionalisierung bestätigt. Ferner

kann die Zyklenstabilität von Si/rGO Kompositen durch Reaktivsprühtrocknung im Vergleich zu einem einfachen Kugelmahlprozess deutlich erhöht werden. Nichtsdestotrotz nimmt die Kapazität bei Verwendung eines Ethylencarbonat-haltigen Elektrolyten im Laufe der Zyklierung sukzessive ab, sodass die Si-rGO Komposite nach etwa 60 Zyklen kaum höhere Kapazitäten aufweisen als Si-freies rGO. Außerdem nimmt mit steigendem Siliziumgehalt nicht nur der Massenanteil der Matrix ab, sondern auch der Innenwiderstand zu, was die Kapazitätsausnutzung der rGO-Matrix verringert.

Durch Variation des Leitfähigkeitsadditivanteils sowie des verwendeten Bindersystems kann gezeigt werden, dass die Zyklenstabilität nicht ausschließlich vom Aktivmaterial abhängig ist. Dabei geht aus den Versuchen hervor, dass die spezifischen Kapazitäten des Si-haltigen Aktivmaterials mit erhöhter Zugabe des Leitadditivs *Acetylen Carbon Black* länger auf höherem Niveau aufrechterhalten, eine „Delaminierung“ vom elektrisch leitfähigen Netzwerk also verringert werden kann. Ferner ist festzustellen, dass die optimale Binderzusammensetzung abhängig von der Siliziumpartikelgröße sowie der verwendeten Kohlenstoffmatrix ist. So ist der für Siliziumpartikel im μm -Bereich vorteilhafte, flexible Binderbestandteil Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) für die Si/rGO Komposite mit Nanopartikeln nicht (in hohen Anteilen) notwendig. Bei Bindermischungen aus Carboxymethylcellulose (CMC) und SBR überwiegt stattdessen der Vorteil der starken supramolekularen Wechselwirkungen der Carboxygruppen von CMC mit den Si-Oberflächen, wie durch die Variation von CMC/SBR-Verhältnissen gezeigt werden kann. Die Substitution des CMC/SBR-Binders mit (lithierter) Polyacrylsäure (LiPAA) führt durch weitere Erhöhung der Konzentration an Carboxygruppen folgerichtig zur höchsten Zyklenstabilität aller getesteten Bindersysteme.

Nichtsdestotrotz können auch durch Optimierung von Leitadditivanteil und Binder keine Zyklenstabilitäten erreicht werden, wie sie für die kommerzielle Nutzung gefordert werden. Dies weist deutlich darauf hin, dass der entscheidende Degradationsmechanismus der Si-haltigen Anodenmaterialien, insbesondere bei Verwendung von Nanopartikeln, das konstante Wachstum der *Solid Electrolyte Interphase* ist. Die Zusammensetzung und damit auch die Stabilität der *SEI* ist in erster Linie abhängig von dem verwendeten Elektrolyten. Aus einer Elektrolytlösemittelvariation geht der erhebliche Einfluss auf die Zyklenstabilität von Si/rGO Kompositen (aus dem Reaktivsprühtrocknungsverfahren) hervor. So kann gezeigt werden, dass die Verwendung eines Fluorethylencarbonat-haltigen Elektrolyten nach 100 Zyklen signifikant höhere Kapazitäten zur Folge hat als Mischungen von Ethylencarbonat mit Dimethylcarbonat oder Ethylmethylcarbonat. Allerdings nimmt die nutzbare Kapazität auch hier im Zuge der Zyklierung, wenn auch in deutlich geringerem Maße, stetig ab.

Daher wird untersucht, ob die *SEI*-Stabilität durch die Zugabe der Additive Lithiumnitrat (LiNO_3), Lithiumfluorid (LiF) und Phosphorpentoxid (P_2O_5) erhöht werden kann. Die Zugabe von P_2O_5 soll dabei die Bildung von Flusssäure (HF) verhindern beziehungsweise diese neutralisieren, um eine zunehmende Elektrolytzersetzung und damit Passivierung der Elektroden-Elektrolyt-Grenzflächen zu verhindern. Das P_2O_5 -Additiv führt allerdings zu keiner erkennbaren Verbesserung der *SEI*-Stabilität, sondern lediglich zur Erhöhung resistiver Überspannungen und damit zu einer Verringerung der nutzbaren Kapazität, wodurch gezeigt werden kann, dass die HF -Dissoziation keinen entscheidenden Faktor für die Zyklenstabilität der Si/rGO-Elektroden darstellt. Die Zugabe von LiF -Nanopartikeln führt zu Beginn der Zyklierung ebenfalls zu erhöhten Überspannungen, was sich während der galvanostatischen Zyklierung in geringeren spezifischen Kapazitäten äußert. Allerdings führt die LiF -Zugabe im Laufe der Zyklierung zu einer signifikant geringeren Degradation, sodass die Zelle mit LiF -Additiv nach 120 Zyklen die höchste Kapazität aller in dieser Arbeit charakterisierten Anodenmaterialien aufweist. Die Zugabe von LiNO_3 hingegen führt über die gesamte

Zyklisdauer im Vergleich zur Elektrode ohne Additiv zu einer erhöhten Kapazität, wodurch hier die höchste kumulierte Kapazität erreicht wird. Auf den geringen, aber stetigen Kapazitätsverlust nimmt die Zugabe von LiNO_3 allerdings keinen Einfluss.

Schwefel-rGO Komposite für die Kathode

Im dritten und abschließenden Teil dieser Arbeit wird die Eignung von rGO aus der Reaktivsprühtrocknung als Matrix in Schwefel-Kathoden untersucht. Hierzu werden die verschiedenen (r)GO-Matrices über ein einfaches Kugelmahlverfahren mit pulverförmigem Schwefel im Massenverhältnis von eins zu eins zu Kompositen verarbeitet. Aus einem Vergleich von rGO_{RST} ($\omega_{\text{O}} = 10,5$ Gew.-%) aus der RST-Anlage mit unbehandeltem GO ($\omega_{\text{O}} = 19,8$ Gew.-%) und bei 700 °C in Ar/H_2 nachbehandeltem $\text{rGO}_{700\text{Ar}/\text{H}_2}$ ($\omega_{\text{O}} = 3,4$ Gew.-%) geht hervor, dass für die Anwendung als Matrix in Kathoden für die LiS-Batterie ein Kompromiss aus (ausreichender) Elektronenleitfähigkeit und Funktionalisierung, die zu einer erhöhten Polysulfid-Adsorption und damit zur Zyklenstabilität führt, gefunden werden muss. So können zwar mit der rGO-Matrix mit geringstem Sauerstoffgehalt und damit höchsten Elektronenleitfähigkeit anfangs die höchsten spezifischen Kapazitäten erreicht werden. Im Laufe der ersten 20 Zyklen nimmt diese jedoch zügig und stetig ab, sodass die kumulierte Kapazität unterhalb derer der weniger leitfähigen rGO_{RST} -Matrix liegt. Mit Erhöhung der Funktionalisierung nimmt also die Zyklenstabilität signifikant zu, allerdings auch die elektrische Leitfähigkeit ab. Die Ergebnisse ergeben zudem, dass mit abnehmender Elektronenleitfähigkeit die Kapazität insbesondere während bei der ersten Delithierungsreaktion signifikant sinkt.

Um ein Optimum aus Funktionalisierung und elektrischer Leitfähigkeit ermitteln zu können, wird eine Temperaturvariation (190 , 210 und 250 °C) bei der thermischen GO-Reduktion durchgeführt. Wie erwartet, ist ein Anstieg der Elektronenleitfähigkeit von S-rGO Kompositen mit steigender Reduktionstemperatur zu beobachten. Aus Cyclovoltammetrie-Messungen geht hervor, dass für die rGO-Matrix, die bei der geringsten Temperatur (190 °C) reduziert wird, die höchste Reversibilität aufweist und damit die höchste Polysulfid-(Re-)Adsorption gemessen werden kann. Dabei können keinerlei Auswirkungen der geringen elektrischen Leitfähigkeit dieser Matrix detektiert werden. Einzig für die nicht-reduzierte GO-Matrix können signifikante (resistive) Überspannungen beobachtet werden, die die Nutzung des Aktivmaterials im festgelegten Spannungsfenster limitieren. Reduktionstemperaturen unter 200 °C reichen also bereits aus, um für eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit zu sorgen.

Neben der Reduktionstemperatur wird die Verfahrensreihenfolge der Kompositbildung variiert. Statt der S/rGO-Kompositbildung in der Kugelmühle nach der thermischen Reduktion von GO, wird S/GO nach der Kompositbildung bei 190 °C in Argon reduziert. Hierbei wird festgestellt, dass Schwefel an der thermischen Reduktion von GO teilnimmt, infolgedessen deutlich geringere Sauerstoffgehalte im Komposit gemessen werden als bei umgekehrter Verfahrensreihenfolge. Dabei kommt es trotzdem zur thermischen Exfolierung, was in einer erhöhten spezifischen Oberfläche sowie elektrischen Leitfähigkeit resultiert. Aus der galvanostatischen Zyklisierung geht hervor, dass die höhere Oberfläche einen signifikant höheren Einfluss auf die Polysulfid-Adsorption und damit auf Zyklenstabilität besitzt als die Sauerstofffunktionalisierung der rGO-Matrix, wodurch mit dieser Verfahrensreihenfolge die mit Abstand höchsten (kumulierten) Kapazitäten erreicht werden.

Ferner wird in dieser Arbeit gezeigt, dass die Zyklenstabilität mit einer Schwefel-freien rGO-Schutzschicht zwischen Kathode und Separator signifikant erhöht werden kann. Aus dem unterschiedlichen Verhalten in der galvanostatischen Zyklisierung vor bzw. während der Degradation von S/rGO-Kathodenmaterialien mit und

ohne Schutzschicht werden zwei Degradationsmechanismen postuliert. Bei der Kathode ohne Schutzschicht kann nach etwa 40 Zyklen eine zunehmend irreversible Lithiierung zu Li_2S beobachtet werden, was einer inhomogenen Abscheidung zugeordnet wird. In Folge der sehr geringen elektrischen Leitfähigkeit kann Li_2S ab einer kritischen Clustergröße nicht mehr (vollständig) delithiiert werden, was sich in einer zügigen Degradation äußert. Die Degradation der Kathode mit Schutzschicht verläuft hingegen auf andere Weise. Hier stammt der Kapazitätsverlust nicht aus der reduzierten Delithiierung, sondern aus einer Reduktion der spezifischen Kapazität von der Delithiierung hin zur Lithiierung. Dies weist deutlich daraufhin, dass die S-freie Schutzschicht nach etwa 95 Zyklen zunehmend gefüllt wird und erstmals Polysulfidspezies bis außerhalb des leitfähigen Netzwerks diffundieren können. Anders als die Degradation der Elektrode ohne Schutzschicht führt dies auch nicht zum totalen Zellversagen, sondern lediglich zu einer Abnahme an spezifischer Kapazität.

7. Einordnung in den aktuellen Stand der Forschung und Ausblick

Schließlich ist festzuhalten, dass durch die Ergebnisse dieser Arbeit ein neues Verfahren zur rapiden thermischen Reduktion von Graphitoxid zur Verfügung steht. Die ermittelte Reaktionskinetik ist in guter Übereinstimmung mit den Arbeiten von *Jung et al.* [23] sowie *McAllister et al.* [150], wobei erstmalig der Einfluss der Gaszusammensetzung, insbesondere bei Zugabe von Wasser, berücksichtigt wird. Ferner geht aus den Ergebnissen hervor, dass eine zweistündige Temperaturbehandlung bei 1000 °C in rGO mikroporöse Defektstrukturen hervorruft, womit ein Verlust an Fernordnung einhergeht. Dieser Effekt wurde von *Oschatz et al.* bisher nur für nanostrukturierte Kohlenstoffe auf Carbidbasis beschrieben [166]. Außerdem kann gezeigt werden, dass thermische Behandlungen in diesem Temperaturbereich zudem zu unerwünschten Partikelvergrößerungseffekten führen, in Folge derer sich rGO elektrochemisch wie typische *Soft Carbons* verhält, die von *Dahn et al.* aus anderen kohlenstoffhaltigen Rohstoffen hergestellt und um 1000 °C prozessiert werden [188,189]. Damit kann gezeigt werden, dass die aufwändigere Prozessroute über die partielle Oxidation von Graphit hier also keinen signifikanten Vorteil bringt. Es ist demnach eine möglichst schnelle Reduktion bei Temperaturen unterhalb von 1000 °C anzustreben, was mit Hilfe des entwickelten Reaktivsprühtrocknungsverfahrens zu realisieren ist. In weiteren Arbeiten muss mit Hilfe der entwickelten Technikumsanlage der Einfluss der Erhöhung der Verweilzeit sowie der Optimierung des Temperaturprofils quantifiziert werden. Im Zuge erweiterter Reaktormodellierungen können anschließend auch Wärmeübergangseffekte, wie von *Reinhold* für reaktive Trocknungsprozesse beschrieben [43], implementiert werden.

Ferner kann erstmalig gezeigt werden, dass die von *Lee und Moon* beschriebene Einbettung von Silizium-Nanopartikeln in eine rGO-Matrix über einen Sprühtrocknungsprozess mit nachfolgender Reduktion [48] auch mit Hilfe des entwickelten einstufigen Verfahrens realisiert werden kann. Dabei ist festgestellt worden, dass es zu einer Interaktion der Si-Partikel mit der GO-Matrix kommt, was in früheren Arbeiten bisher unberücksichtigt blieb [48,50–52]. Darüber hinaus geht aus der Arbeit hervor, dass die ideale Binderzusammensetzung zum einen in hohem Maße abhängig von der Si-Partikelgröße ist. Zum anderen zeigt ein Vergleich mit der Arbeit von *Fang et al.* [110], dass die verwendete Kohlenstoffmatrix ebenfalls einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss darauf besitzt, sodass der Nutzen des flexiblen Styrol-Butadien-Kautschuks für nm-Si geringer ist als für $\mu\text{m-Si}$ und für rGO niedriger ist als für Graphit. In guter Übereinstimmung mit *Gupta et al.* sowie *Hou et al.* kann der positive Effekt von Fluorethylen-haltigen Elektrolyten auf die *Solid Electrolyte Interphase* und damit auf Zyklusstabilität der Si/rGO Aktivmaterialien bestätigt werden [93,94]. Anders als von *Ryneron et al.* postuliert [92], erhöht die zusätzliche Zugabe von Lithiumnitrat aber nicht die Stabilität der SEI, sondern lediglich die Ionenleitfähigkeit der Passivierungsschicht und damit die nutzbare Kapazität. Auch gibt es keine Hinweise darauf, dass die von *Strmcnik et al.* und *Zhang et al.* beschriebene Problematik der HF-Dissoziationsreaktion als Folge von Wasserverunreinigungen im Elektrolyten und der damit verbundenen Elektrolytzersetzung [97,98] ein kritischer Faktor für die Zyklusstabilität der in dieser Arbeit untersuchten Materialien ist. Die Zugabe des „HF getters“ Phosphorpentoxid führt zu keiner Erhöhung der Stabilität, sondern lediglich zur Erhöhung des internen Widerstands. Gründe hierfür liegen vermutlich auch an den sehr geringen Wassergehalten in der *Glovebox*-Atmosphäre während der Zellaufbauzeit. Ferner attestieren mehrere Vorarbeiten Lithiumfluorid einen positiven Effekt als Bestandteil der SEI für Siliziumanoden [93,94,96]. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass die Zyklusstabilität der Si/rGO Komposite auch durch einfache Zugabe von LiF-Nanopartikeln merklich erhöht werden kann. In weiteren Arbeiten muss aber die gezielte und dosierte Verteilung von Lithiumfluorid

auf den elektrochemisch aktiven Oberflächen, etwa über lösliche Präkursoren, optimiert werden, um die signifikanten initialen Spannungsverluste zu minimieren. Durch die bereits erreichten Zyklenstabilitäten kann der Siliziumgehalt der Komposite nun sukzessive auf etwa 40 Gew.-% erhöht werden.

Abschließend kann im Zuge der vorliegenden Arbeit die grundsätzliche Eignung der rGO-Materialien aus der Reaktivsprühtrocknung als Matrix für die Kathode der Lithium-Schwefel-Batterie gezeigt werden. Unter anderem aus der Arbeit von *Ji et al.* ist bekannt, dass die funktionellen Gruppen von Graphitoxid mit den Schwefelspezies interagieren und diese somit immobilisieren können [127]. Aus den Ergebnissen dieser Arbeit kann geschlossen werden, dass eine partielle Reduktion von GO durch den Übergang von der sp^3 - zur sp^2 -hybridisierten Bindungsstruktur vorteilhaft für erreichbare Kapazität und Zyklenstabilität sind. Konsistent mit den Ergebnissen von *Ji et al.* ist dabei aber eine maximale Funktionalisierung anzustreben. Des Weiteren ist aus verschiedenen Vorarbeiten [125,127] bekannt, dass eine hohe spezifische Oberfläche von Graphenartigen Matrixmaterialien die PS-Adsorption zusätzlich erleichtert. Aus dieser Arbeit geht hervor, dass der Einfluss der Oberfläche signifikant größer ist als der der reinen Funktionalisierung. Ferner wird gezeigt, dass die Anwesenheit von Schwefel die thermische Reduktionsreaktion von GO beeinflusst. Im Zuge weiterer Arbeiten sollte die S/rGO Kompositbildung durch (reine) Reaktivsprühtrocknung und ohne Kugelmahlprozess realisiert und untersucht werden. Es ist zu erwarten, dass so deutlich höhere spezifische Oberflächen erreicht werden können, was sich positiv auf die Eignung als Kathodenmaterial auswirkt. Zur homogenen Verteilung des Schwefels in der Matrix sind lösliche Präkursoren zu bevorzugen. Im Zuge dessen muss die Rolle der Schwefelkomponente während der Reduktionsreaktion von Graphitoxid genauer betrachtet werden.

8. Literatur

- [1] Arias, P.A., N. Bellouin, E. Coppola, et al. (2021). Technical Summary. Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 33–144.
- [2] European Parliament, Council of the European Union (2021). European Climate Law. Regulation (EU) 2021/1119 of the European Parliament and of the Council of 30 June 2021 establishing the framework for achieving climate neutrality and amending Regulations. Official Journal of the European Union.
- [3] Verband der Automobilindustrie (2021). E-Mobilität erfolgreich machen. Der 15 Punkte-Plan des VDA. <https://www.vda.de/de/themen/elektromobilitaet/15-punkte-plan> (letzter Zugriff am 25.7.2023).
- [4] Marinaro, M., Bresser, D., Beyer, E., Faguy, P., Hosoi, K., Li, H., Sakovica, J., Amine, K., Wohlfahrt-Mehrens, M., Passerini, S. (2020). Bringing forward the development of battery cells for automotive applications: Perspective of R&D activities in China, Japan, the EU and the USA. *Journal of Power Sources* **459**, 228073.
- [5] Maisel, F., Neef, C., Marscheider-Weidemann, F., Nissen, N. F. (2023). A forecast on future raw material demand and recycling potential of lithium-ion batteries in electric vehicles. *Resources, Conservation and Recycling* **192**, 106920.
- [6] Seck, G. S., Hache, E., Barnet, C. (2022). Potential bottleneck in the energy transition: The case of cobalt in an accelerating electro-mobility world. *Resources Policy* **75**, 102516.
- [7] Xu, C., Dai, Q., Gaines, L., Hu, M., Tukker, A., Steubing, B. (2020). Future material demand for automotive lithium-based batteries. *Commun Mater* **1/1**, 1–10.
- [8] Gascho, G. J. (2001). Chapter 12 Silicon sources for agriculture. In: *Studies in Plant Science : Silicon in Agriculture*. Datnoff, L. E., Snyder, G. H., Korndörfer, G. H. (Hrsg.). Elsevier, 197–207.
- [9] Spears, B. M., Brownlie, W. J., Cordell, D., Hermann, L., Mogollón, J. M. (2022). Concerns about global phosphorus demand for lithium-iron-phosphate batteries in the light electric vehicle sector. *Commun Mater* **3/1**, 1–2.
- [10] Wedepohl, K. H. (1984). Sulfur in the Earth's Crust, its Origin and Natural Cycle. In: *Studies in Inorganic Chemistry : Sulfur*. Müller, A., Krebs, B. (Hrsg.). Elsevier, 39–54.
- [11] Su, Y.-S., Fu, Y., Cochell, T., Manthiram, A. (2013). A strategic approach to recharging lithium-sulphur batteries for long cycle life. *Nat Commun* **4/1**, 2985.
- [12] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science (New York, N.Y.)* **306/5696**, 666–669.
- [13] Balasubramanian, K., Burghard, M. (2011). Chemie des Graphens. *Chemie in unserer Zeit* **45/4**, 240–249.
- [14] Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., Geim, A. K. (2009). The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* **81/1**, 109–162.
- [15] Duplock, E. J., Scheffler, M., Lindan, P. J. D. (2004). Hallmark of perfect graphene. *Phys. Rev. Lett.* **92/22**, 225502.
- [16] Papageorgiou, D. G., Kinloch, I. A., Young, R. J. (2017). Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Materials Science* **90**, 75–127.
- [17] Jo, G., Choe, M., Lee, S., Park, W., Kahng, Y. H., Lee, T. (2012). The application of graphene as electrodes in electrical and optical devices. *Nanotechnology* **23/11**, 112001.
- [18] Kumar, N., Salehiyan, R., Chauke, V., Joseph Botlhoko, O., Setshedi, K., Scriba, M., Masukume, M., Sinha Ray, S. (2021). Top-down synthesis of graphene: A comprehensive review. *FlatChem* **27**, 100224.

- [19] Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, S. K., Colombo, L., Ruoff, R. S. (2009). Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science (New York, N.Y.)* **324**/5932, 1312–1314.
- [20] Agarwal, V., Zetterlund, P. B. (2021). Strategies for reduction of graphene oxide – A comprehensive review. *Chemical Engineering Journal* **405**, 127018.
- [21] Dimiev, A. M., Eigler, S. (Hrsg.) (2017). *Graphene oxide. Fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, Inc, Chichester, West Sussex.
- [22] Cai, W., Piner, R. D., Stadermann, F. J., Park, S., Shaibat, M. A., Ishii, Y., Yang, D., Velamakanni, A., An, S. J., Stoller, M., An, J., Chen, D., Ruoff, R. S. (2008). Synthesis and solid-state NMR structural characterization of ¹³C-labeled graphite oxide. *Science (New York, N.Y.)* **321**/5897, 1815–1817.
- [23] Jung, I., Field, D. A., Clark, N. J., Zhu, Y., Yang, D., Piner, R. D., Stankovich, S., Dikin, D. A., Geisler, H., Ventrice, C. A., Ruoff, R. S. (2009). Reduction Kinetics of Graphene Oxide Determined by Electrical Transport Measurements and Temperature Programmed Desorption. *J. Phys. Chem. C* **113**/43, 18480–18486.
- [24] Hummers, W. S., Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **80**/6, 1339.
- [25] Kanchi, S., Thakur, S. (2021). Recent Trends in Graphene Oxide-Enabled Nanocomposites for Sensing Applications. In: *Handbook of Polymer and Ceramic Nanotechnology*. Thomas, S., Hussain, C. M. (Hrsg.). Springer, Cham, 241–279.
- [26] Eklund, P. C., Olk, C. H., Holler, F. J., Spolar, J. G., Arakawa, E. T. (1986). Raman scattering study of the staging kinetics in the c-face skin of pyrolytic graphite-H 2 SO 4. *J. Mater. Res.* **1**/2, 361–367.
- [27] Dimiev, A. M., Bachilo, S. M., Saito, R., Tour, J. M. (2012). Reversible formation of ammonium persulfate/sulfuric acid graphite intercalation compounds and their peculiar Raman spectra. *ACS Nano* **6**/9, 7842–7849.
- [28] Dimiev, A. M., Tour, J. M. (2014). Mechanism of graphene oxide formation. *ACS Nano* **8**/3, 3060–3068.
- [29] Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S. T., Ruoff, R. S. (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* **45**/7, 1558–1565.
- [30] Ren, P.-G., Yan, D.-X., Ji, X., Chen, T., Li, Z.-M. (2011). Temperature dependence of graphene oxide reduced by hydrazine hydrate. *Nanotechnology* **22**/5, 55705.
- [31] Guex, L. G., Sacchi, B., Peuvot, K. F., Andersson, R. L., Pourrahimi, A. M., Ström, V., Farris, S., Olsson, R. T. (2017). Experimental review: chemical reduction of graphene oxide (GO) to reduced graphene oxide (rGO) by aqueous chemistry. *Nanoscale* **9**/27, 9562–9571.
- [32] Zhang, J., Yang, H., Shen, G., Cheng, P., Zhang, J., Guo, S. (2010). Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid. *Chem. Commun.* **46**/7, 1112–1114.
- [33] Salas, E. C., Sun, Z., Lüttge, A., Tour, J. M. (2010). Reduction of graphene oxide via bacterial respiration. *ACS Nano* **4**/8, 4852–4856.
- [34] Wang, G., Qian, F., Saltikov, C. W., Jiao, Y., Li, Y. (2011). Microbial reduction of graphene oxide by *Shewanella*. *Nano Res.* **4**/6, 563–570.
- [35] Alotaibi, F., Tung, T. T., Nine, M. J., Kabiri, S., Moussa, M., Tran, D. N., Losic, D. (2018). Scanning atmospheric plasma for ultrafast reduction of graphene oxide and fabrication of highly conductive graphene films and patterns. *Carbon*.
- [36] Trusovas, R., Ratautas, K., Račiukaitis, G., Barkauskas, J., Stankevičienė, I., Niaura, G., Mažeikienė, R. (2013). Reduction of graphite oxide to graphene with laser irradiation. *Carbon* **52**, 574–582.

- [37] Xue, B., Zou, Y., Yang, Y. (2017). A UV-light induced photochemical method for graphene oxide reduction. *J Mater Sci* **52/21**, 12742–12750.
- [38] Yin, R., Shen, P., Lu, Z. (2019). A green approach for the reduction of graphene oxide by the ultraviolet/sulfite process. *Journal of Colloid and Interface Science* **550**, 110–116.
- [39] Sengupta, I., Chakraborty, S., Talukdar, M., Pal, S. K., Chakraborty, S. (2018). Thermal reduction of graphene oxide: How temperature influences purity. *J. Mater. Res.* **33/23**, 4113–4122.
- [40] Hun, S. (2011). Thermal Reduction of Graphene Oxide. In: *Epitaxial Graphene on SiC(0001): More Than Just Honeycombs*. Li, L. (Hrsg.). INTECH Open Access Publisher.
- [41] Ganguly, A., Sharma, S., Papakonstantinou, P., Hamilton, J. (2011). Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution In Situ X-ray-Based Spectroscopies. *J. Phys. Chem. C* **115/34**, 17009–17019.
- [42] Säckel, W., Nieken, U. (2014). Modellierung reaktiver Sprühtrocknungsprozesse am Beispiel der Sprühpolymerisation. *Chemie Ingenieur Technik* **86/4**, 438–448.
- [43] Reinhold, M. (2001). Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Sprühtrocknung mit überlagerter chemischer Reaktion. Zugl.: Clausthal, Techn. Univ., Diss., 2000. Shaker, Aachen.
- [44] Jung, D. S., Ko, Y. N., Kang, Y. C., Park, S. B. (2014). Recent progress in electrode materials produced by spray pyrolysis for next-generation lithium ion batteries. *Advanced Powder Technology* **25/1**, 18–31.
- [45] Krüger, M. (2004). Sprühpolymerisation. Aufbau und Untersuchung von Modellverfahren zur kontinuierlichen Gleichstrom-Sprühpolymerisation. Zugl.: Hamburg, Univ., FB Chemie, Diss., 2003, 1. Aufl. Wissenschaft und Technik, Hamburg.
- [46] Yang, Z., Guo, J., Xu, S., Yu, Y., Abruña, H. D., Archer, L. A. (2013). Interdispersed silicon–carbon nanocomposites and their application as anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications* **28**, 40–43.
- [47] Jung, D. S., Hwang, T. H., Park, S. B., Choi, J. W. (2013). Spray drying method for large-scale and high-performance silicon negative electrodes in Li-ion batteries. *Nano Letters* **13/5**, 2092–2097.
- [48] Lee, J., Moon, J. H. (2017). Spherical graphene and Si nanoparticle composite particles for high-performance lithium batteries. *Korean J. Chem. Eng.* **34/12**, 3195–3199.
- [49] Li, M., Hou, X., Sha, Y., Wang, J., Hu, S., Liu, X., Shao, Z. (2014). Facile spray-drying/pyrolysis synthesis of core–shell structure graphite/silicon-porous carbon composite as a superior anode for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **248**, 721–728.
- [50] Park, S.-H., Kim, H.-K., Yoon, S.-B., Lee, C.-W., Ahn, D., Lee, S.-I., Roh, K. C., Kim, K.-B. (2015). Spray-Assisted Deep-Frying Process for the In Situ Spherical Assembly of Graphene for Energy-Storage Devices. *Chem. Mater.* **27/2**, 457–465.
- [51] Zhou, X., Yin, Y.-X., Wan, L.-J., Guo, Y.-G. (2012). Facile synthesis of silicon nanoparticles inserted into graphene sheets as improved anode materials for lithium-ion batteries. *Chem. Commun.* **48/16**, 2198–2200.
- [52] Chabot, V., Feng, K., Park, H. W., Hassan, F. M., Elsayed, A. R., Yu, A., Xiao, X., Chen, Z. (2014). Graphene wrapped silicon nanocomposites for enhanced electrochemical performance in lithium ion batteries. *Electrochimica Acta* **130**, 127–134.
- [53] Alessandro Volta (1800). XVII. On the electricity excited by the mere contact of conducting substances of different kinds. In a letter from Mr. Alexander Volta to Sir Joseph Banks. *Phil. Trans. R. Soc.* **90**, 403–431.

- [54] S. Passerini, D. Bresser, A. Moretti, A. Varzi (Hrsg.) (2020). Batteries. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- [55] Jossen, A., Weydanz, W. (2021). Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen, 2. Aufl. MatrixMedia, Göttingen.
- [56] Michael Faraday (1834). VI. Experimental researches in electricity.-Seventh Series. Phil. Trans. R. Soc. **124**, 77–122.
- [57] Isakin, O. (2018). ZnO-Graphit-Komposite als Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien. Dissertation. Universität Bayreuth, Bayreuth.
- [58] Ramsay, W. (1889). Die Molekulargewichte der Metalle. Zeitschrift für Physikalische Chemie **3U/1**, 359–361.
- [59] Chakravorty, C. R. (1994). Development of ultra light magnesium-lithium alloys. Bull. Mater. Sci. **17/6**, 733–745.
- [60] Wang, Q., Liu, B., Shen, Y., Wu, J., Zhao, Z., Zhong, C., Hu, W. (2021). Confronting the Challenges in Lithium Anodes for Lithium Metal Batteries. Advanced science (Weinheim, Baden-Württemberg, Germany) **8/17**, e2101111.
- [61] Park, J.-K. (Hrsg.) (2012). Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries. Wiley, Weinheim.
- [62] Breitung, B. (2014). Herstellung und Charakterisierung neuartiger Kathodenmaterialien auf der Basis von nanostrukturiertem FeF₂/C Komposit, 1. Aufl. Cuvillier Verlag, Göttingen.
- [63] Foroozan, T., Sharifi-Asl, S., Shahbazian-Yassar, R. (2020). Mechanistic understanding of Li dendrites growth by in- situ/operando imaging techniques. Journal of Power Sources **461**, 228135.
- [64] Zhang, X., Wang, A., Liu, X., Luo, J. (2019). Dendrites in Lithium Metal Anodes: Suppression, Regulation, and Elimination. Accounts of chemical research **52/11**, 3223–3232.
- [65] Salvatierra, R. V., López-Silva, G. A., Jalilov, A. S., Yoon, J., Wu, G., Tsai, A.-L., Tour, J. M. (2018). Suppressing Li Metal Dendrites Through a Solid Li-Ion Backup Layer. Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.) **30/50**, e1803869.
- [66] Shi, K., Dutta, A., Hao, Y., Zhu, M., He, L., Pan, Y., Xin, X., Huang, L.-F., Yao, X., Wu, J. (2022). Electrochemical Polishing: An Effective Strategy for Eliminating Li Dendrites. Adv Funct Materials **32/33**, 2203652.
- [67] Birke, P., Schiemann, M. (2013). Akkumulatoren. Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft elektrochemischer Energiespeicher. Herbert Utz Verlag, München.
- [68] Banks, C. E., Compton, R. G. (2006). New electrodes for old: from carbon nanotubes to edge plane pyrolytic graphite. The Analyst **131/1**, 15–21.
- [69] Loeffler, B. N., Bresser, D., Passerini, S., Copley, M. (2015). Secondary Lithium-Ion Battery Anodes: From First Commercial Batteries to Recent Research Activities. Johnson Matthey Technol Rev **59/1**, 34–44.
- [70] Wakihara, M., Yamamoto, O. (Hrsg.) (2010). Lithium ion batteries. Fundamentals and performance, 1. Aufl. Kodansha, Tokyo, Weinheim, New York.
- [71] Pendashteh, A., Orayech, B., Suhard, H., Jauregui, M., Ajuria, J., Silván, B., Clarke, S., Bonilla, F., Saurel, D. (2022). Boosting the performance of soft carbon negative electrode for high power Na-ion batteries and Li-ion capacitors through a rational strategy of structural and morphological manipulation. Energy Storage Materials **46**, 417–430.
- [72] Obrovac, M. N., Christensen, L. (2004). Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction. Electrochem. Solid-State Lett. **7/5**, A93.

- [73] Choi, J. W., Aurbach, D. (2016). Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities. *Nat Rev Mater* **1**/4, 1–16.
- [74] Liu, X. H., Zhong, L., Huang, S., Mao, S. X., Zhu, T., Huang, J. Y. (2012). Size-dependent fracture of silicon nanoparticles during lithiation. *ACS Nano* **6**/2, 1522–1531.
- [75] Yoon, T., Nguyen, C. C., Seo, D. M., Lucht, B. L. (2015). Capacity Fading Mechanisms of Silicon Nanoparticle Negative Electrodes for Lithium Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **162**/12, A2325-A2330.
- [76] Graf, M., Berg, C., Bernhard, R., Haufe, S., Pfeiffer, J., Gasteiger, H. A. (2022). Effect and Progress of the Amorphization Process for Microscale Silicon Particles under Partial Lithiation as Active Material in Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **169**/2, 20536.
- [77] Ogata, K., Salager, E., Kerr, C. J., Fraser, A. E., Ducati, C., Morris, A. J., Hofmann, S., Grey, C. P. (2014). Revealing lithium-silicide phase transformations in nano-structured silicon-based lithium ion batteries via in situ NMR spectroscopy. *Nat Commun* **5**/1, 3217.
- [78] Key, B., Bhattacharyya, R., Morcrette, M., Seznéc, V., Tarascon, J.-M., Grey, C. P. (2009). Real-time NMR investigations of structural changes in silicon electrodes for lithium-ion batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **131**/26, 9239–9249.
- [79] Jeschull, F., Surace, Y., Zürcher, S., Spahr, M. E., Novák, P., Trabesinger, S. (2019). Electrochemistry and morphology of graphite negative electrodes containing silicon as capacity-enhancing electrode additive. *Electrochimica Acta* **320**, 134602.
- [80] Zhang, Y., Wu, B., Mu, G., Ma, C., Mu, D., Wu, F. (2022). Recent progress and perspectives on silicon anode: Synthesis and prelithiation for LIBs energy storage. *Journal of Energy Chemistry* **64**, 615–650.
- [81] Huang, Y., Peng, J., Luo, J., Li, W., Wu, Z., Shi, M., Li, X., Li, N., Chang, B., Wang, X. (2020). Spherical Gr/Si/GO/C Composite as High-Performance Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Energy Fuels* **34**/6, 7639–7647.
- [82] Ding, M. S., Xu, K., Zhang, S., Jow, T. R. (2001). Liquid/Solid Phase Diagrams of Binary Carbonates for Lithium Batteries Part II. *J. Electrochem. Soc.* **148**/4, A299.
- [83] Heiskanen, S. K., Kim, J., Lucht, B. L. (2019). Generation and Evolution of the Solid Electrolyte Interphase of Lithium-Ion Batteries. *Joule* **3**/10, 2322–2333.
- [84] Kim, J., Chae, O. B., Lucht, B. L. (2021). Perspective—Structure and Stability of the Solid Electrolyte Interphase on Silicon Anodes of Lithium-ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **168**/3, 30521.
- [85] Nie, M., Chalasani, D., Abraham, D. P., Chen, Y., Bose, A., Lucht, B. L. (2013). Lithium Ion Battery Graphite Solid Electrolyte Interphase Revealed by Microscopy and Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **117**/3, 1257–1267.
- [86] Nie, M., Abraham, D. P., Chen, Y., Bose, A., Lucht, B. L. (2013). Silicon Solid Electrolyte Interphase (SEI) of Lithium Ion Battery Characterized by Microscopy and Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **117**/26, 13403–13412.
- [87] Young, B. T., Heskett, D. R., Nguyen, C. C., Nie, M., Woicik, J. C., Lucht, B. L. (2015). Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES) Investigation of the Silicon Solid Electrolyte Interphase (SEI) in Lithium-Ion Batteries. *ACS applied materials & interfaces* **7**/36, 20004–20011.
- [88] Lee, J. G., Kim, J., Lee, J. B., Park, H., Kim, H.-S., Ryu, J. H., Jung, D. S., Kim, E. K., Oh, S. M. (2017). Mechanical Damage of Surface Films and Failure of Nano-Sized Silicon Electrodes in Lithium Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **164**/1, A6103-A6109.
- [89] Parimalam, B. S., MacIntosh, A. D., Kadam, R., Lucht, B. L. (2017). Decomposition Reactions of Anode Solid Electrolyte Interphase (SEI) Components with LiPF₆. *J. Phys. Chem. C* **121**/41, 22733–22738.

- [90] Yoon, T., Milien, M. S., Parimalam, B. S., Lucht, B. L. (2017). Thermal Decomposition of the Solid Electrolyte Interphase (SEI) on Silicon Electrodes for Lithium Ion Batteries. *Chem. Mater.* **29/7**, 3237–3245.
- [91] Hsu, P.-C., Lin, Y.-C., Wu, W.-H., Pao, C.-W., Chen, C.-H. (2022). Atomistic Investigation of Solid Electrolyte Interphase: nanostructure, Chemical Composition and Mechanical Properties. *J. Electrochem. Soc.* **169/12**, 120520.
- [92] Ryneerson, L., Jayawardana, C., Yeddala, M., Lucht, B. L. (2023). Improved Performance of Silicon-Containing Anodes with Organic Solvent-Solubilized Lithium Nitrate. *J. Electrochem. Soc.* **170/6**, 60525.
- [93] Gupta, A., Yang, Z., Trask, S., Bloom, I., Johnson, C. (2023). The Electrochemical Stabilization of Silicon Anodes via a Locally Concentrated LiNO₃ Complex. *J. Electrochem. Soc.* **170/1**, 10504.
- [94] Hou, T., Yang, G., Rajput, N. N., Self, J., Park, S.-W., Nanda, J., Persson, K. A. (2019). The influence of FEC on the solvation structure and reduction reaction of LiPF₆/EC electrolytes and its implication for solid electrolyte interphase formation. *Nano Energy* **64**, 103881.
- [95] Li, X., Zhao, R., Fu, Y., Manthiram, A. (2021). Nitrate additives for lithium batteries: Mechanisms, applications, and prospects. *eScience* **1/2**, 108–123.
- [96] Brown, Z. L., Jurng, S., Nguyen, C. C., Lucht, B. L. (2018). Effect of Fluoroethylene Carbonate Electrolytes on the Nanostructure of the Solid Electrolyte Interphase and Performance of Lithium Metal Anodes. *ACS Appl. Energy Mater.* **1/7**, 3057–3062.
- [97] Zhang, J., Shi, J., Gordon, L. W., Shojarazavi, N., Wen, X., Zhao, Y., Chen, J., Su, C.-C., Messinger, R. J., Guo, J. (2022). Performance Leap of Lithium Metal Batteries in LiPF₆ Carbonate Electrolyte by a Phosphorus Pentoxide Acid Scavenger. *ACS applied materials & interfaces* **14/32**, 36679–36687.
- [98] Strmcnik, D., Castelli, I. E., Connell, J. G., Haering, D., Zorko, M., Martins, P., Lopes, P. P., Genorio, B., Østergaard, T., Gasteiger, H. A., Maglia, F., Antonopoulos, B. K., Stamenkovic, V. R., Rossmeisl, J., Markovic, N. M. (2018). Electrocatalytic transformation of HF impurity to H₂ and LiF in lithium-ion batteries. *Nat Catal* **1/4**, 255–262.
- [99] Han, J.-G., Jeong, M.-Y., Kim, K., Park, C., Sung, C. H., Bak, D. W., Kim, K. H., Jeong, K.-M., Choi, N.-S. (2020). An electrolyte additive capable of scavenging HF and PF₅ enables fast charging of lithium-ion batteries in LiPF₆-based electrolytes. *Journal of Power Sources* **446**, 227366.
- [100] Kwon, T.-W., Choi, J. W., Coskun, A. (2018). The emerging era of supramolecular polymeric binders in silicon anodes. *Chemical Society Reviews* **47/6**, 2145–2164.
- [101] Choi, S., Kwon, T.-W., Coskun, A., Choi, J. W. (2017). Highly elastic binders integrating polyrotaxanes for silicon microparticle anodes in lithium ion batteries. *Science* **357/6348**, 279–283.
- [102] Wang, C., Wu, H., Chen, Z., McDowell, M. T., Cui, Y., Bao, Z. (2013). Self-healing chemistry enables the stable operation of silicon microparticle anodes for high-energy lithium-ion batteries. *Nature chemistry* **5/12**, 1042–1048.
- [103] Kwon, T.-W., Jeong, Y. K., Lee, I., Kim, T.-S., Choi, J. W., Coskun, A. (2014). Systematic molecular-level design of binders incorporating Meldrum's acid for silicon anodes in lithium rechargeable batteries. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **26/47**, 7979–7985.
- [104] Hwang, C., Joo, S., Kang, N.-R., Lee, U., Kim, T.-H., Jeon, Y., Kim, J., Kim, Y.-J., Kim, J.-Y., Kwak, S.-K., Song, H.-K. (2015). Breathing silicon anodes for durable high-power operations. *Scientific reports* **5**, 14433.

- [105] Lee, J.-H., Lee, S., Paik, U., Choi, Y.-M. (2005). Aqueous processing of natural graphite particulates for lithium-ion battery anodes and their electrochemical performance. *Journal of Power Sources* **147**/1-2, 249–255.
- [106] Lee, J.-H., Paik, U., Hackley, V. A., Choi, Y.-M. (2005). Effect of Carboxymethyl Cellulose on Aqueous Processing of Natural Graphite Negative Electrodes and their Electrochemical Performance for Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **152**/9, A1763.
- [107] Li, J., Lewis, R. B., Dahn, J. R. (2007). Sodium Carboxymethyl Cellulose: A Potential Binder for Si Negative Electrodes for Li-Ion Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **10**/2, A17.
- [108] Wang, R., Feng, L., Yang, W., Zhang, Y., Zhang, Y., Bai, W., Liu, B., Zhang, W., Chuan, Y., Zheng, Z., Guan, H. (2017). Effect of Different Binders on the Electrochemical Performance of Metal Oxide Anode for Lithium-Ion Batteries. *Nanoscale Res Lett* **12**/1, 575.
- [109] Fitz, O., Ingenhoven, S., Bischoff, C., Gentischer, H., Birke, K. P., Saracsan, D., Biro, D. (2021). Comparison of Aqueous- and Non-Aqueous-Based Binder Polymers and the Mixing Ratios for Zn//MnO₂ Batteries with Mildly Acidic Aqueous Electrolytes. *Batteries* **7**/2, 40.
- [110] Fang, C., Xiao, H., Zheng, T., Bai, H., Liu, G. (2021). Organic Solvent Free Process to Fabricate High Performance Silicon/Graphite Composite Anode. *J. Compos. Sci.* **5**/7, 188.
- [111] Zhao, Y.-M., Yue, F.-S., Li, S.-C., Zhang, Y., Tian, Z.-R., Xu, Q., Xin, S., Guo, Y.-G. (2021). Advances of polymer binders for silicon-based anodes in high energy density lithium-ion batteries. *InfoMat* **3**/5, 460–501.
- [112] Hochgatterer, N. S., Schweiger, M. R., Koller, S., Raimann, P. R., Wöhrle, T., Wurm, C., Winter, M. (2008). Silicon/Graphite Composite Electrodes for High-Capacity Anodes: Influence of Binder Chemistry on Cycling Stability. *Electrochem. Solid-State Lett.* **11**/5, A76.
- [113] Ding, N., Xu, J., Yao, Y., Wegner, G., Lieberwirth, I., Chen, C. (2009). Improvement of cyclability of Si as anode for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **192**/2, 644–651.
- [114] Chen, H., Ling, M., Hencz, L., Ling, H. Y., Li, G., Lin, Z., Liu, G., Zhang, S. (2018). Exploring Chemical, Mechanical, and Electrical Functionalities of Binders for Advanced Energy-Storage Devices. *Chemical reviews* **118**/18, 8936–8982.
- [115] Buqa, H., Holzapfel, M., Krumeich, F., Veit, C., Novák, P. (2006). Study of styrene butadiene rubber and sodium methyl cellulose as binder for negative electrodes in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **161**/1, 617–622.
- [116] Liu, W.-R., Yang, M.-H., Wu, H.-C., Chiao, S. M., Wu, N.-L. (2005). Enhanced Cycle Life of Si Anode for Li-Ion Batteries by Using Modified Elastomeric Binder. *Electrochem. Solid-State Lett.* **8**/2, A100.
- [117] Magasinski, A., Zdyrko, B., Kovalenko, I., Hertzberg, B., Burtovyy, R., Huebner, C. F., Fuller, T. F., Luzinov, I., Yushin, G. (2010). Toward efficient binders for Li-ion battery Si-based anodes: polyacrylic acid. *ACS applied materials & interfaces* **2**/11, 3004–3010.
- [118] Nazar, L. F., Cuisinier, M., Pang, Q. (2014). Lithium-sulfur batteries. *MRS Bull.* **39**/5, 436–442.
- [119] Fan, X.-Z., Liu, M., Zhang, R., Zhang, Y., Wang, S., Nan, H., Han, Y., Kong, L. (2022). An odyssey of lithium metal anode in liquid lithium–sulfur batteries. *Chinese Chemical Letters* **33**/10, 4421–4427.
- [120] Amine, K., Kanno, R., Tzeng, Y. (2014). Rechargeable lithium batteries and beyond: Progress, challenges, and future directions. *MRS Bull.* **39**/5, 395–401.
- [121] Li, T., Bai, X., Gulzar, U., Bai, Y.-J., Capiglia, C., Deng, W., Zhou, X., Liu, Z., Feng, Z., Proietti Zaccaria, R. (2019). A Comprehensive Understanding of Lithium–Sulfur Battery Technology. *Adv Funct Materials* **29**/32, 1901730.

- [122] Elazari, R., Salitra, G., Gershinshy, G., Garsuch, A., Panchenko, A., Aurbach, D. (2012). Rechargeable lithiated silicon–sulfur (SLS) battery prototypes. *Electrochemistry Communications* **14/1**, 21–24.
- [123] Angulakshmi, N., Stephan, A. M. (2015). Efficient Electrolytes for Lithium–Sulfur Batteries. *Front. Energy Res.* **3**, 110133.
- [124] Aurbach, D., Pollak, E., Elazari, R., Salitra, G., Kelley, C. S., Affinito, J. (2009). On the Surface Chemical Aspects of Very High Energy Density, Rechargeable Li–Sulfur Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **156/8**, A694.
- [125] Zhang, Y., Gao, Z., Song, N., He, J., Li, X. (2018). Graphene and its derivatives in lithium–sulfur batteries. *Materials Today Energy* **9**, 319–335.
- [126] Wasalathilake, K. C., Roknuzzaman, M., Ostrikov, K. K., Ayoko, G. A., Yan, C. (2018). Interaction between functionalized graphene and sulfur compounds in a lithium-sulfur battery - a density functional theory investigation. *RSC Adv.* **8/5**, 2271–2279.
- [127] Ji, L., Rao, M., Zheng, H., Zhang, L., Li, Y., Duan, W., Guo, J., Cairns, E. J., Zhang, Y. (2011). Graphene oxide as a sulfur immobilizer in high performance lithium/sulfur cells. *J. Am. Chem. Soc.* **133/46**, 18522–18525.
- [128] Lu, S., Cheng, Y., Wu, X., Liu, J. (2013). Significantly improved long-cycle stability in high-rate Li-S batteries enabled by coaxial graphene wrapping over sulfur-coated carbon nanofibers. *Nano Letters* **13/6**, 2485–2489.
- [129] Zhang, L., Ji, L., Glans, P.-A., Zhang, Y., Zhu, J., Guo, J. (2012). Electronic structure and chemical bonding of a graphene oxide-sulfur nanocomposite for use in superior performance lithium-sulfur cells. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **14/39**, 13670–13675.
- [130] Zhou, G., Yin, L.-C., Wang, D.-W., Li, L., Pei, S., Gentle, I. R., Li, F., Cheng, H.-M. (2013). Fibrous hybrid of graphene and sulfur nanocrystals for high-performance lithium-sulfur batteries. *ACS Nano* **7/6**, 5367–5375.
- [131] Reddy, T. B., Linden, D. (Hrsg.) (2011). *Linden's handbook of batteries*, 4. Aufl. McGraw-Hill, New York.
- [132] Korthauer, R. (2013). *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- [133] van Schalkwijk, W. A., Scrosati, B. (2002). *Advances in Lithium-Ion Batteries*. Springer US, Boston, MA.
- [134] Obrovac, M. N., Chevrier, V. L. (2014). Alloy negative electrodes for Li-ion batteries. *Chemical reviews* **114/23**, 11444–11502.
- [135] Kurzweil, P., Dietlmeier, O. K. (2015). *Elektrochemische Speicher*. Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden.
- [136] Schadeck, U. (2020). *Entwicklung glasbasierter Separatoren für Lithium-Ionen-Batterien*, 1. Aufl. Shaker, Düren.
- [137] Heym, F., Korth, W., Etzold, B., Kern, C., Jess, A. (2015). Determination of vapor pressure and thermal decomposition using thermogravimetric analysis. *Thermochimica Acta* **622**, 9–17.
- [138] Arrhenius, S. (1889). Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **4U/1**, 226–248.
- [139] Antoine, C. Tensions des vapeurs; nouvelle relation entre les tensions et les températures. *Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences* 107 **1888**, 681–684.
- [140] Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60/2**, 309–319.

- [141] Zöllner, C., Brueggemann, D. (2017). Optical and Analytical Studies on DPF Soot Properties and Consequences for Regeneration Behavior. In: SAE Technical Paper Series. SAE International 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States.
- [142] M. W. Muggli, G. D. Dahlke, D. Duchesne, T. Gerdes, P. Heimerdinger, K. Hintzer, S. Huber, M. Kutter, A. Rosin, C. Roth, A. Thaler, F. Zentis (2022). Composite Including Fluorinated Polymer and Lithium Fluoride Nanoparticles and Articles Including the Same. World Patent WO 2023/057926 A1.
- [143] Haufe, S., Bernhard, R., Pfeiffer, J. (2021). Revealing the Failure Mechanism of Partially Lithiated Silicon-Dominant Anodes Based on Microscale Silicon Particles. *J. Electrochem. Soc.* **168**/8, 80531.
- [144] Müllner, S., Held, T., Schmidt-Rodenkirchen, A., Gerdes, T., Roth, C. (2021). Reactive Spray Drying as a One-Step Synthesis Approach towards Si/rGO Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **168**/12, 120545.
- [145] Müllner, S., Held, T., Tichter, T., Rank, P., Leykam, D., Jiang, W., Lunkenbein, T., Gerdes, T., Roth, C. (2023). Impact of Functional Groups in Reduced Graphene Oxide Matrices for High Energy Anodes in Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **170**/7, 70523.
- [146] Deal, B. E. (1963). The Oxidation of Silicon in Dry Oxygen, Wet Oxygen, and Steam. *J. Electrochem. Soc.* **110**/6, 527.
- [147] Lerch, W., Roters, G., Münzinger, P., Mader, R., Ostermeir, R. (1998). Wet rapid thermal oxidation of silicon with a pyrogenic system. *Materials Science and Engineering: B* **54**/3, 153–160.
- [148] Linstrom, P. (1997). NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69.
- [149] Seki, T., Chiang, K.-Y., Yu, C.-C., Yu, X., Okuno, M., Hunger, J., Nagata, Y., Bonn, M. (2020). The Bending Mode of Water: A Powerful Probe for Hydrogen Bond Structure of Aqueous Systems. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **11**/19, 8459–8469.
- [150] McAllister, M. J., Li, J.-L., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., Abdala, A. A., Liu, J., Herrera-Alonso, M., Milius, D. L., Car, R., Prud'homme, R. K., Aksay, I. A. (2007). Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite. *Chem. Mater.* **19**/18, 4396–4404.
- [151] Yang, H., Jin, X., Sun, G., Li, Z., Gao, J., Lu, B., Shao, C., Zhang, X., Dai, C., Zhang, Z., Chen, N., Lupi, S., Marcelli, A., Qu, L. (2020). Retarding Ostwald Ripening to Directly Cast 3D Porous Graphene Oxide Bulks at Open Ambient Conditions. *ACS Nano* **14**/5, 6249–6257.
- [152] Placke, T., Siozios, V., Schmitz, R., Lux, S. F., Bieker, P., Colle, C., Meyer, H.-W., Passerini, S., Winter, M. (2012). Influence of graphite surface modifications on the ratio of basal plane to “non-basal plane” surface area and on the anode performance in lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* **200**, 83–91.
- [153] Kuo, S.-L., Liu, W.-R., Kuo, C.-P., Wu, N.-L., Wu, H.-C. (2013). Lithium storage in reduced graphene oxides. *Journal of Power Sources* **244**, 552–556.
- [154] Stobinski, L., Lesiak, B., Malolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Mierzwa, B., Zemek, J., Jiricek, P., Bieloshapka, I. (2014). Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **195**, 145–154.
- [155] Elomaa, O., Singh, V. K., Iyer, A., Hakala, T. J., Koskinen, J. (2015). Graphene oxide in water lubrication on diamond-like carbon vs. stainless steel high-load contacts. *Diamond and Related Materials* **52**, 43–48.
- [156] Alam, S. N., Sharma, N., Kumar, L. (2017). Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO). *Graphene* **06**/01, 1–18.

- [157] Kotsyubynsky, V. O., Boychuk, V. M., Budzuliak, I. M., Rachiy, B. I., Zapukhlyak, R. I., Hodlevska, M. A., Kachmar, A. I., Bilogubka, O. R., Malakhov, A. A. (2021). Structural, morphological and electrical properties of graphene oxides obtained by Hummers, Tour and modified methods: a comparative study. *1* **22/1**, 31–38.
- [158] Yau, X. H., Low, F. W., Khe, C. S., Lai, C. W., Tiong, S. K., Amin, N. (2020). An investigation of the stirring duration effect on synthesized graphene oxide for dye-sensitized solar cells. *PLOS ONE* **15/2**, e0228322.
- [159] Bu, K., Wang, J.-T., Weng, H., Chen, C. (2020). Topological semimetal in an sp²–sp³ hybridized carbon network with nodal rings. *Phys. Rev. B* **101/20**, 205104.
- [160] Çakmak, G., Öztürk, T. (2019). Continuous synthesis of graphite with tunable interlayer distance. *Diamond and Related Materials* **96**, 134–139.
- [161] Li, Z. Q., Lu, C. J., Xia, Z. P., Zhou, Y., Luo, Z. (2007). X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. *Carbon* **45/8**, 1686–1695.
- [162] Rozada, R., Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Martínez-Alonso, A., Tascón, J. M. D. (2013). Towards full repair of defects in reduced graphene oxide films by two-step graphitization. *Nano Res.* **6/3**, 216–233.
- [163] Rozada, R., Paredes, J. I., López, M. J., Villar-Rodil, S., Cabria, I., Alonso, J. A., Martínez-Alonso, A., Tascón, J. M. D. (2015). From graphene oxide to pristine graphene: revealing the inner workings of the full structural restoration. *Nanoscale* **7/6**, 2374–2390.
- [164] Thomsen, C., Reich, S. (2000). Double resonant raman scattering in graphite. *Phys. Rev. Lett.* **85/24**, 5214–5217.
- [165] Tuinstra, F., Koenig, J. L. (1970). Raman Spectrum of Graphite. *J. Chem. Phys.* **53/3**, 1126–1130.
- [166] Oschatz, M., Pré, P., Dörfler, S., Nickel, W., Beaunier, P., Rouzaud, J.-N., Fischer, C., Brunner, E., Kaskel, S. (2016). Nanostructure characterization of carbide-derived carbons by morphological analysis of transmission electron microscopy images combined with physisorption and Raman spectroscopy. *Carbon* **105**, 314–322.
- [167] Acik, M., Lee, G., Mattevi, C., Pirkle, A., Wallace, R. M., Chhowalla, M., Cho, K., Chabal, Y. (2011). The Role of Oxygen during Thermal Reduction of Graphene Oxide Studied by Infrared Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **115/40**, 19761–19781.
- [168] Chen, P., Li, H., Song, S., Weng, X., He, D., Zhao, Y. (2017). Adsorption of dodecylamine hydrochloride on graphene oxide in water. *Results in Physics* **7**, 2281–2288.
- [169] Jiao, X., Qiu, Y., Zhang, L., Zhang, X. (2017). Comparison of the characteristic properties of reduced graphene oxides synthesized from natural graphites with different graphitization degrees. *RSC Adv.* **7/82**, 52337–52344.
- [170] Shahriary, L., Athawale, A. A. (2014). Graphene oxide synthesized by using modified hummers approach. *International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering* Vol. 02, No. 01, 58–63.
- [171] Ghorbani, M., Abdizadeh, H., Golobostanfard, M. R. (2015). Reduction of Graphene Oxide via Modified Hydrothermal Method. *Procedia Materials Science* **11**, 326–330.
- [172] Strankowski, M., Włodarczyk, D., Piszczyk, Ł., Strankowska, J. (2016). Polyurethane Nanocomposites Containing Reduced Graphene Oxide, FTIR, Raman, and XRD Studies. *Journal of Spectroscopy* **2016**, 1–6.
- [173] Nethravathi, C., Rajamathi, M. (2008). Chemically modified graphene sheets produced by the solvothermal reduction of colloidal dispersions of graphite oxide. *Carbon* **46/14**, 1994–1998.
- [174] Gong, Y., Li, D., Fu, Q., Pan, C. (2015). Influence of graphene microstructures on electrochemical performance for supercapacitors. *Progress in Natural Science: Materials International* **25/5**, 379–385.

- [175] Kujur, S., Pathak, D. D. (2020). Reduced graphene oxide-immobilized iron nanoparticles Fe(0)@rGO as heterogeneous catalyst for one-pot synthesis of series of propargylamines. *Res Chem Intermed* **46/1**, 369–384.
- [176] Gross, K., Barragán, J. J. P., Sangiao, S., Teresa, J. M. de, Lajaunie, L., Arenal, R., Calderón, H. A., Prieto, P. (2016). Electrical conductivity of oxidized-graphenic nanoplatelets obtained from bamboo: effect of the oxygen content. *Nanotechnology* **27/36**, 365708.
- [177] Eda, G., Mattevi, C., Yamaguchi, H., Kim, H., Chhowalla, M. (2009). Insulator to Semimetal Transition in Graphene Oxide. *J. Phys. Chem. C* **113/35**, 15768–15771.
- [178] Huang, X., Liu, F., Jiang, P., Tanaka, T. Is graphene oxide an insulating material? In: *IEEE International Conference 2013*.
- [179] Kurnosov, N. V., Linnik, A. S., Karachevtsev, V. A. (2020). Comparison of temperature dependences of electrical conductivity of composite rGO-SWNT film with rGO and SWNT films. *Low Temperature Physics* **46/3**, 285–292.
- [180] Sauter, C., Zahn, R., Wood, V. (2020). Understanding Electrolyte Infilling of Lithium Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **167/10**, 100546.
- [181] Wu, M.-S., Liao, T.-L., Wang, Y.-Y., Wan, C.-C. (2004). Assessment of the Wettability of Porous Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Applied Electrochemistry* **34/8**, 797–805.
- [182] Kirchhöfer, M., Zamory, J. von, Paillard, E., Passerini, S. (2014). Separators for Li-ion and Li-metal battery including ionic liquid based electrolytes based on the TFSI- and FSI- anions. *International Journal of Molecular Sciences* **15/8**, 14868–14890.
- [183] Collins, J., Gourdin, G., Foster, M., Qu, D. (2015). Carbon surface functionalities and SEI formation during Li intercalation. *Carbon* **92**, 193–244.
- [184] Xing, W., Dahn, J. R. (1997). Study of Irreversible Capacities for Li Insertion in Hard and Graphitic Carbons. *J. Electrochem. Soc.* **144/4**, 1195–1201.
- [185] Yoon, D., Chung, K. Y., Chang, W., Kim, S. M., Lee, M. J., Lee, Z., Kim, J. (2015). Hydrogen-Enriched Reduced Graphene Oxide with Enhanced Electrochemical Performance in Lithium Ion Batteries. *Chem. Mater.* **27/1**, 266–275.
- [186] Schroeder, M., Winter, M., Passerini, S., Balducci, A. (2013). On the cycling stability of lithium-ion capacitors containing soft carbon as anodic material. *Journal of Power Sources* **238**, 388–394.
- [187] Babu, B., Simon, P., Balducci, A. (2020). Fast Charging Materials for High Power Applications. *Adv. Energy Mater.* **10/29**, 2001128.
- [188] Dahn, J. R., Zheng, T., Liu, Y., Xue, J. S. (1995). Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials. *Science* **270/5236**, 590–593.
- [189] Dahn, J. R., Sleigh, A. K., Shi, H., Reimers, J. N., Zhong, Q., Way, B. M. (1993). Dependence of the electrochemical intercalation of lithium in carbons on the crystal structure of the carbon. *Electrochimica Acta* **38/9**, 1179–1191.
- [190] Sharova, V., Moretti, A., Diemant, T., Varzi, A., Behm, R., Passerini, S. (2018). Comparative study of imide-based Li salts as electrolyte additives for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **375**, 43–52.
- [191] Fang, C., Li, J., Zhang, M., Zhang, Y., Yang, F., Lee, J. Z., Lee, M.-H., Alvarado, J., Schroeder, M. A., Yang, Y., Lu, B., Williams, N., Ceja, M., Yang, L., Cai, M., Gu, J., Xu, K., Wang, X., Meng, Y. S. (2019). Quantifying inactive lithium in lithium metal batteries. *Nature* **572/7770**, 511–515.

- [192] Cui, Y., Liu, S., Liu, B., Wang, D., Zhong, Y., Zhang, X., Wang, X., Xia, X., Gu, C., Tu, J. (2019). Bi-containing Electrolyte Enables Robust and Li Ion Conductive Solid Electrolyte Interphase for Advanced Lithium Metal Anodes. *Front. Chem.* **7**, 952.
- [193] Lahiri, A., Borisenko, N., Borodin, A., Olschewski, M., Endres, F. (2016). Characterisation of the solid electrolyte interface during lithiation/delithiation of germanium in an ionic liquid. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **18/7**, 5630–5637.
- [194] La Mantia, F., Novák, P. (2008). Online Detection of Reductive CO₂ Development at Graphite Electrodes in the 1 M LiPF₆ EC:DMC Battery Electrolyte. *Electrochem. Solid-State Lett.* **11/5**, A84.
- [195] Buqa, H., Würsig, A., Vetter, J., Spahr, M. E., Krumeich, F., Novák, P. (2006). SEI film formation on highly crystalline graphitic materials in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **153/2**, 385–390.
- [196] Lundström, R., Gogoi, N., Hou, X., Berg, E. J. (2023). Competing Ethylene Carbonate Reactions on Carbon Electrode in Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **170/4**, 40516.
- [197] Channu, V. S., Bobba, R., Holze, R. (2013). Graphite and graphene oxide electrodes for lithium ion batteries. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **436**, 245–251.
- [198] Zheng, T., Xue, J. S., Dahn, J. R. (1996). Lithium Insertion in Hydrogen-Containing Carbonaceous Materials. *Chem. Mater.* **8/2**, 389–393.
- [199] Zheng, T., McKinnon, W. R., Dahn, J. R. (1996). Hysteresis during Lithium Insertion in Hydrogen-Containing Carbons. *J. Electrochem. Soc.* **143/7**, 2137–2145.
- [200] Frackowiak, E., Gautier, S., Gaucher, H., Bonnamy, S., Beguin, F. (1999). Electrochemical storage of lithium in multiwalled carbon nanotubes. *Carbon* **37/1**, 61–69.
- [201] Müllner, S., Michlik, T., Reichel, M., Held, T., Moos, R., Roth, C. (2023). Effect of Water-Soluble CMC/SBR Binder Ratios on Si-rGO Composites Using μ - and nm-Sized Silicon as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Batteries* **9/5**, 248.
- [202] Lee, J. K., Smith, K. B., Hayner, C. M., Kung, H. H. (2010). Silicon nanoparticles-graphene paper composites for Li ion battery anodes. *Chem. Commun.* **46/12**, 2025–2027.
- [203] Kharin, A. Y., Kargina, Y. V., Timoshenko, V. Y. (2019). Evolution of nanocrystal size distribution in porous silicon nanoparticles during storage in aqueous media: X-ray diffraction analysis. *J Nanopart Res* **21/2**, 1–7.
- [204] Zhang, C., Wang, F., Han, J., Bai, S., Tan, J., Liu, J., Li, F. (2021). Challenges and Recent Progress on Silicon-Based Anode Materials for Next-Generation Lithium-Ion Batteries. *Small Structures* **2/6**, 2100009.
- [205] Attia, P. M., Das, S., Harris, S. J., Bazant, M. Z., Chueh, W. C. (2019). Electrochemical Kinetics of SEI Growth on Carbon Black: Part I. Experiments. *J. Electrochem. Soc.* **166/4**, E97-E106.
- [206] Huang, W., Attia, P. M., Wang, H., Renfrew, S. E., Jin, N., Das, S., Zhang, Z., Boyle, D. T., Li, Y., Bazant, M. Z., McCloskey, B. D., Chueh, W. C., Cui, Y. (2019). Evolution of the Solid-Electrolyte Interphase on Carbonaceous Anodes Visualized by Atomic-Resolution Cryogenic Electron Microscopy. *Nano Letters* **19/8**, 5140–5148.
- [207] Vorauer, T., Kumar, P., Berhaut, C. L., Chamasemani, F. F., Jouneau, P.-H., Aradilla, D., Tardif, S., Pouget, S., Fuchsichler, B., Helfen, L., Atalay, S., Widanage, W. D., Koller, S., Lyonnard, S., Brunner, R. (2020). Multi-scale quantification and modeling of aged nanostructured silicon-based composite anodes. *Commun Chem* **3/1**, 141.
- [208] Kumar, P., Berhaut, C. L., Zapata Dominguez, D., Vito, E. de, Tardif, S., Pouget, S., Lyonnard, S., Jouneau, P.-H. (2020). Nano-Architected Composite Anode Enabling Long-Term Cycling Stability for High-Capacity Lithium-Ion Batteries. *Small* **16/11**, e1906812.

- [209] Zhang, B., Li, L., Wang, Z., Xie, S., Zhang, Y., Shen, Y., Yu, M., Deng, B., Huang, Q., Fan, C., Li, J. (2012). Radiation induced reduction: an effective and clean route to synthesize functionalized graphene. *J. Mater. Chem.* **22/16**, 7775.
- [210] Mawhinney, D. B., Glass, J. A., Yates, J. T. (1997). FTIR Study of the Oxidation of Porous Silicon. *J. Phys. Chem. B* **101/7**, 1202–1206.
- [211] Khan, A. S., Khalid, H., Sarfraz, Z., Khan, M., Iqbal, J., Muhammad, N., Fareed, M. A., Rehman, I. U. (2017). Vibrational spectroscopy of selective dental restorative materials. *Applied Spectroscopy Reviews* **52/6**, 507–540.
- [212] Liu, Q., Kauzlarich, S. M. (2002). A new synthetic route for the synthesis of hydrogen terminated silicon nanoparticles. *Materials Science and Engineering: B* **96/2**, 72–75.
- [213] Delpuech, N., Mazouzi, D., Dupré, N., Moreau, P., Cerbelaud, M., Bridel, J. S., Badot, J.-C., Vito, E. de, Guyomard, D., Lestriez, B., Humbert, B. (2014). Critical Role of Silicon Nanoparticles Surface on Lithium Cell Electrochemical Performance Analyzed by FTIR, Raman, EELS, XPS, NMR, and BDS Spectroscopies. *J. Phys. Chem. C* **118/31**, 17318–17331.
- [214] Jutarosaga, T., Jeoung, J. S., Seraphin, S. (2005). Infrared spectroscopy of Si–O bonding in low-dose low-energy separation by implanted oxygen materials. *Thin Solid Films* **476/2**, 303–311.
- [215] Berg, C., Morasch, R., Graf, M., Gasteiger, H. A. (2023). Comparison of Silicon and Graphite Anodes: Temperature-Dependence of Impedance Characteristics and Rate Performance. *J. Electrochem. Soc.* **170/3**, 30534.
- [216] Jin, Y., Kneusels, N.-J. H., Grey, C. P. (2019). NMR Study of the Degradation Products of Ethylene Carbonate in Silicon-Lithium Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **10/20**, 6345–6350.
- [217] Jiang, Y., Chen, F., Gao, Y., Wang, Y., Wang, S., Gao, Q., Jiao, Z., Zhao, B., Chen, Z. (2017). Inhibiting the shuttle effect of Li–S battery with a graphene oxide coating separator: Performance improvement and mechanism study. *Journal of Power Sources* **342**, 929–938.
- [218] Xu, R., Belharouak, I., Zhang, X., Chamoun, R., Yu, C., Ren, Y., Nie, A., Shahbazian-Yassar, R., Lu, J., Li, J. C. M., Amine, K. (2014). Insight into sulfur reactions in Li-S batteries. *ACS applied materials & interfaces* **6/24**, 21938–21945.
- [219] Baikalov, N., Serik, N., Kalybekkyzy, S., Kurmanbayeva, I., Bakenov, Z., Mentbayeva, A. (2020). High Mass-Loading Sulfur-Composite Cathode for Lithium-Sulfur Batteries. *Front. Energy Res.* **8**, 207.

IV. Anhang

IV.1 Ergänzende Informationen zur Reaktivsprühtrocknung von GO

Zur genaueren Veranschaulichung des Einflusses der Ultraschallbehandlung auf die Partikelmorphologie von Graphitoxid, zeigen folgende Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop GO vor und nach der Behandlung im Ultraschallbad.

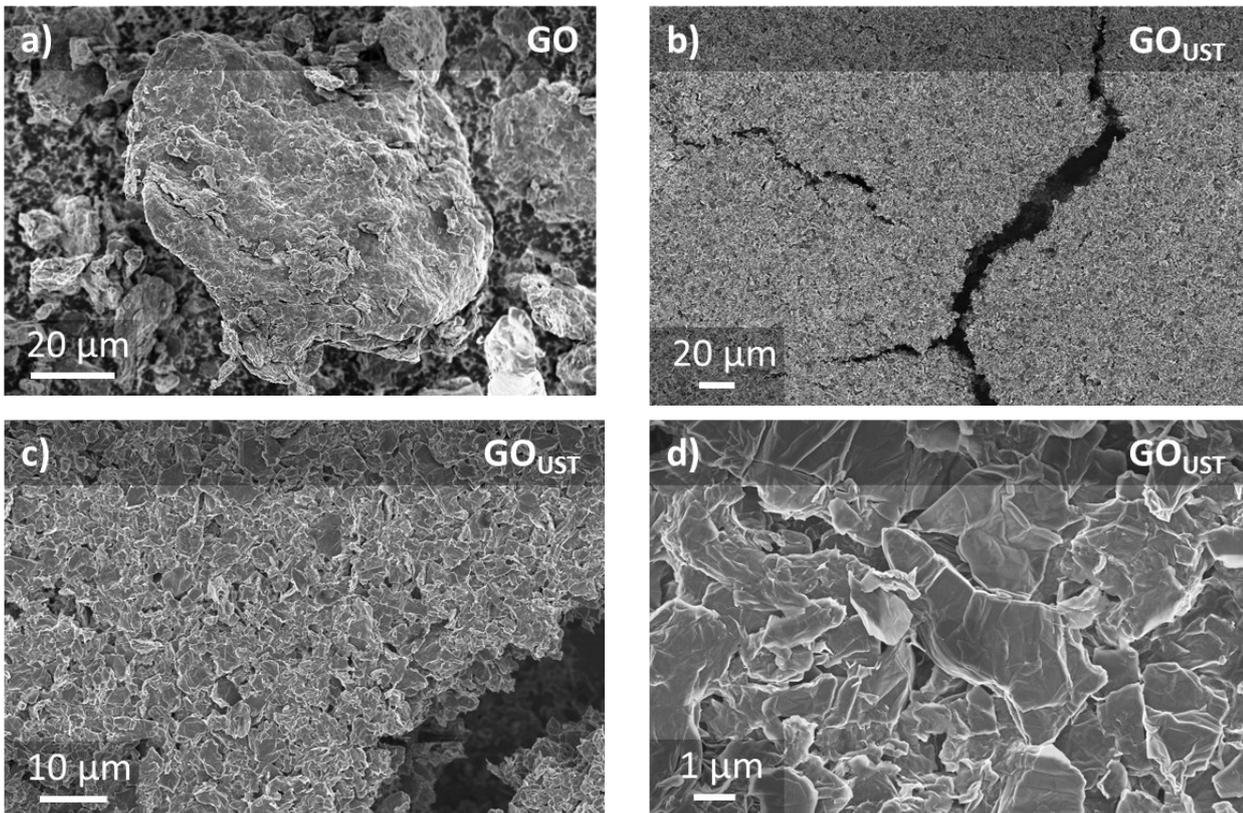


Abbildung 71: REM von GO a) vor und nach der Ultraschallbehandlung in unterschiedlicher Vergrößerung (b): 200x ;c) 1.000x;d) 5.000x).

Die verschiedenen Funktionalisierungen der (r)GO-Materialien haben einen signifikanten Einfluss auf die irreversible Kapazität im ersten Zyklus (siehe Abbildung 32 b). Zur Untersuchung der SEI- bzw. Probenzusammensetzung werden die Elektrodenmaterialien nach der Zyklisierung („post-mortem“) mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht. Im Folgenden sind die gemessenen C 1s und O 1s Spektren der zyklisierten (r)GO-Elektroden dargestellt.

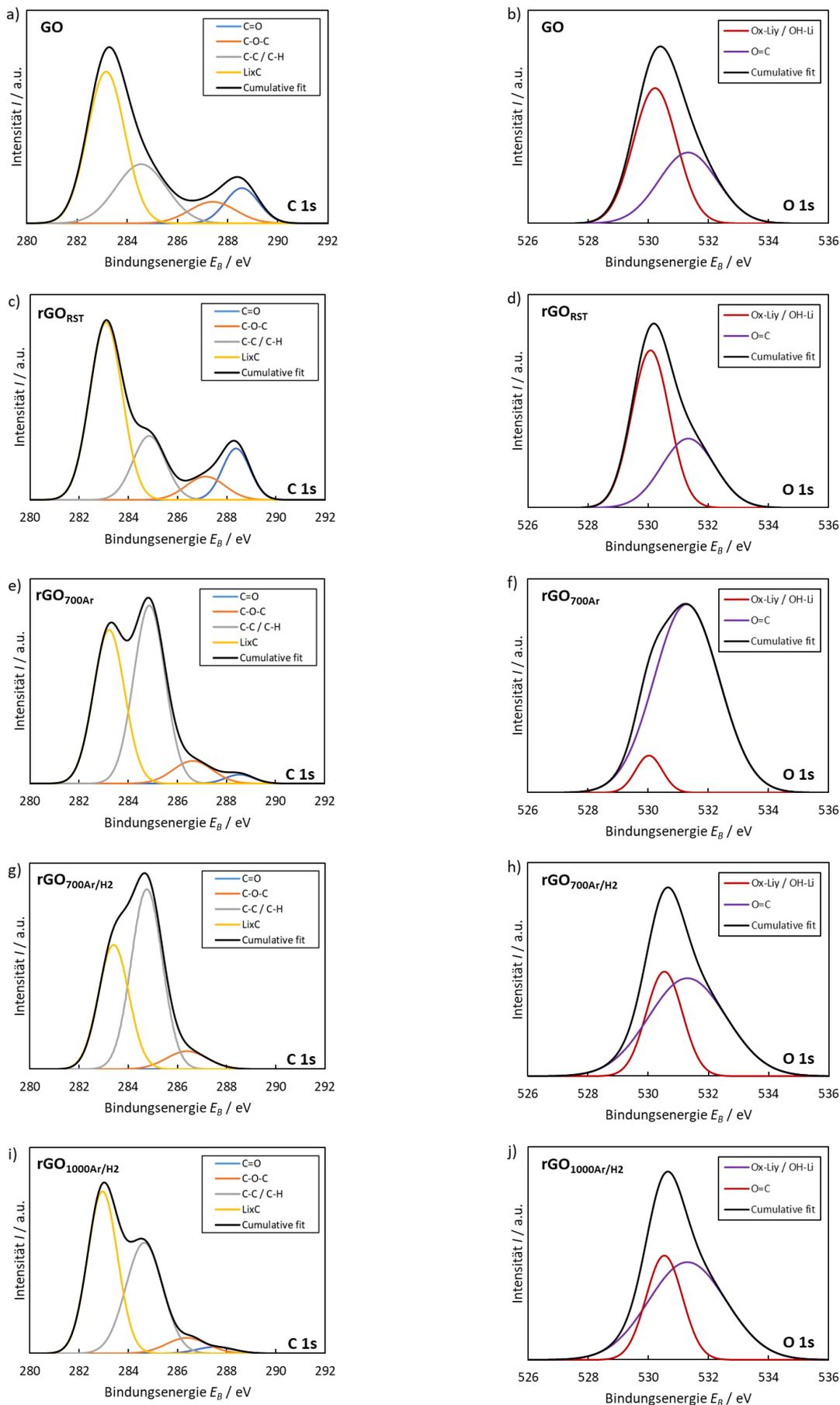


Abbildung 72: Ergebnisse der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (C 1s und O 1s) inklusive Gauß-Fitting der Elektroden („post-mortem“ nach 120 Zyklen) mit a), b) GO, c), d) rGO_{RST}, e), f) rGO_{700Ar}, g), h) rGO_{700Ar/H2} und i), j) rGO_{1000Ar/H2} als Aktivmaterial.

In der vorliegenden Arbeit werden sämtliche Aktivmaterialien im Halbzellenaufbau, also gegen eine Lithiummetall-Gegenelektrode, elektrochemisch charakterisiert. Um die Degradation der Gegenelektrode zu ermitteln, wird der Spannungsverlauf einer symmetrischen Li-Li-Zelle über 100 Zyklen bei einer für C/10 typischen Stromdichte von 1 mA cm^{-2} ermittelt (Abbildung 73). Im Zuge einer Degradation würden sich die Spannungsverluste signifikant erhöhen. Bei der Li-Li-Zelle zeigt sich zwar im Laufe der Zyklisierung ein Spannungsanstieg, dieser fällt aber gering aus und ist für den Anwendungsfall in der Halbzelle noch zu halbieren.

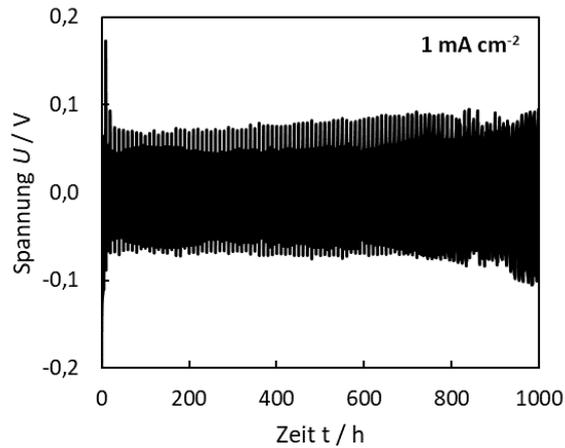


Abbildung 73: Spannungsverlauf einer symmetrischen Lithium-Lithium-Zelle bei Konstantstrombelastung von 1 mA cm^{-2} über 100 Zyklen (Abbruchkriterium: 5 h pro *Plating* bzw. *Stripping*).

Folgende Abbildung zeigt die Ergebnisse aus Röntgendiffraktometrie und galvanostatischer Zyklisierung eines Si/rGO Komposits, das in der skalierten Technikumsanlage hergestellt wurde. Die Röntgenbeugung dient zum Nachweis der Kompositbildung sowie der GO-Reduktion. Der charakteristische $(002)_{\text{Gr}}$ -Reflex liegt bei $2\theta = 25,6^\circ$, womit gezeigt werden kann, dass die höhere Temperatur in Verbindung mit der längeren Verweilzeit und der Wasserstoff-haltigen Atmosphäre einen höheren Reduktionsgrad zur Folge hat: $d_{(002)\text{rGO}}$ (Technikumsanlage) = $3,48 \text{ nm} \ll d_{(002)\text{rGO}}$ (Laboranlage) = $3,78 \text{ nm}$. Die galvanostatische Zyklisierung im FEC-haltigen Elektrolyten bestätigt die XRD-Ergebnissen durch den ähnlichen Kapazitätsverlauf wie bei $\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{700\text{Ar}/\text{H}_2}$ (siehe Abbildung 52 a). Die erhöhte Kapazität kann dabei durch den höheren Siliziumgehalt von 23,6 Gew.-% erklärt werden.

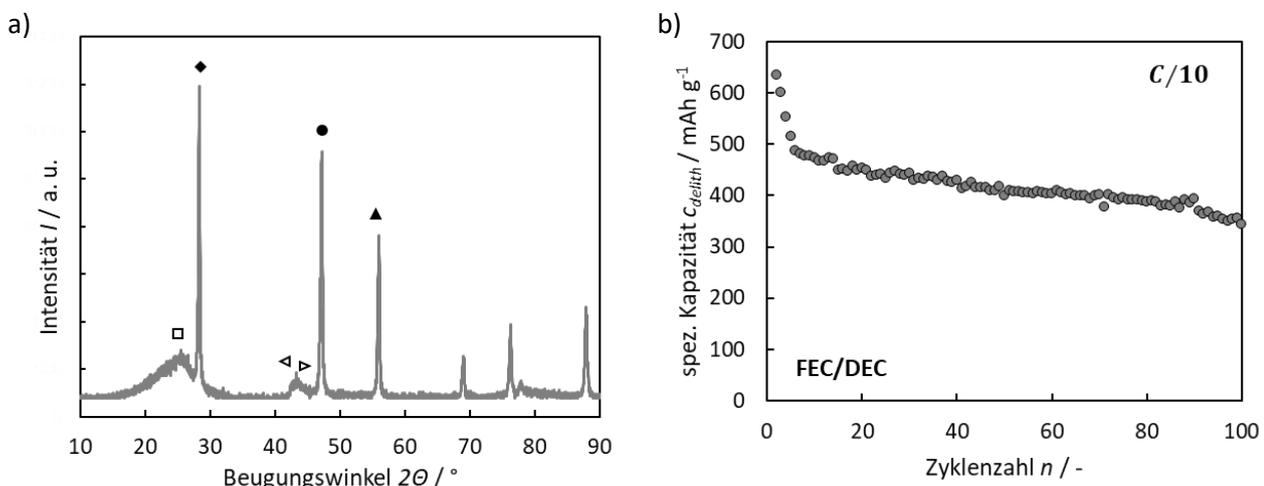


Abbildung 74: a) Röntgendiffraktometrie und b) Galvanostatische Zyklisierung (C/10) von Si-rGO aus dem RST-Scale-up (Elektrolyt: 1 M LiPF_6 in FEC/DEC (v/v = 1:4)). Zuordnung XRD: $\square = (002)_{\text{rGO/Gr}}$ [156,158]; $\triangle = (100)_{\text{Gr}}$ [156]; $\blacktriangleright = (101)_{\text{Gr}}$ [156]; $\blacklozenge = (111)_{\text{Si}}$ [202,203]; $\bullet = (220)_{\text{Si}}$ [202,203]; $\blacktriangle = (311)_{\text{Si}}$ [202,203].

IV.2 Ergänzende Informationen zu Si-rGO-Kompositen aus dem Kugelmahlprozess

Zur Vollständigkeit soll neben den Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop der Si-haltigen Komposite aus dem Kugelmahlprozess (siehe Abbildung 36) auch das Si-freie rGO gezeigt werden. Unabhängig von der Anwesenheit von Siliziumpartikeln geht die fächerförmige Porenstruktur im Laufe des Mahlprozesses verloren, wie deutlich aus Abbildung 75 hervorgeht.

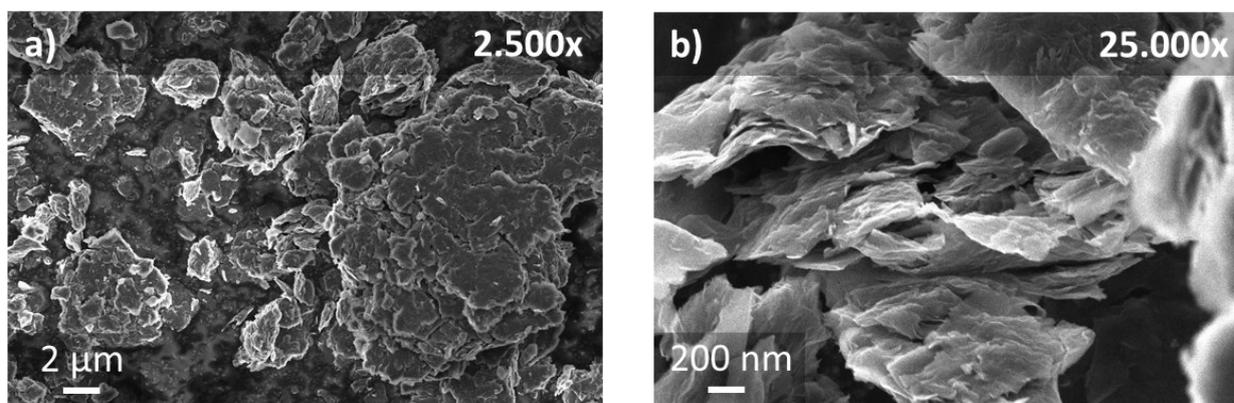


Abbildung 75: Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop von Si-freiem rGO_{KM} in a) 2.500-facher und b) 25.000-facher Vergrößerung.

In folgender Abbildung 76 sind die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen von Si_{11,5}rGO_{700Ar/H2}-Elektroden mit Wasser und Dimethylcarbonat (DMC) sowie mit CMC/SBR- (1:1) und LiPAA-Binder gegeben. Es kann gezeigt werden, dass, unabhängig vom verwendeten Binder, auch bei den Si-haltigen Elektroden von einer ausreichenden Elektrolytbenetzbarkeit erreicht werden kann.

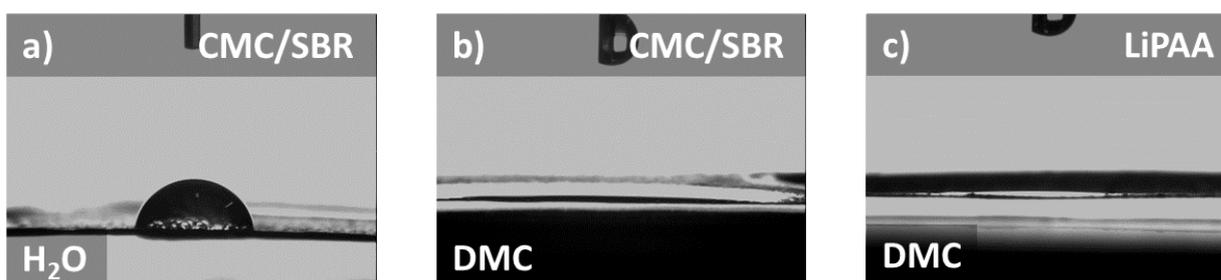


Abbildung 76: Kontaktwinkelmessungen von Si_{11,5}rGO_{700Ar/H2} Elektroden: a) VE-Wasser als Lösemittel und CMC/SBR = 1:1 Binder, b) DMC als Lösungsmittel und CMC/SBR = 1:1 Binder und c) DMC als Lösungsmittel und LiPAA Binder.

Folgende Abbildung 77 zeigt die Impedanzspektren der Elektroden, bei denen der Leitadditivanteil variiert wird, vor und nach der Zyklisierung in Ergänzung zu Abbildung 38. Vor der Zyklisierung liegen die Innenwiderstände der Elektroden auf einem ähnlichen Niveau, während sich der Ladungsdurchtrittswiderstand in Abhängigkeit der Additivzugabe bereits deutlich unterscheidet. Im Laufe der Zyklisierung bildet sich dieser Trend auch im Innenwiderstand aus, wie die Ergebnisse nach der Zyklisierung zeigen können.

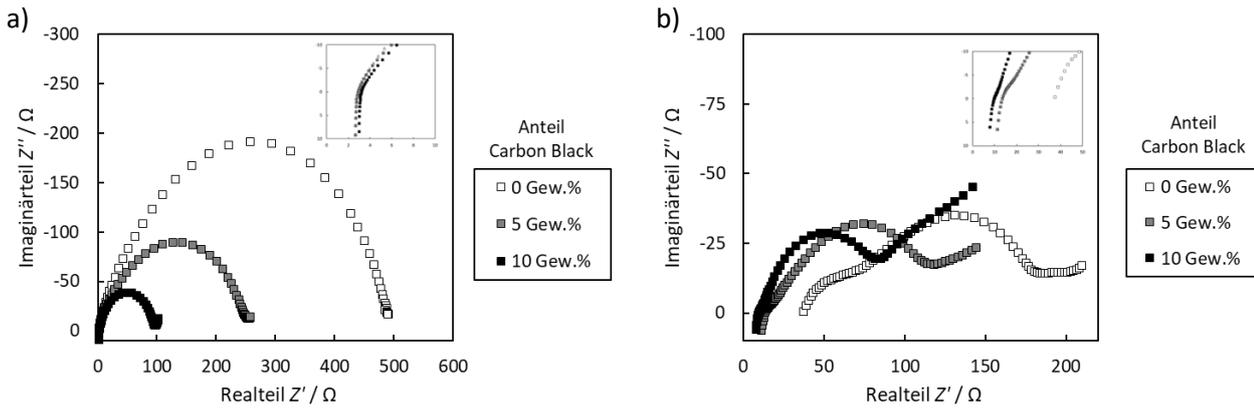


Abbildung 77: Galvanostatische Impedanzspektroskopie (EIS) a) vor und b) nach 50 Zyklen bei C/10 mit anschließender C-Ratenvariation (C/5, C/2, 1C, C/10) von Si-rGO_{KM}-Elektroden mit unterschiedlichen Anteilen an Leitfähigkeitsadditiv 0, 5 und 10 Gew.-% (Elektrolyt: 1 M LiPF₆ in EC/DMC).

In Ergänzung zu Abbildung 41 werden in nachfolgender Abbildung 78 die Impedanzspektren der Elektroden, bei denen die Binderzusammensetzung variiert wird, vor und nach der Zyklisierung dargestellt. Die Innenwiderstände der Elektroden unterscheiden sich vor der Zyklisierung nur in geringem Maße, wobei die LiPAA-haltige Elektrode bereits die geringsten Werte zeigt. Interessanterweise ist hierfür bei dieser der mit Abstand höchste Ladungstransferwiderstand zu beobachten. Dies ändert sich aber signifikant im Laufe der Zyklisierung. Nach der Zyklisierung kann für die Elektrode mit LiPAA-Binder sowohl der geringste Innen- als auch der geringste Ladungsdurchtrittswiderstand gemessen werden. Gleichzeitig können für die CMC/SBR-haltige Elektrode mit höchstem SBR-Anteil die höchsten Widerstände ermittelt werden. Die Ergebnisse bestätigen also den positiven Einfluss von PAA und CMC auf den Strukturverlust der Elektrode.

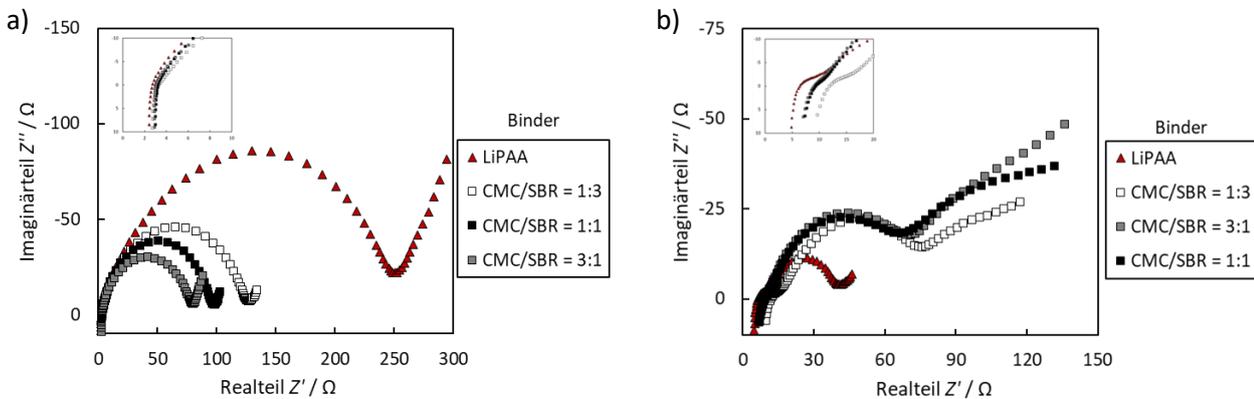


Abbildung 78: Galvanostatische Impedanzspektroskopie (EIS) a) vor und b) nach 50 Zyklen bei C/10 mit anschließender C-Ratenvariation (C/5, C/2, 1C, C/10) von Si-rGO_{KM}-Elektroden bei variierender Binderzusammensetzung CMC/SBR = 1:3, 1:1 und 3:1 sowie LiPAA (Elektrolyt: 1 M LiPF₆ in EC/DMC).

Die CMC/SBR-Bindervariation wurde neben den in der Arbeit gezeigten Komposite mit Si-Nanopartikeln (siehe Abbildung 42) auch mit Siliziumpartikeln im Mikrometerbereich durchgeführt. Anders als bei Einsatz von Nanopartikeln kann hier ein positiver Effekt des SBR-Binders detektiert werden, sodass die CMC/SBR-Mischung von eins zu eins zu den besten Ergebnissen führt (Abbildung 79). Weitere Informationen zur μ -Si Elektrode sind in der Publikation „Effect of Water-Soluble CMC/SBR Binder Ratios on Si-rGO Composites Using μ - and nm-Sized Silicon as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries“ veröffentlicht [201].

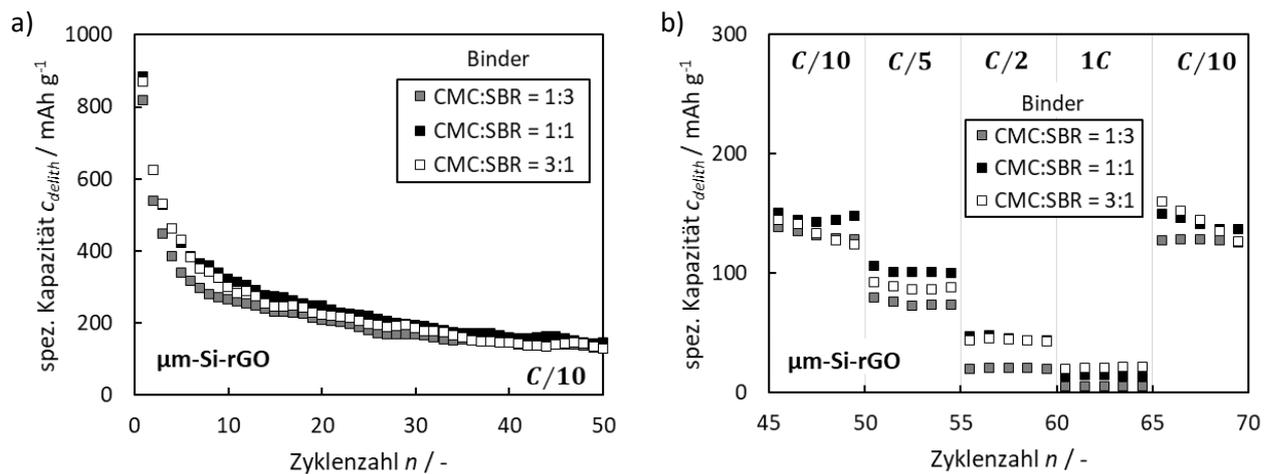


Abbildung 79: a) Galvanostatische Zyklierung für 50 Zyklen bei C/10 mit b) anschließender C-Ratenvariation (C/5, C/2, 1C, C/10) von Si-rGO_{KM}-Elektroden mit $\mu\text{m-Si}$ Partikeln bei variierender Binderzusammensetzung CMC/SBR = 1:3, 1:1 und 3:1.

IV.3 Ergänzende Informationen zu Si-rGO Kompositen aus der Reaktivsprühtrocknung

Zur erleichterten Interpretation der Ergebnisse der FT-Infrarotspektroskopie der Si/rGO Komposite in Abbildung 48 b) sind in folgender Abbildung 80 im Vergleich zu $\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{\text{RST}}$ die Spektren der verwendeten Si-Nanopartikel und des Si-freien rGO_{RST} dargestellt. Wie deutlich zu sehen, liegen die Si_{NP} teiloxidiert vor. Eine detaillierte Diskussion der IR-aktiven Gruppen in den Si-Nanopartikeln ist in der Publikationen „*Reactive Spray Drying as a One-Step Synthesis Approach towards Si/rGO Anode Materials for Lithium-Ion Batteries*“ zu finden [144]. Das FT-IR Spektrum von $\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{\text{RST}}$ unterscheidet sich nur geringfügig von rGO_{RST} . Es sind demnach keine signifikant hohen IR-aktiven Signale zu erkennen, die auf hohe Anteile an Siliziumoxid hinweisen.

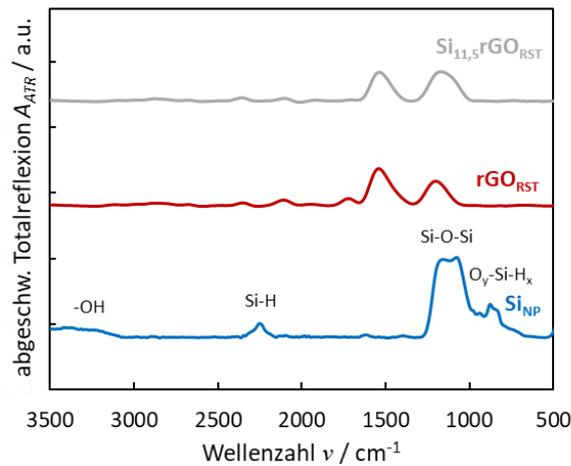


Abbildung 80: Ergebnisse der Fourier-Transformierten Infrarotspektroskopie von Si_{NP} , rGO_{RST} und $\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{\text{RST}}$.

Abbildung 81 zeigt die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie der Si/rGO-Elektroden mit variierendem Siliziumanteil vor und nach Formierung. Es ist sowohl vor als auch nach der Formierung mit zunehmendem Si-Anteil ein ansteigender Innenwiderstand zu beobachten. Vor der Formierung beträgt R_i für $\text{Si}_3\text{rGO}_{\text{RST}}$ 3,5 Ω , für $\text{Si}_{5,5}\text{rGO}_{\text{RST}}$ 3,9 Ω und für $\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{\text{RST}}$ 4,1 Ω . Im Zuge der Formierung (5 Zyklen) steigt der Wert für alle Komposite an, während der Trend erhalten bleibt ($\text{Si}_3\text{rGO}_{\text{RST}}$: 4,1 Ω < $\text{Si}_{5,5}\text{rGO}_{\text{RST}}$: 4,3 Ω < $\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{\text{RST}}$: 4,7 Ω). Der Ladungsdurchtrittswiderstand zeigt sich vor der Zyklisierung unabhängig vom Siliziumgehalt und ist nach der Formierung am höchsten bei der Zelle mit dem geringsten Gehalt.

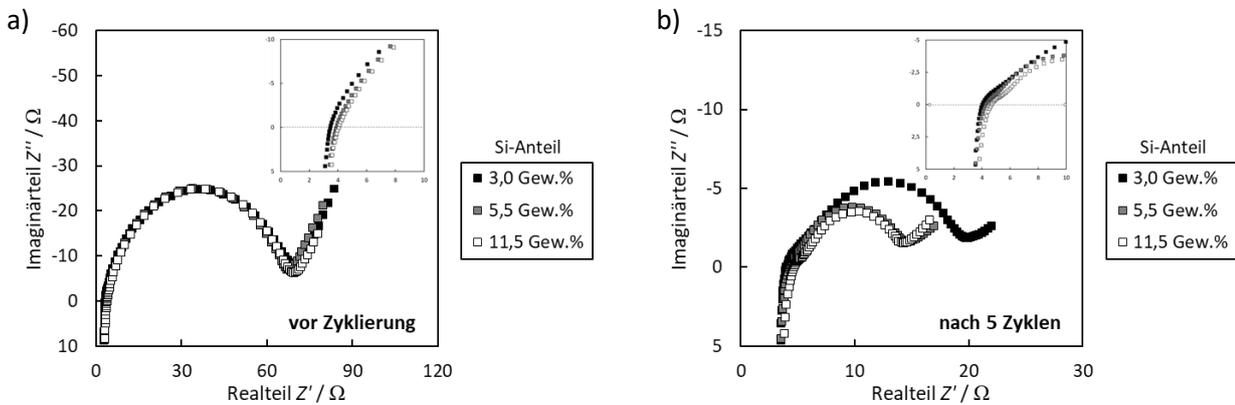


Abbildung 81: Galvanostatische Impedanzspektroskopie (EIS) a) vor und b) nach der Formierung (5 Zyklen bei C/10) von $\text{Si}_3\text{rGO}_{\text{RST}}$, $\text{Si}_{5,5}\text{rGO}_{\text{RST}}$ und $\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{\text{RST}}$ Elektroden (Elektrolyt: 1 M LiPF₆ in EC/DMC).

Aus Abbildung 51 a) geht hervor, dass die spezifischen Kapazitäten mit Erhöhung der C-Raten folgendem Trend folgen: $rGO_{RST} > Si_3rGO_{RST} > Si_{5,5}rGO_{RST} > Si_{11,5}rGO_{RST}$. Mit steigendem Siliziumgehalt im Komposit sinkt also für alle betrachteten C-Raten die erreichbare spezifische Kapazität. Dies liegt unter anderem an den stark unterschiedlichen anliegenden, realen Stromdichten mit zunehmender C-Ratenerhöhung durch die stark unterschiedlichen theoretischen Kapazitäten (Faktor 10 zwischen Graphit und Silizium). Mit Erhöhung der Stromdichten steigen insbesondere die Ohm'schen Spannungsverluste, was zu einem früheren Erreichen der statischen Abbruchspannung führt. Wie in Abbildung 82 gezeigt, können bei konstanten Stromdichten (statt C-Raten) für $Si_{5,5}rGO_{RST}$ vergleichbare Kapazitäten gemessen werden wie für rGO_{RST} . Der Einfluss der Zyklierdauer und damit der SEI-Bildung auf die Hochstromperformance geht bereits aus Abbildung 51 b) hervor. Hier zeigt sich, dass die erreichbaren spezifischen Kapazitäten bei hohen Stromdichten für $Si_{11,5}rGO_{RST}$ erst im Laufe der Zyklierung signifikant abnehmen. So verdoppelt sich die spezifische Kapazität, die bei C/2 erreicht werden kann, auf 205 mAh g^{-1} , wenn die C-Ratenvariation nach 10 statt 100 Zyklen durchgeführt wird. Neben der absoluten Abnahme an Kapazität im Laufe der Degradation nimmt diese auch relativ ab, wie aus Abbildung 82 b) hervorgeht.

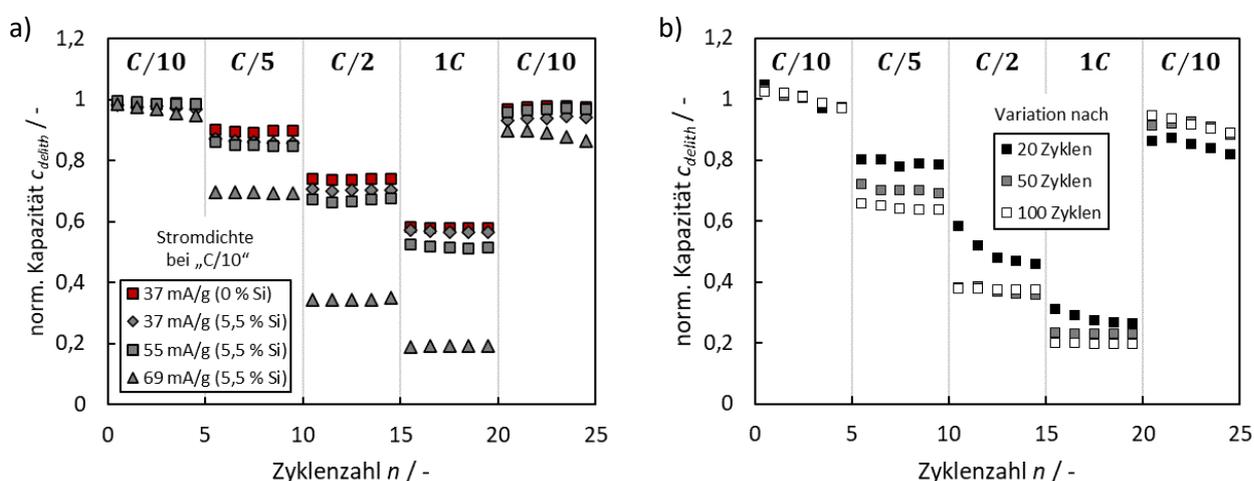


Abbildung 82: Normierte Kapazitäten während der C-Ratenvariation a) bei unterschiedlichen C-Ratenberechnungen für $Si_{5,5}rGO_{RST}$ im Vergleich zu rGO_{RST} und b) nach einer unterschiedlichen Zyklenzahl (20, 50 und 100) bei $Si_{11,5}rGO_{RST}$.

Die mehrfache und frühere Belastung der Zelle mit hohen Stromdichten hat dabei keine Auswirkungen auf die generelle Degradation der Si/rGO Elektrode, wie aus Abbildung 83 hervorgeht.

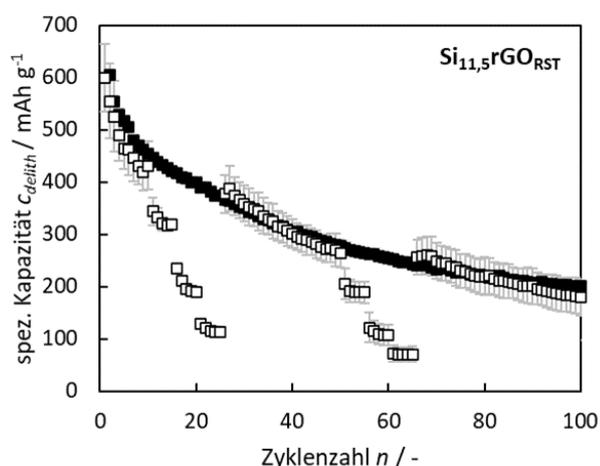


Abbildung 83: Verlauf der spezifischen Delithierungskapazität über 100 Zyklen von $Si_{11,5}rGO_{RST}$ mit (ungefüllte Symbole) und ohne (gefüllte Symbole) C-Ratenvariation nach 20 und 50 Zyklen (Elektrolyt: 1 M $LiPF_6$ in EC/DMC).

Die thermische Nachbehandlung von Si/rGO für zwei Stunden bei 700 °C in Argon/Wasserstoff-Atmosphäre führt zu keiner Erhöhung der spezifische Kapazität (Abbildung 84). Gründe hierfür liegen vermutlich an der Teilnahme der Si-Nanopartikel an der Reduktion der GO-Matrix. Die thermische Nachreduktion führt auch zu keiner Erhöhung des Si-Anteils im Komposit, was der Fall wäre, wenn in GO funktionelle Gruppen entfernt werden.

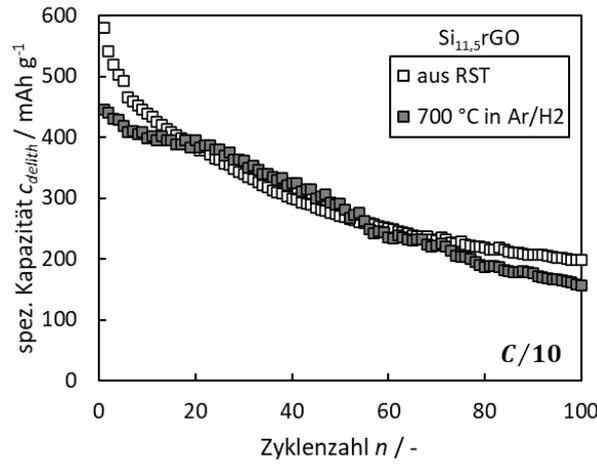


Abbildung 84: Spezifische Delithierungskapazitäten von $\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{\text{RST}}$ und $\text{Si}_{11,5}\text{rGO}_{700\text{Ar}/\text{H}_2}$ über 100 Vollzyklen bei C/10.

In Abbildung 85 sind die Impedanzspektren der Si/rGO Kompositelektroden mit Lithiumnitrat-, Lithiumfluorid- und Phosphorpentoxid-Additiv vor der Zyklierung gegeben. Es ist deutlich zu erkennen, dass lediglich die LiNO_3 -Zugabe Innen- und Ladungstransferwiderstand reduzieren, bei den übrigen kommt es zu einer Erhöhung, insbesondere beim Ladungsdurchtrittswiderstand.

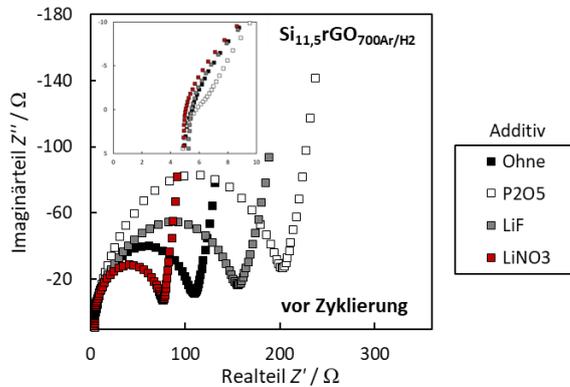
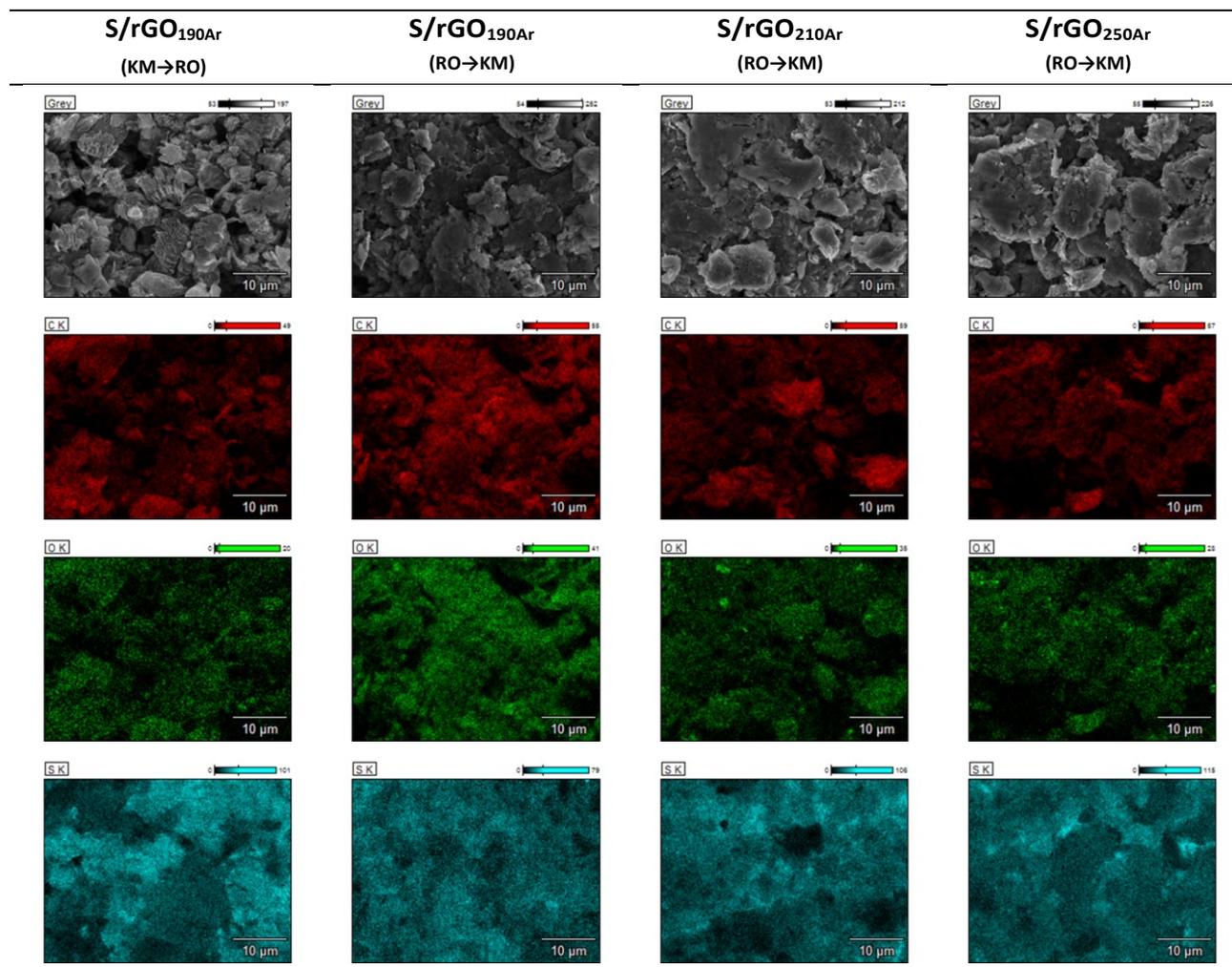


Abbildung 85: Galvanostatische Impedanzspektroskopie (EIS) mit 1 M LiPF_6 in FEC/DEC (1:4) Elektrolyt mit und ohne Additivzugabe von LiNO_3 , P_2O_5 und LiF vor Zyklierung.

IV.4 Ergänzende Informationen zu S-rGO-Kompositen

Zum Nachweis der homogenen Verteilung von Schwefel und Kohlenstoff in der S/rGO-Elektrode werden Mappings mittels Energiedisperser Röntgenspektroskopie erstellt (Tabelle 23). Dabei kann die homogene Verteilung unabhängig von der Verfahrensreihenfolge nachgewiesen werden.

Tabelle 23: EDX-Mappings mit der Elementverteilung (C, O und S) in S/rGO_{190Ar} (KM→RO), S/rGO_{190Ar} (RO→KM), S/rGO_{210Ar} (RO→KM) und S/rGO_{250Ar} (RO→KM).



In Abbildung 86 sind die Impedanzspektren der S/rGO Elektroden mit unterschiedlicher GO-Reduktionstemperatur dargestellt. Dabei zeigt sich deutlich der Effekt des Reduktionsgrades der Matrix auf den Ladungstransferwiderstand der Elektrode: S/rGO_{190Ar} > S/rGO_{210Ar} > S/rGO_{250Ar}.

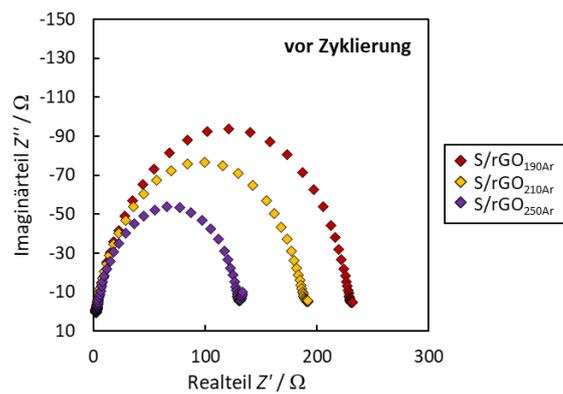


Abbildung 86: Galvanostatische Impedanzspektroskopie (EIS) von S/rGO_{190Ar} (RO→KM), S/rGO_{210Ar} (RO→KM) und S/rGO_{250Ar} (RO→KM)-Elektroden vor Zyklisierung.

V. Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
AM	Aktivmaterial
Ar	Argon
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
BET	Stickstoffphysisorption nach Theorie von Brunauer, Emmet und Teller
C	Kohlenstoff
CB	(Acetylen) Carbon Black (im Deutschen auch: Industrieruß)
CE	Coulomb'sche Effizienz
CHNS (-O)	Organische Elementaranalyse zur Ermittlung der Elementgehalte Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel (mit Berechnung des Sauerstoffgehalts)
CMC	Carboxymethylcellulose
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
CV	Cyclovoltammetrie
DEC	Diethylcarbonat
Delith	Delithierung
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMC	Dimethylcarbonat
DME	1,2-Dimethoxyethan
DOL	1,3-Dioxolan
EC	Ethylencarbonat
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EIS	Elektrische Impedanzspektroskopie
engl.	Englisch
EMC	Ethylmethylcarbonat
FEC	Fluorethylencarbonat
FI(C)	Durchflussmessstelle (mit Regelfunktion) (engl. <i>flow indicator and controller</i>)
FT-IR	Fourier-Transformierte Infrarotspektroskopie
FWHM	Halbwertsbreite (engl. <i>full width half maximum</i>)
GEIS	Galvanostatische (elektrische) Impedanzspektroskopie
GO	Graphitoxid bzw. Graphenoxid (engl. <i>graphite oxide or graphene oxide</i>)
Gr	Graphit
GSC	Galvanostatische Zyklisierung (engl. <i>galvanostatic cycling</i>)
H bzw. H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser (-dampf)
HAXPES	Hartröntgen-Photoelektronenspektroskopie
HF	Flusssäure
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IR	Infrarot (-spektroskopie)

Abkürzung	Bedeutung
Kap.	Kapazität
KM	Kugelmühle bzw. Kugelmahlverfahren
Kum.	Kumuliert (-e)
LEDC	Lithiummethylen-dicarbonat
Li	Lithium
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LiF	Lithiumfluorid
LiNO ₃	Lithiumnitrat
LiOH	Lithiumhydroxid
LiPAA	Lithiierte Polyacrylsäure (engl. <i>lithiated polyacrylic acid</i>)
Lith	Lithiierung
LiTFSi	Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)amid
MS	Massenspektrometrie
NMC	Nickel-Mangan-Kobalt-Oxide
NaCMC	Natrium-Carboxymethylcellulose
n.b.	Nicht bestimmt
O bzw. O ₂	Sauerstoff
OCV	Leerlaufpotential (engl. <i>open circuit potential</i>)
PI	Druckmessstelle (engl. <i>pressure indicator</i>)
P ₂ O ₅	Phosphorpentoxid
PA	Polyamid
PAA	Polyacrylsäure (engl. <i>polyacrylic acid</i>)
PC	Propylen-carbonat
PEEK	Polyetheretherketon
PET	Polyethylenterephthalat
PS	Polysulfid
PVdF	Polyvinylidenfluorid
REM	Rasterelektronenmikroskop (-ie)
RO	Rohröfen
rGO	Reduziertes Graphitoxid bzw. Graphenoxid (engl. <i>reduced graphene oxide</i>)
RST	Reaktivsprühtrocknung (engl. <i>reactive spray drying, RSD</i>)
S	Schwefel
S/(r)GO	Kompositmaterial aus Schwefel und (reduziertem) Graphitoxid
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk (engl. <i>styrene-butadiene rubber</i>)
SHE	Standard-Wasserstoff-Elektrode (engl. <i>standard hydrogen electrode</i>)
SEI	Elektroden-Elektrolyt-Grenzphase (engl. <i>solid electrolyte interphase</i>)
Si	Silizium
Si/rGO	Kompositmaterial aus Silizium und reduziertem Graphitoxid
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TI(C)	Temperaturmessstelle (mit Regelfunktion) (engl. <i>temperature indicator and controller</i>)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl. <i>X-ray diffractometry</i>)

Probenbezeichnungen

Abkürzung	Bedeutung
GO _{US}	Ultraschall-behandeltes Graphitoxid
prGO	Partiell-reduziertes Graphitoxid (hergestellt im Rundhalskolben bei < 350 °C)
rGO _{190Ar}	Reduziertes Graphitoxid hergestellt im Rohrofen bei 190 °C in Ar
rGO _{210Ar}	Reduziertes Graphitoxid hergestellt im Rohrofen bei 210 °C in Ar
rGO _{250Ar}	Reduziertes Graphitoxid hergestellt im Rohrofen bei 250 °C in Ar
rGO _{700Ar}	rGO _{RST} mit zweistündiger thermischer Nachbehandlung bei 700 °C in Ar
rGO _{700Ar/H₂}	rGO _{RST} mit zweistündiger thermischer Nachbehandlung bei 700 °C in Ar/H ₂
rGO _{1000Ar/H₂}	rGO _{RST} mit zweistündiger thermischer Nachbehandlung bei 1000 °C in Ar/H ₂
rGO _{RO}	prGO mit zweistündiger thermischer Nachbehandlung bei 700 °C in Ar
rGO _{KM}	rGO _{RO} , das für 60 min bei 1500 rpm in der Kugelmühle gemahlen wird
rGO _{RST}	Reduziertes Graphitoxid hergestellt via Reaktivsprühtrocknung
S/GO	Komposit aus S und unbehandeltem GO hergestellt im Kugelmahlverfahren
S/rGO _{RST}	Komposit aus S und rGO _{RST} hergestellt im Kugelmahlverfahren (500 rpm, 60 min)
S/rGO _{700Ar/H₂}	Komposit aus S und rGO _{700Ar/H₂} hergestellt im Kugelmahlverfahren (500 rpm, 60 min)
S/rGO _{190Ar}	Komposit aus S und rGO _{190Ar} hergestellt im Kugelmahlverfahren (500 rpm, 60 min)
S/rGO _{190Ar (KM→RO)}	S/GO-Komposit, das im Rohrofen bei 190 °C in Argon reduziert wird
S/rGO _{210Ar}	Komposit aus S und rGO _{210Ar} hergestellt im Kugelmahlverfahren (500 rpm, 60 min)
S/rGO _{250Ar}	Komposit aus S und rGO _{250Ar} hergestellt im Kugelmahlverfahren (500 rpm, 60 min)
Si _{NP}	Silizium-Nanopartikel
Si ₃ rGO _{RST}	Si/rGO-Komposit hergestellt via Reaktivsprühtrocknung mit Si-Anteil = 3 Gew.-%
Si _{5,5} rGO _{RST}	Si/rGO-Komposit hergestellt via Reaktivsprühtrocknung mit Si-Anteil = 5,5 Gew.-%
Si _{11,5} rGO _{RST}	Si/rGO-Komposit hergestellt via Reaktivsprühtrocknung mit Si-Anteil = 11,5 Gew.-%
Si _{11,5} rGO _{700Ar/H₂}	Si _{11,5} rGO _{RST} mit zweistündiger thermischer Nachbehandlung bei 700 °C in Ar/H ₂

VI. Symbolverzeichnis

Lateinische Schriftzeichen

Symbol	Bedeutung	Einheit
A_{ATR}	Abgeschwächte Totalreflexion	-
A_{BET}	Spezifische Oberfläche nach BET	$m^2 g^{-1}$
$A_{C,irr}$	Anteil an irreversibler Kapazität	-
a.u.	Beliebige Einheit (engl. <i>arbitrary unit</i>)	-
C	Kapazität	Ah oder mAh
c	Spezifische Kapazität	$mAh g^{-1}$
C_{delith}	Spezifische Delithierungskapazität	$mAh g^{-1}$
C_{lith}	Spezifische Lithierungskapazität	$mAh g^{-1}$
C_{irr}	Irreversible spezifische Kapazität	$mAh g^{-1}$
C_{dU}	Spezifische differentielle Kapazität	$mAh g^{-1} V^{-1}$
d_p	Partikelgröße	μm
E_B	Bindungsenergie	eV
E_{ww}	Wechselwirkungsenergie	eV
E_A	Aktivierungsenergie	kJ
F	Faraday-Konstante	$C mol^{-1}$
$(\Delta) G$	Gibbs-Energie	J
$(\Delta) H$	Reaktionsenthalpie	$J mol^{-1}$
i	Stromstärke	A
I	Intensität	-
k	Geschwindigkeitskonstante	-
k_0	Häufigkeitsfaktor	$mg^{-1} s^{-1}$
l_R	Normierte Reaktorlänge	-
m	Masse	g
n	Zyklenzahl	-
P	Druck	MPa
q	Verteilungsdichte	%
Q	Ladung	C
R	Ideale Gaskonstante	$J mol^{-1} K^{-1}$
R_i	Innenwiderstand	Ω
R_{CT}	Ladungstransferwiderstand	Ω
$(\Delta) S$	Reaktionsentropie	$J K^{-1}$
t	Zeit	s
T	Temperatur	$^{\circ}C$ oder K
U	Spannung	V
V	Volumen	m^3 oder l
W_{el}	Elektrische Arbeit	J
Z'	Imaginärteil der Impedanz	Ω
Z''	Realteil der Impedanz	Ω

Griechische Schriftzeichen

Symbol	Bedeutung	Einheit
α	Aktivität (auch: effektive Konzentration)	-
η	Dynamische Viskosität	Pa s
η_{IR}	Ohm'sche Überspannung	Ω
η_{CT}	Durchtrittsüberspannung	Ω
η_{diff}	Diffusionsspannung	Ω
θ	Beugungswinkel	°
ν	Wellenzahl	cm^{-1}
ν_{SR}	Scherrate	s^{-1}
σ	Elektrische Leitfähigkeit	S m^{-1}
τ	Verweilzeit	s
χ	Umsatz	-
ω	Elementgehalt	Gew.-% oder at.-%

VII. Verzeichnis eigener Publikationen

Begutachtete Veröffentlichungen

S. Müllner, T. Held, A. Schmidt-Rodenkirchen, T. Gerdes, C. Roth, "Reactive Spray Drying as a One-Step Synthesis Approach towards Si/rGO Anode Materials for Lithium-Ion Batteries", *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, **168**, 120545 (DOI 10.1149/1945-7111/ac429d).

S. Müllner, T. Michlik, M. Reichel, T. Held, R. Moos, C. Roth, "Effect of Water-Soluble CMC/SBR Binder Ratios on Si-rGO Composites using μ - and nm-sized Silicon as Anode Material for Lithium-Ion Batteries", *Batteries*, 2023, **9**, 248 (DOI 10.3390/batteries9050248).

S. Müllner, T. Held, T. Tichter, P. Rank, D. Leykam, W. Jian, T. Lunkenbein, T. Gerdes, C. Roth, "Impact of Functional Groups in Reduced Graphene Oxide Matrices for High Energy Anodes in Lithium-Ion Batteries", *Journal of the Electrochemical Society*, 2023, **170**, 070523 (DOI 10.1149/1945-7111/ace70a).

Tagungsbeiträge

S. Müllner, T. Held, A. Schmidt-Rodenkirchen, T. Gerdes, C. Roth, "Novel Synthesis of Si/rGO Anode Materials for Lithium-Ion Batteries via Reactive Spray Drying", *240th ECS Meeting*, 2021.

S. Müllner, C. Roth, "Reactive Spray Drying Approach Towards rGO As Matrix Material for the Cathode of Li-S Batteries", *241st ECS Meeting*, 2022.

P. Rank, **S. Müllner**, V. Kerling, C. Roth, T. Gerdes "Bio-soluble Glasses for Lithium-Ion Battery Separators", *26th International Congress on Glass*, 2022.

T. Held, **S. Müllner**, K. Stellmacher, C. Roth, "Micro- and Nano-scale Silicon in Si/C-Anode Materials for Lithium-Ion Batteries", *Electrochemistry*, 2022.

S. Müllner, J. Lührs, P. Partovi-Azar, C. Roth, "The role of functional groups in reduced graphene oxide as carbon matrix in Li-S batteries to mitigate polysulfide shuttle", *9th Workshop Lithium-Sulfur-Batteries*, 2022.

P. Rank, **S. Müllner**, C. Roth, T. Gerdes "Thin Glass-Separators for Lithium-Ion Batteries", *AABC Europe*, 2023.

T. Held, **S. Müllner**, C. Roth "Electrochemical Impact of Functional Groups in Reduced Graphene Oxide for Lithium-Ion Batteries", *AABC Europe*, 2023.

P. Rank, S. Spreng, **S. Müllner**, C. Roth, T. Gerdes "Influence of Particle Size and Morphology on Electrochemical Properties of Glass Particle-Based Separators for Lithium-Ion Batteries", *244th ECS Meeting*, 2023.

T. Held, **S. Müllner**, L. Wölfel, C. Roth "Studying Degradation of Micro- and Nano-Scale Silicon in Si/rGO-Anode Materials for Lithium-Ion Batteries – Towards a Fair Comparison", *244th ECS Meeting*, 2023.