

***Elektrospinning von Kathodenmaterialien für
Lithium Ionen Batterien***

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

der Fakultät für Maschinenbau

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Ing. Krystyna Bachtin

Tag der mündlichen Prüfung: 28. 04. 2016

Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. Michael J. Hoffmann

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Helmut Ehrenberg

Danksagung

Die vorliegende Doktorarbeit wurde am **Institut für Angewandte Materialien** des **Karlsruher Instituts für Technologie** und im Rahmen des **Helmholtz Instituts Ulm** angefertigt und durchgeführt.

Ich möchte mich herzlich bei allen bedanken, die mich bei und während meiner Promotion unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt Professorin Christina Roth, die mich durch meine Arbeit leitete, für die freundliche Hilfe, aufmerksame Beratung, die vielen Korrekturen und die entgegenkommende Liebenswürdigkeit. Ich möchte mich herzlich bei Professor Helmut Ehrenberg bedanken, für die hilfsbereite Unterstützung meiner Promotion, fürs Vertrauen und viel Geduld. Ich möchte mich aufrichtig bei Professor Michael Hoffmann bedanken, für die Übernahme der Betreuung meiner Arbeit im Rahmen der Fakultät für Maschinenbau des KIT. Mein aufrichtiger Dank gilt gleichermaßen Dr. Sylvio Indris für die freundschaftliche Zusammenarbeit sowie Weiterführung im letzten Jahr der Promotion. Ich bin Dr. Ruiyong Chen und Dr. Maximilian Kaus sehr dankbar für Hilfe bei der Herstellung der Elektroden und Synthese der Materialien, die sehr wichtig für die Durchführung der Arbeit waren. Ich möchte mich auch bei Dr. Emilie Bekaert und Dr. Kristian Nikolowski bedanken, für die kurzfristige Übernahme der praktischen Betreuung und Hilfe bei der Lösung von Problemen und Beantwortung spezifischer Fragen, vor allem auf dem Gebiet der Elektrochemie. Ich möchte mich ebenso bei Dr. Michael Knapp bedanken für die große Hilfe bei Fragen und Themen aus dem Gebiet der Röntgenbeugung und Strukturaufklärung. Des Weiteren danke ich Dr. Kiran Chakravadhanula für schöne TEM-Bilder und Dr. Dominik Kramer für REM-Messungen, beiden für ein stetes Interesse an der Arbeit und viele hilfreiche Anregungen, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Ebenso danke ich unseren Technikerinnen und Technikern, vor allem Bettina Hunzinger, Vanessa Trouillet und Udo Geckle, sowie unserer Sekretärin Almut Kriese, für die nette Zusammenarbeit und das perfekte Organisieren des Arbeitsumfeldes, sowie allen Doktoranden und Postdocs, Kolleginnen und Kollegen, für das freundschaftliche Miteinander und viele lustige Momente. Allen danke ich für eine freundliche und familiäre Arbeitsatmosphäre, die es leichter machte, sich durch die anstrengende Zeit der Promotion durchzukämpfen.

Ehrenwörtliche Erklärung

Erklärung über weitere Promotionsverfahren

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die wörtlich und inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht und die Satzung des KIT zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in der jeweils gültigen Fassung beachtet habe.

Erklärung über Hilfsmittel

Hiermit erkläre ich, dass für mich Promotionsverfahren außerhalb der Fakultät für Maschinenbau des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) weder anhängig sind noch erfolglos abgeschlossen wurden.

Kurzzusammenfassung

Mittels Elektrosponning als Herstellungsmethode lassen sich 3D-strukturierte Schichten bestehend aus Fasern erhalten. Deren Anwendung in der Kathodenherstellung für Lithium-Ionen-Batterien ist eine vielversprechende Möglichkeit, um die Leistungen der elektrochemischen Energiespeicher zu optimieren und einen alternativen Herstellungsweg für sie zu etablieren. Vor allem im Falle von schlecht leitenden Kathodenmaterialien kann sie von Vorteil sein.

Diese Arbeit befasst sich speziell mit dem Zusammenhang zwischen Material, verstanden als ein eine bestimmte Funktion erfüllender Werkstoff, seiner Morphologie und Struktur, und mit den daraus resultierenden Auswirkungen auf die Funktionsweise, Leistung und einer elektrochemischen Zelle. Dabei wurden viele Charakterisierungs- und Untersuchungsmethoden verwendet, u.a. *in situ* XRD, elektrochemische Tests und mikroskopische Methoden.

Die Art der Verbindung zwischen der aktiven und leitenden Phase hat einen großen Einfluss auf die elektrochemische Eigenschaften und Langlebigkeit einer Batterie. Deshalb wurden konventionelle und elektrogewebene Elektroden, bestehend aus dem gleichen Kathodenmaterial, miteinander verglichen, denn während im Falle der konventionellen Elektroden ist es meistens Ruß, das als leitfähiges Additiv fungiert, sind es im Falle der elektrogewebenen Elektroden Kohlenstofffasern, die die elektronische Leitungswege zwischen den Aktivmaterialpartikeln bilden.

In Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche Ansätze ausprobiert: Herstellung in einem „one step process“ mit Vorstufen des Kathodenmaterials oder Verwendung verschiedener fertiger aktiver Materialien in Pulverform für die Kathodenherstellung. Es konnte dabei gezeigt werden, wie sich die Morphologie und/oder z.B. magnetische Eigenschaften des verwendeten Pulvers auf die entstehende elektrogewebene Struktur auswirken.

Die elektrogewebenen Kathoden charakterisieren sich durch eine offene Porosität der gewebeartigen Faserstruktur, sind „selbststehend“ und brauchen keinen Stromableiter als mechanische Stütze, allerdings ist dann ihre mechanische Stabilität nicht vergleichbar mit der von konventionellen Elektroden. Die offene Porosität ermöglicht die Anwendung von Elektroden mit hohen Schichtdicken, die gut zugänglich für Elektrolyt sind.

Allerdings hat sich gezeigt, dass die elektrogewebenen Elektroden eine Aktivierung bzw. eine zusätzliche chemische Behandlung benötigen, um ihre volle Kapazität erreichen zu können. Dank der REM und TEM Messungen, durchgeführt in der Korrelation mit elektrochemischen Experimenten, konnte gezeigt werden, wie die Aktivierung zustande kommt. Zusätzlich scheint sich die Ausbildung einer CEI anfangs positiv auf die Aktivierung auszuwirken, trägt aber später zur Degradation bei.

Abstract

The electrospinning, as a production method for 3-d structured layers, is a promising way to improve battery performance and may establish an alternative way of battery production. It can be applied for cathode production for lithium-ion batteries. In particular, the application of this method can be beneficial in the case of low conductive cathode materials.

This work focuses on the relationship between the material, as a functional material, its morphology or structure, and the resulting influence on the function and performance of the electrochemical cell. Different characterisation and analysis methods came into use, e.g. *in situ* XRD, electrochemical tests and microscopic studies.

While in the case of conventional electrodes it's usually carbon black, which serves as a conductive additive, in the case of electrospun electrodes the carbon fibers build the electronic transport path between the active particles. The performance and properties of electrodes prepared on the conventional and on the electrospinning way were compared, while the same cathode material was used as the active phase, since the connection between active phase and conductive media has a dominant influence on electrochemical properties and the lifetime of batteries.

Within the frame of this work different cathode materials and different production ways were tested: one step processes with precursors and the processes with the use of powder active materials. It has been demonstrated how the shapes or e.g. magnetic properties of the active powders influence the formation of the electrospun structure.

The electrospun electrodes have an open porosity within a nonwoven fiber structure and don't need necessarily a current collector in form of metallic foil as a mechanical support. However, their mechanical stability is then uncomparably lower than this of conventional electrodes. The open porosity enables application of high thickness electrodes, which are highly accessible for electrolyte.

The electrospun electrodes often exhibit an activation behavior. They reach their full capacity after numerous charge and discharge cycles. The activation mechanism can be explained by increased accessibility of Li^+ ions to the active particles. SEM and TEM measurements were performed in correlation with electrochemical measurements of the electrospun electrodes in order to verify this assumption. The mechanisms responsible for the activation of the electrospun electrodes at the beginning of their life seem also to cause their degradation at the end of their life. In the course of further cycling a decrease of capacity was observed. This was attributed to the growth of cathode electrolyte interface (CEI).

Inhaltsverzeichnis

Motivation	1
Einführung und Zielsetzung	3
Ziel und Fokus dieser Arbeit	7
2. Theorie	9
2.1. Definitionen rund um die Batterie	9
2.2. Theorie: das Elektrosponnen	15
2.3. Theorie: Interkalationsmaterialien der LIB Kathode	22
3. Experimenteller Teil	29
3.1. Die Elektrodenherstellung auf konventionelle Weise	31
3.2. Der Elektrodenherstellungsprozess auf dem Elektrosponnen Weg	35
3.3. Elektrochemische Charakterisierung	44
3.4. Materialanalytik - Strukturelle Charakterisierung	46
Raman-Spektroskopie	46
Elektronenmikroskopie – Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	48
Elementaranalyse für C, H, N, S und O	49
Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	50
Quecksilber-Porosimetrie	51
<i>Ex situ</i> und <i>in situ</i> XRD	52
4. Ergebnisse und Diskussion	55
4.1. Die elektrogewebene Elektrode	55
Elektrosponnen von reinen Polymeren	55
Elektrosponnen mit Präkursor	57

Einsatz von Silikat-Vorstufen	57
Einsatz von Titanat-Vorstufen	61
<i>in situ</i> XRD Hochtemperaturmessungen	66
Elektrogesponnenes Gewebe mit Silikat Vorstufen	66
Verwendung von LiFePO ₄ -Vorstufen	67
Elektrospinning mit Suspensionen	73
4.2. Funktionsweise der elektrogesponnenen Elektrode	84
4.3. Alterung der elektrogesponnenen Elektroden	104
TEM-Untersuchung zur Aktivierung und Alterungserscheinungen	117
5. Zusammenfassung	123
6. Ausblick	125
7. Literatur	129
8. Anhang	139

Motivation

Eine der großen Herausforderungen in der heutigen Welt ist die Entwicklung von alternativen Möglichkeiten der Energieversorgung, in denen Wert auf Nachhaltigkeit, Umweltfreundlichkeit, Wirtschaftlichkeit und Erneuerbarkeit gelegt wird. In Rahmen dieser Vorbereitungen, bekannt unter dem Namen „Energiewende“, werden unterschiedliche Systeme entwickelt, von denen die einen der Stromerzeugung dienen, die anderen Energiewandler sind und wiederum andere als Energiespeicher fungieren. Diese Arbeit entstammt dem Gebiet der Energiespeichersysteme.

Es ist eine große Anzahl an unterschiedlichen Speichersystemen bekannt, die sich in ihren Funktionsprinzipien, Anwendungs- und Entwicklungsmöglichkeiten unterscheiden. In diesem Gebiet sind es wiederum elektrochemische Energiespeichersysteme, welche vor allem in der Elektromobilität eine grundlegende Rolle spielen.

Elektromobilität ist ein Begriff, der elektrische Fahrzeuge unterschiedlicher Art mitsamt der notwendigen Infrastruktur, also auch stationäre Speichersysteme, umfasst. Elektrische Fahrzeuge haben eine lange Entwicklungsgeschichte. Im 19. Jahrhundert wurden nahezu gleichzeitig elektrische und verbrennungsbasierte Motoren entwickelt [Hachette, 1899], [Armand, 2008]. Für autonome Fahrzeuge hat sich der Verbrennungsmotor durchgesetzt. Der elektrische Antrieb hat dagegen Anwendung vor allem in Schienenfahrzeugen mit einer äußeren Energiequelle (von Kraftwerken über elektrische Leitungen) gefunden. Der Grund dafür war der vergleichsweise geringe Wirkungsgrad damaliger Elektromotoren und Akkumulatoren sowie das große Gewicht des Antriebstranges. Eine Entwicklung zur allgemeinen, autonomen und individuellen Nutzung von elektrisch betriebenen Fahrzeugen - vor allem kleiner Elektroautos - wurde erst durch Fortschritte in der Wissenschaft und Technologie ermöglicht, vor allem durch die Entwicklung von kostengünstigen und leistungsstarken Akkumulatoren sowie die Entwicklung von starken Dauermagneten.

Im Forschungsgebiet der elektrochemischen Energiespeichersysteme spielen im Hinblick auf die Elektromobilität neuartige wiederaufladbare elektrochemische Zellen, umgangssprachlich als Akkus oder einfach als Batterien bezeichnet, eine sehr wichtige Rolle. Bisher dominiert der Bleiakkumulator in der Autoindustrie, der für Elektroautos bzw. Hybridautos zu schwer ist und zu geringe Reichweiten ermöglicht. Daher wurden andere Arten von Akkumulatoren entwickelt. Unter anderen wird die wiederaufladbare

Lithiumionenbatterie (LIB) intensiv erforscht und entwickelt. Um die Anforderungen der Elektromobilität zu erfüllen, richtet sich die Forschung und Entwicklung im Gebiet der LIB auf Verkürzung der Ladezeiten, Gewichtsreduktion und Verlängerung der Lebensdauer sowie das Erhalten von höheren Kapazitäten und Nennspannungen. Dies erfolgt durch das Optimieren von vielen kleinen Bausteinen, von der atomaren bis in die mikro- und makroskopische Ebene oder Entwerfen von ganz neuen Konzepten für jede Komponente einer Batterie. Die für jede Ebene charakteristischen physikalischen Prozesse wurden im Bild 1 zusammengefasst:

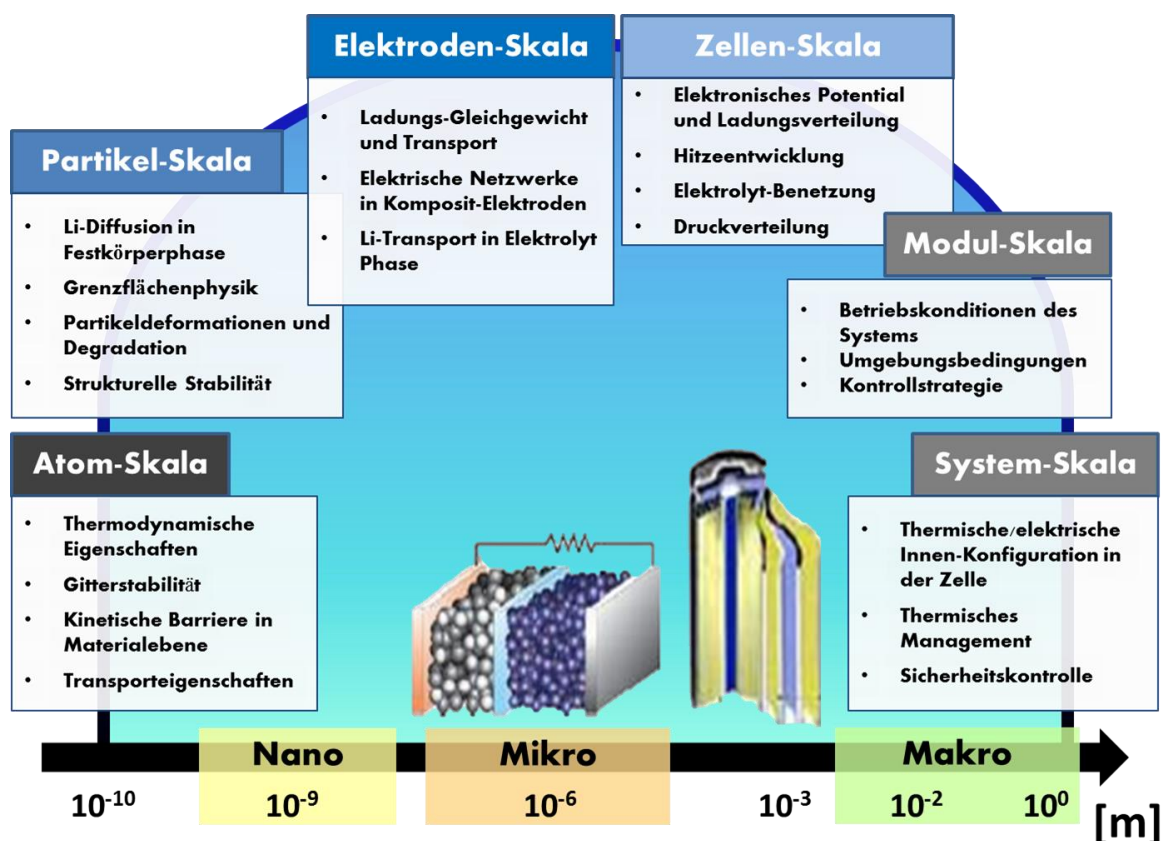


Abbildung 1. Physik des Systems Lithium-Ionen-Batterie von der Atom- bis zur Makroskala [Pesaran, 2012].

In Rahmen dieser Arbeit wird ein kleiner Ausschnitt der obenstehenden Problematik bearbeitet, der die Elektroden-Skala betrifft. Die Forschung in diesem Größenbereich befasst sich speziell mit dem Zusammenhang zwischen Material, verstanden als ein eine bestimmte Funktion erfüllender Werkstoff, seiner Morphologie und Struktur und daraus resultierenden Auswirkungen auf die Funktionsweise und Leistung einer elektrochemischen Zelle.

1. Einführung und Zielsetzung

Allgemeine Einführung in das Themenumfeld dieser Arbeit. Theoretische Grundlagen und Definitionen werden im Kapitel Theorie weiterführend entwickelt.

Im Bereich der Energiespeicherung bildet die Entwicklung der Li-Ionen-Batterie einen weiteren Schritt in Richtung größerer Energiedichten und Leistungsdichten gegenüber früheren konventionellen Batteriesystemen und anderen elektrochemischen Speichersystemen. Diagramm 1 veranschaulicht und vergleicht in Form eines Ragone-Plots Leistungs- und Energiedichten verschiedener Systeme, beinhaltet auch zur Referenz die Energie- und Leistungsdichten von Energiewandlern, dem Verbrennungsmotor (VM) und der Brennstoffzelle (PEM-BZ) [Ragone, 1968], [Winter, 2004].

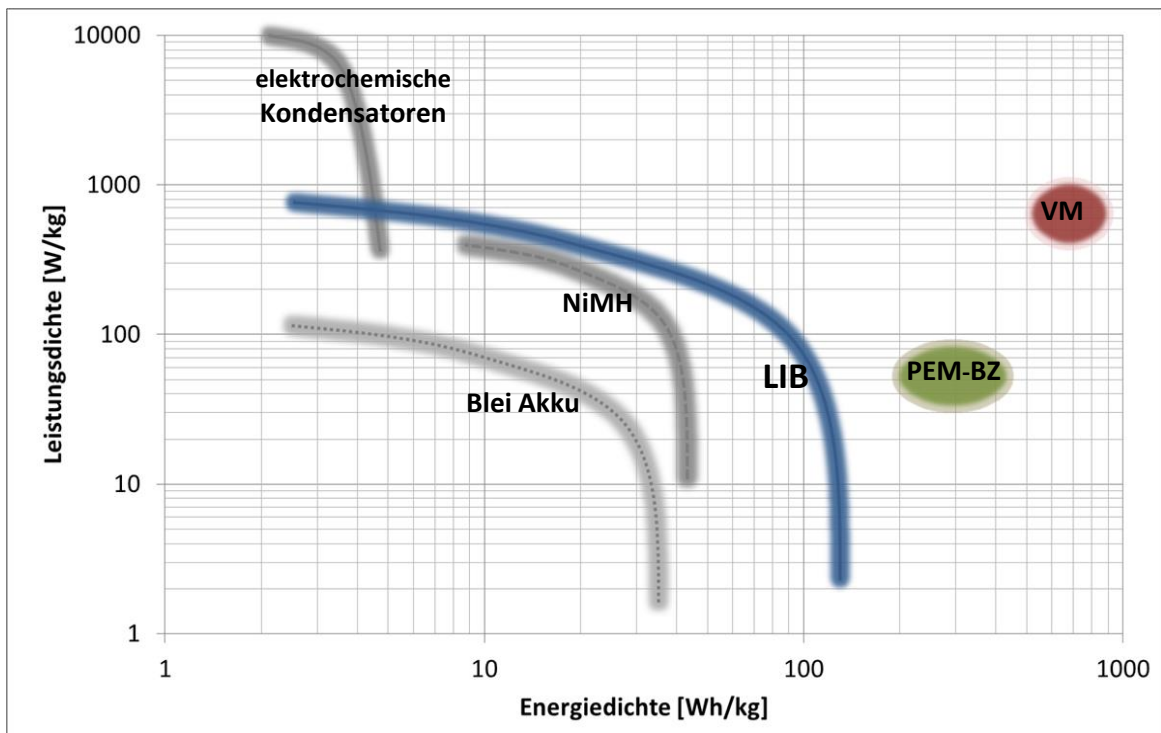


Diagramm 1. Ragone Plot für Energiespeichersysteme, Vergleich zu Verbrennungsmotor (VM) und Brennstoffzelle (BZ).

Für die Entwicklungen innerhalb der Li-Ionen-Technologie kann ein ähnliches Diagramm erstellt werden. Die Lithium-Ionen-Batterien werden ständig weiterentwickelt, um größere Lebensdauern, Kapazitäten, Energie- und Leistungsdichten zu erreichen. Dazu kommen ökologische und ökonomische Bedingungen, die von der Batterie erfüllt werden müssen. Die moderne Li-Ionen-Batterie soll nicht nur leistungsfähiger und langlebiger sein, sondern auch umweltfreundlich und kostengünstig. Um alle diese Bedingungen zu erfüllen, müssen verschiedene Kompromisse getroffen werden und auch al-

ternative Herstellungstechnologien und Herstellungsprozesse in Betracht gezogen werden, da die klassische Batterieherstellung hier an ihre Grenzen stößt. Es gibt kaum mehr Spielraum, den herkömmlichen Prozess noch zu verbessern und zu optimieren. Die klassische bzw. konventionelle Elektrode wird in einer 2D Architektur hergestellt, indem eine metallische Folie – der Stromableiter - mit einer Paste beschichtet wird. In diesem Fall ist die Dicke der Folie mit der aufgetragenen Schicht um ein Vielfaches kleiner als die Breite und Länge der Folie. Die Dicke der metallischen Folie wird minimiert um Gewicht einzusparen. Ein begrenzender Faktor ist dabei die mechanische Stabilität der Folie, die ausreichend für die Produktionsprozesse sein muss. Im Gegensatz dazu, um das Gewichtsverhältnis der elektrochemisch aktiven zu den rein funktionellen Komponenten (Stromsammeler, Separator, Gehäuse etc.) zu optimieren, wird versucht, eine maximal mögliche Menge an aktiver Phase auf den Stromableiter aufzutragen. Einen begrenzenden Faktor in diesem Fall bildet die elektrochemische Performance der Batterie. Mit der Dicke der Schicht verlängern sich der Diffusionsweg der Li-Ionen und die Leitungspfade der Elektronen. Dadurch steigt der Ohm'sche Widerstand, die tiefliegenden aktiven Partikel werden nicht von den Li-Ionen erreicht (besonders bei höheren Lade- /Entlade-Geschwindigkeiten sog. C-Raten) und die Partikel auf der Schichtoberfläche verlieren den elektrischen Kontakt zum Stromableiter [Wang, 2011], [Hu, 2011], [Zheng, 2012]. Unter anderem deshalb werden die Schichten nach dem Auftragen durch Kalandrieren komprimiert. Die Schicht wird dadurch nicht nur dünner und dichter, auch ihre Adhäsion zur Folie und die elektrische Leitfähigkeit verbessern sich damit erheblich. Außer den elektrochemischen gibt es weitere, die Schichtdicke begrenzende Faktoren. Mit wachsender Schichtdicke vermindert sich die Schichtadhäsion zur Folie, gleichzeitig steigt die Neigung zur Rissbildung in der Schicht während des Trocknungsprozesses. Da aber diese Probleme dem Gebiet der Herstellung entstammen und nur indirekt auf die Elektrochemie einen Einfluss haben, wird hier nicht näher darauf eingegangen. Auf diese Weise erreicht die konventionelle Batterieherstellung ihre Grenzen bzw. kann sie als nahezu vollständig optimiert betrachtet werden. Um das aktive Material, also die aktive Phase, noch besser auszunutzen und noch bessere Gewichtsverhältnisse, also höhere Leistungs- bzw. Energiedichten, zu erreichen, muss auf ein neues Batterie- oder Herstellungskonzept zurückgegriffen werden. Da die grundlegenden Funktionsmechanismen der Li-Ionen-Batterie weitgehend erforscht sind (Li-Ionen-Diffusion, Elektronenleitung, Phasenumwandlungen etc.), sind auch Lösungsansätze für diese Herausforderung und für die obengenannten Probleme/Begrenzungen der her-

kömmlichen Elektroden erkannt worden. Eine der vorgeschlagenen Lösungen ist die Herstellung neuartiger Batterien mit einer „3D-Architektur“. Eine andere betrifft die „2D“ Elektrode, die durch nachträgliche Strukturierung auch eine dritte Dimension bekommen kann [Arthur, 2011], [Aricò, 2005]. Seit langer Zeit wird darüber diskutiert und bereits viele Arbeiten beschäftigen sich damit, wie die Nanotechnologie zur Verbesserung von Energiespeichersystemen beitragen kann. Die Möglichkeiten, die die Nanotechnologie bietet, reichen von der Materialsynthese der aktiven Phase für Anoden oder Kathoden bis zur Herstellung der ganzen Elektrode, des Separators, des Elektrolyten – die Einsatzmöglichkeiten sind noch lange nicht erschöpft. Im Falle der LIB kann sie für die Erzeugung von 3D-Strukturen bzw. 3D-Strukturierung von Zellenkomponenten, vor allem der Elektroden, benutzt werden. Als Ziel einer solchen Strukturierung der Batteriekomponenten wird ihre funktionsgerechtere, optimierte Gestaltung gesehen. Es gibt viele Verfahren, die sich dafür eignen, manche lassen sich problemlos zum industriellen Maßstab hochskalieren, andere finden nur in der kleinen Laborskala Anwendung. Unter den vorgeschlagenen Verfahren befinden sich templatgestützte Synthesemethoden [Schüth, 2003], sich selbstorganisierende Strukturen [Nam, 2006], Strukturierung von Schichten mittels Laserstrahlung [Pfleger, 2012] und Herstellung von Geflechten und Vliesen aus mikro- und nanometrischen Fasern [Hu, 2011], [Lai, 2010]. Eine der möglichen Strukturierungsmethoden, die Lithographie – beispielweise Strukturierung mit dem Laser, kann an dünnen Filmen angewendet werden. Somit kann die dritte Dimension auch bei der beschriebenen „2D-Herstellungsmethode“ mit Hilfe des Lasers nachträglich erzielt werden.

Das besondere Interesse und der Fokus der Forschung gelten den Fasern als 1-dimensionalen Objekten und den daraus gebauten 3D Strukturen. Eine der effektiven Methoden zur Herstellung von solchen Fasern ist das Elektrospinnen (oder aus dem Englischen *electrospinning*). Diese Methode ist leicht in den großen Maßstab hochskalierbar und relativ unkompliziert, was den Kostenfaktor positiv beeinflusst. Das Prinzip des Elektrospinnings liegt im Zusammenspiel zwischen Elektrostatik und dem Verhalten von viskosen Flüssigkeiten unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes und wird im nächsten Kapitel ausführlich beschrieben.

Allgemein lässt sich der Erfolg der Strukturierung vor allem in einer verbesserten Benetzbarkeit der Elektrode durch den Elektrolyten sowie bessere räumliche Zugänglichkeit des Elektrolyten zum aktiven Material und dadurch bessere Ausnutzung des Elekt-

rodenvolumens erklären. Das Erschaffen von mechanisch und chemisch stabilen Leitungspfaden, sowohl für Elektronen wie auch für Ionen (offene Porosität), und eine funktionsoptimierte Verteilung der aktiven Teilchen in der Elektrodenstruktur führt zur Verbesserung der Batterieeigenschaften.

Mithilfe der Elektrosinning-Methode können die Partikel der aktiven Phase direkt in die Faser eingebunden werden sowie die mikrostrukturellen Eigenschaften, wie Faserdurchmesser und Porosität, eingestellt werden. Auf diese Weise kann die Verwendung von Faserstrukturen zu Vorteilen führen, die sich aus einem verbesserten elektrischen Kontakt und einer erhöhten mechanischen Stabilität ergeben. Im Falle einer durch das Elektrosinnen funktionsgerecht hergestellten Elektrode werden diese Zusammenhänge schematisch im Bild 2 dargestellt.

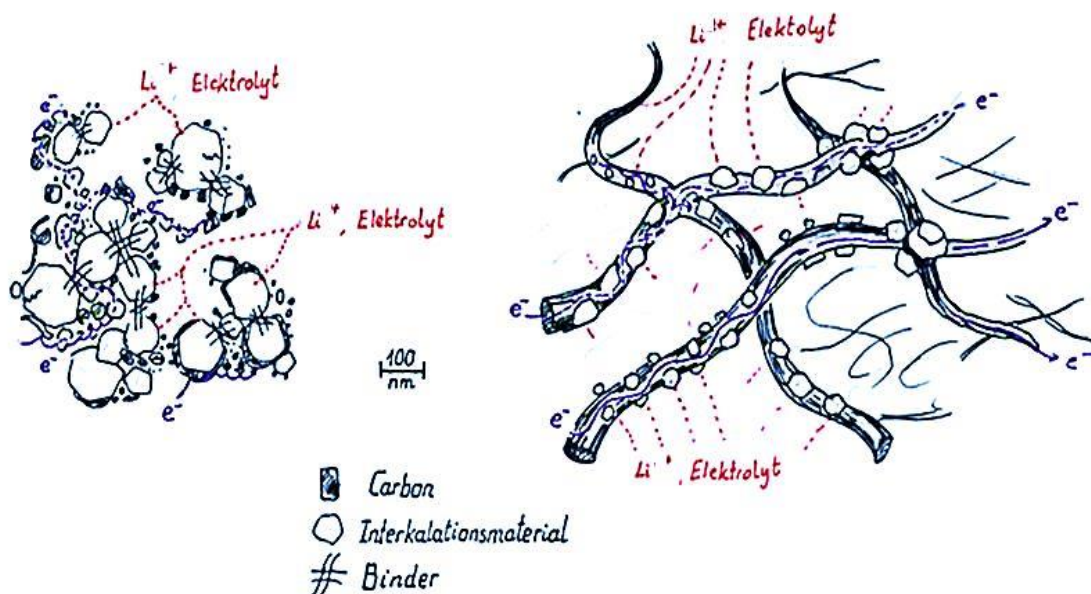


Abbildung 2. Unterschiede im Aufbau einer konventionell und einer durch Elektrosinning hergestellten Elektrode.

Ein anderer Aspekt sind die Alterungsphänomene in der LIB. In den kommerziell klassisch hergestellten Lithium-Ionen-Zellen sind die Alterungsmechanismen weitgehend erklärt und in vielen wissenschaftlichen Artikeln beschrieben worden [Markovsky, 2003], [Vetter, 2005], [Broussely, 2005]. Zum Leistungsabfall der Batterie tragen unterschiedliche Prozesse in allen Komponenten der Batterie, vom Stromsammler, Elektrolyt, Separator bis zu beiden Elektroden bei. Um im Rahmen des Fokus der Arbeit zu bleiben, wird nur auf die Prozesse an der Kathode näher eingegangen. Die Alterungserscheinungen der Kathode betreffen sowohl das aktive Material (die elektrochemisch aktive Phase, z.B. Kristallite des Interkalationsmaterials) wie auch die elektrisch leitende

Phase (meistens Leitrüß) und das Binderpolymer und den Stromsammler selbst. Die Hauptprobleme lassen sich dabei in folgende Gruppen unterteilen:

- Kristallite der aktiven Phase: Entstehung von Rissen und Brüchen, irreversible Phasenumwandlung zur inaktiven Phase, chemische Zersetzung des Materials – je nachdem welches Material in Betracht bezogen wird,
- Die elektronenleitende Phase: Reagglomeration, Ablösen vom Stromsammler, von aktiven Teilchen und voneinander was im Verlust des elektrischen Kontakts resultiert,
- Stromsammler: anodische Korrosion während des Wiederaufladens der Batterie,
- Elektrodenoberfläche: Bildung einer unlöslichen Schicht auf der Elektrode, die den Zugang von Lithium-Ionen zur kristallinen Oberfläche behindert.

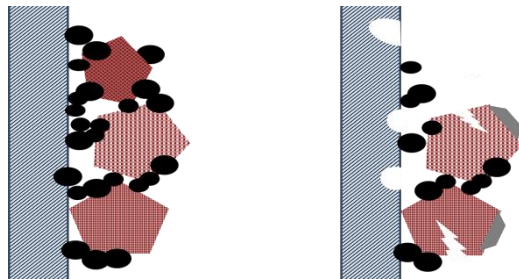


Abbildung 3. Degradation der Elektrode einer konventionellen Batterie Die Abb. stellt die erwähnten Alterungsmechanismen in einer klassisch hergestellten Kathode schematisch, vereinfacht dar, anhand von Vetter et al. [Vetter, 2005].

Ziel und Fokus dieser Arbeit ist es, obengenannte Zusammenhänge für über Elektrospinnen 3D-strukturierte Kathoden aufzuklären. Um den Einfluss der Morphologie auf die elektrochemischen Eigenschaften zu studieren, wurden Kathoden, die weiterhin als „elektrogesponnene“ und „konventionelle“ bezeichnet werden, charakterisiert und verglichen. Erforscht wurden vor allem die Unterschiede in den Alterungsprozessen sowie die Auswirkungen der geänderten Elektrodenarchitektur auf die elektrochemischen Prozesse und deren Ablauf. Bei der Charakterisierung der unterschiedlich hergestellten Kathoden wurden somit außer elektrochemischen Messmethoden vor allem abbildende Charakterisierungsmethoden wie SEM und TEM angewendet, aber auch XRD Messungen, auch *in situ*, die auf verschiedenen Etappen des Elektrodenlebens (von der Herstellung bis zum Leistungsabfall durch Alterung) durchgeführt wurden, um die ablaufenden Prozesse zu verfolgen und zu analysieren. Da für eine industrielle Anwendung auch Herstellungskosten, Umweltverträglichkeit und Sicherheit eine entscheidende Rolle spielen, wurden sie für die unterschiedlichen Herstellungsmethoden abgeschätzt.

2. Theorie

2.1. Definitionen rund um die Batterie

In diesem Kapitel werden einige Definitionen eingeführt und die theoretischen Grundlagen der Funktionsweise der Lithium-Ionen-Batterien sowie Eigenschaften und Degradationsmechanismen der verwendeten Interkalationsmaterialien beschrieben.

Als Batterie wird oft umgangssprachlich auch eine einzelne galvanische Zelle, manchmal auch eine Halbzelle bezeichnet. Korrekterweise ist eine Batterie („*batteria*“ *lat/ital für Serie, Satz*) ein Zusammenschluss von vielen einzelnen galvanischen Elementen. Ein galvanisches Element hingegen ist eine, zu Ehren ihres Erfinders Giorgio Galvani, benannte Zelle zur Speicherung von elektrischer Energie auf chemischem Weg. Eine galvanische Zelle besteht immer aus zwei Materialien mit unterschiedlichen chemischen Potentialen, die in einen ionenleitenden Elektrolyt gebracht werden. Die so räumlich voneinander getrennten Materialien werden als positive und negative Elektrode bezeichnet. Um ein thermodynamisches Gleichgewicht zu erreichen, strebt das System einen Ausgleich des Potentialunterschieds zwischen den Elektroden an, der durch Ionenmigration erfolgt.

Gleichung 1.1 definiert das chemische Potential μ als Ableitung der freien Gibbs-Energie (freien Enthalpie) G , nach der Teilchenanzahl N einer gegebenen Spezies, für den Fall des thermodynamischen Gleichgewichts.

$$\mu = \frac{\partial G}{\partial N} \quad \text{(Gleichung 1.1)}$$

Die folgende Gleichung 1.2 berücksichtigt zusätzlich die Abhängigkeit des chemischen Potentials von der Aktivität der jeweiligen Spezies - ihrer effektiven Konzentration a und das Auftreten elektrischer Potentialdifferenzen an den Grenzflächen der Elektroden.

$$\mu_{ec} = \mu^\circ + RT \ln a + zF\varphi \quad (\mu_{ec}(\varphi=0) = \mu) \quad \text{(Gleichung 1.2)}$$

wobei R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, μ das chemische Potential, μ° das chem. Potential bei Standardbedingungen und μ_{ec} das elektro-chemische Potential der jeweiligen Spezies unter Standardbedingungen ist [Hamann, Vielstich, 2005]. Der Term $zF\varphi$ beschreibt dabei den Einfluss des Potentials auf die geladene Spezies. Er stellt die elektrische Arbeit dar, die zusätzlich zu μ verrichtet werden muss, um ein Mol

einer z-fach geladenen Komponente ins Innere einer sich auf dem Potential φ befindlichen Phase zu bringen. Dabei ist F die Faraday-Konstante und φ das Galvani-Potential, welches aus der Summe aus Innerem Potential und Oberflächenpotential der Phase entsteht [Hamann, 2005], [Plieth, 2008]. Sobald die Konzentration einer Spezies innerhalb eines elektrochemischen Systems variiert, bildet sich ein Gradient des chemischen Potentials $\Delta\mu$ aus.

$$\Delta\mu = -zFE \quad (\text{Gleichung 1.3})$$

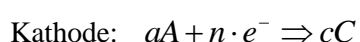
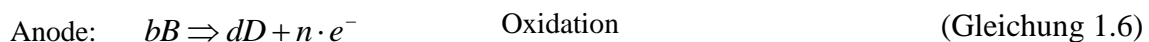
Die Differenz des chemischen Potentials führt, aufgrund der Tendenz zum Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts, zur Entstehung einer Triebkraft für die Minimierung der Gibbs-Energie G . Das Elektrodenpotential E ($\Delta\varphi$) entsteht somit durch die Trennung elektronischer und ionischer Spezies als eine elektrostatische Kraft, die der chemischen Triebkraft entgegenwirkt. Der Potentialunterschied zwischen den Elektroden bestimmt die Zellspannung U^0 im Gleichgewicht (Leerlaufspannung oder OCV – open circuit voltage) [Pletcher, 1991].

$$U^0 = E^{0,(+)} - E^{0,(-)} = \Delta E^0 = \frac{-\Delta G^0}{z \cdot F} \quad [\text{V}] \quad (\text{Gleichung 1.4})$$

Den Potentialunterschied der Komponenten bezüglich deren Konzentration a und die Leerlaufspannung korreliert die Nernst-Gleichung für ein elektrochemisches System (in Schreibweise für Lithium, dabei steht K für die positive Elektrode – die Kathode und A für die negative – die Anode)

$$E = -\frac{RT}{z_{Li}F} \cdot \ln \left[\frac{a_{Li}^K}{a_{Li}^A} \right] \quad (\text{Gleichung 1.5})$$

Die Elektroden der Zelle sind als Kathode und Anode definiert für den Fall ihrer Entladung, also wenn durch einen äußeren Stromkreis, eventuell mit einem Abnehmer, elektrischer Strom fließt.



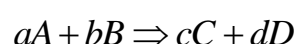
Reduktion

$A = \text{positive Elektrode}$

$B = \text{negative Elektrode}$

$n = \text{Anzahl der Elektronen}$

Gesamtreaktion



Ein poröser Separator verhindert einen direkten mechanischen und somit elektrischen Kontakt (Kurzschluss) zwischen den beiden Elektroden, ermöglicht aber den ionischen Kontakt über den Elektrolyten, mit dem der Separator getränkt ist. Während der Entladung wandern die Li-Ionen von der Anode mit einem höheren Potential durch den Elektrolyt hin zur Kathode mit einem niedrigeren Potential, um den Potentialunterschied auszugleichen - gleichzeitig wandern Elektronen durch den äußeren Stromkreis von der Anode zur Kathode, um externe Arbeit zu verrichten. Auf diese Weise wird die chemisch gespeicherte Energie in die elektrische (im äußeren Stromkreis) umgewandelt. Die sekundären Zellen, zu denen die Li-Ionen-Sekundärzellen zählen, funktionieren über einen Shuttle-Mechanismus, der Li-Ionen zwischen den Elektroden mittels des ionenleitenden Elektrolyten wandern lässt. An der positiven Elektrode läuft nur die Reduktions-Reaktion (Entladung) spontan ab. Die Oxidation findet von außen erzwungen statt. Beide Prozesse, das Entladen und Wiederaufladen der Zelle, wurden schematisch in Abbildung 3 dargestellt.

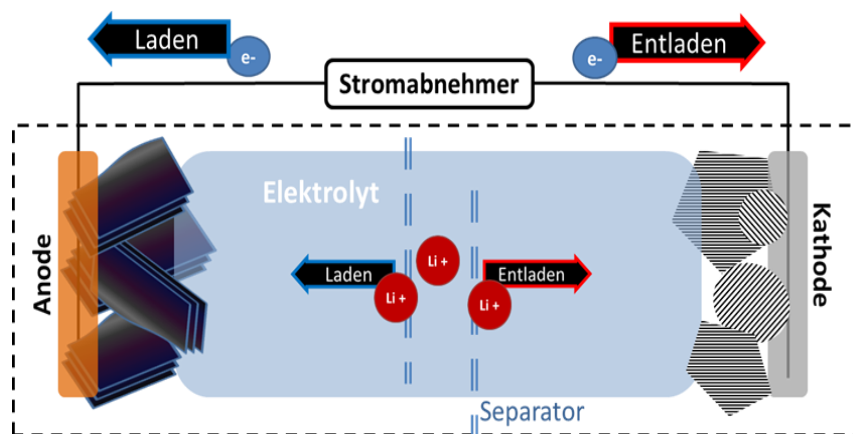


Abbildung 4. Funktionsprinzip einer Lithium-Ionen-Batterie

Der Grad der Reversibilität dieser Prozesse hat dabei einen großen Einfluss auf die Lebensdauer der Batterie [Vetter, 2005]. Die irreversibel ablaufenden Prozesse führen zur Verringerung der Kapazität der Zelle, die als die maximal erreichbare Ladungsmenge, die die Zelle speichern und wieder abgeben kann, definiert wird. Gleichung 1.7. bestimmt den Zusammenhang zwischen der Kapazität, dem Ladungsstrom und der Zeit.

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} I(t) \cdot dt \quad [\text{Ah}] \quad (\text{Gleichung 1.7})$$

Die Ladungsmenge bezogen auf das Gewicht der Reaktanden ergibt die theoretische spezifische Kapazität. Die Einheit der spezifischen Kapazität wird meistens in [Ah/kg] oder [mAh/g] ausgedrückt (Gleichung 1.8.). Dabei steht n_e für die Anzahl der Elektronen und m_i für die Molmasse der Substanz. Die theoretische Kapazität eines aktiven Kathoden- oder Anodenmaterials kann somit berechnet werden und stellt ein Hauptcharakterisierungsmerkmal eines aktiven Materials dar.

$$q_{th} = \frac{n_e \cdot F}{\sum_i m_i} \quad [\text{Ah/kg}] \quad (\text{Gleichung 1.8})$$

Die Elektrode oder die Zelle als Ganzes wird meistens mit Hilfe der spezifischen Energie und der Energiedichte charakterisiert werden. Somit kann der Energieinhalt pro Gewicht- und Volumeneinheit einer Batterie angegeben werden. Die theoretische spezifische Energie wird als w_{th} bezeichnet und berechnet sich aus der Gleichung 1.9.:

$$w_{th} = \frac{n \cdot F \cdot \Delta E^0}{\sum_i m_i} \quad [\text{Wh/kg}] \quad (\text{Gleichung 1.9})$$

Die theoretische Energiedichte $W_{V, th}$ wird wiederum durch Teilen der Gibbs-Energie-Änderung durch das Volumen der Reaktanden V_i erhalten (Gleichung 1.10)

$$W_{V, th} = \frac{n_e \cdot F \cdot \Delta E^0}{\sum_i V_i} \quad [\text{Wh/l}] \quad (\text{Gleichung 1.10})$$

Verwandte Charakterisierungsgrößen stellen die spezifische Leistung und Leistungsdichte dar, deren Einheiten meistens entsprechend in [W/kg] und [W/l] ausgedrückt werden. Sie geben Auskunft über die mögliche Energieausbeute bezogen auf die Zeit.

Ein weiterer wichtiger Begriff ist die Lade- und Entladerate, auch C-Rate genannt. Sie beschreibt das Zeitfenster, in dem eine vollständige Ladung oder vollständige Entladung der Zelle stattfindet. Das C steht dabei für die theoretische oder nominale Kapazität einer Zelle oder Batterie (ausgedrückt in Ah). Demnach bedeutet die C-Rate von 1C das vollständige Entladen bzw. Laden innerhalb einer Stunde und eine Rate beispielweise von C/20 bedeutet die vollständige Ladung oder Entladung innerhalb von 20 Stunden. Die Gleichung 1.11 definiert die C-Rate als den Ladestrom I_c oder Entladestrom I_a geteilt durch die nominelle Kapazität:

$$C = \frac{\text{Lade - oder Entladestrom}}{\text{nominelle Kapazität}} = \frac{I_{a/c}}{Q_0} \quad (\text{Gleichung 1.11})$$

Die Zellspannung unter Stromfluss zeichnet sich im Vergleich zur OCV (open circuit voltage) durch Polarisationsverluste aus. Verantwortlich dafür sind Ohm'sche Widerstände und die kinetische Hemmung eines oder mehrerer Teilschritte der elektrochemischen Reaktionen. Da die Elektrodenreaktion eine Abfolge mehrerer Prozesse darstellt, ist die Überspannung die Summe der an der Elektrode für den Ablauf der Prozesse benötigten Überpotentiale. Die einzelnen Überpotentiale η sind nicht konstant und werden in Abhängigkeit von ihrer Herkunft durch eine Vielzahl weiterer Parameter beeinflusst. Das Vorzeichen der jeweiligen Komponente hängt von der Richtung der elektrochemischen Reaktion ab. Für reduktive Prozesse werden die Überpotentiale negativ, für oxidative Prozesse positiv. Die einzelnen Überspannungen führen zu einer Verringerung der nutzbaren Zellspannung:

$$E_{(I \neq 0)} = E_{eq.} + \eta_{\Omega} + \eta_{ac} + \eta_c \quad (\text{Gleichung 1.12})$$

Dabei sind

η_{ac} - die Aktivierungsüberspannung: ergibt sich aus der Aktivierungsenergie, die notwendig ist, um eine elektrochemische Reaktion zu starten. Dazu gehören der Ladungsdurchtritt und das Abstreifen der Solvationsschicht eines Ions an der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode. Daher wird sie auch als Durchtrittsüberspannung bezeichnet.

η_{Ω} - die Ohm'sche Überspannung: setzt sich aus dem ionischen Widerstand des Elektrolyten, dem elektronischen Widerstand der Elektrodenschicht und den Widerständen der aktiven und stromleitenden Phase, des Stromsammlers, sowie den an den Grenzflächen auftretenden Kontaktwiderständen zusammen. Sie ist dem Ohm'schen Gesetz nach proportional zum fließenden Strom.

η_c - die Konzentrationsüberspannung: resultiert aus der Konzentrationsabnahme der reagierenden Spezies (hier Li-Ionen) im Elektrolyten in der Nähe der Elektroden. Die Konzentration von Reaktanten an der Elektrodengrenzfläche ist abhängig von der Geschwindigkeit der Diffusion im Elektrolyten. Je größer der Konzentrationsgradient, desto höher ist die Überspannung, die aufgebracht werden muss, um die Elektrodenreaktion

mit konstanter Rate ablaufen zu lassen. Im Grenzfall (i_{\max}) sinkt die Konzentration an der Elektrodengrenzfläche auf null. Eine andere Art von Aktivierungsüberspannung ist die Kristallisationsüberspannung bzw. Keimbildungsüberspannung η_{crys} , die bei elektrochemischer Metallabscheidung, beispielweise Lithium-Dendritenwachstum auftritt.

Die auftretenden Überspannungen werden im Bild 5 zusammengefasst.

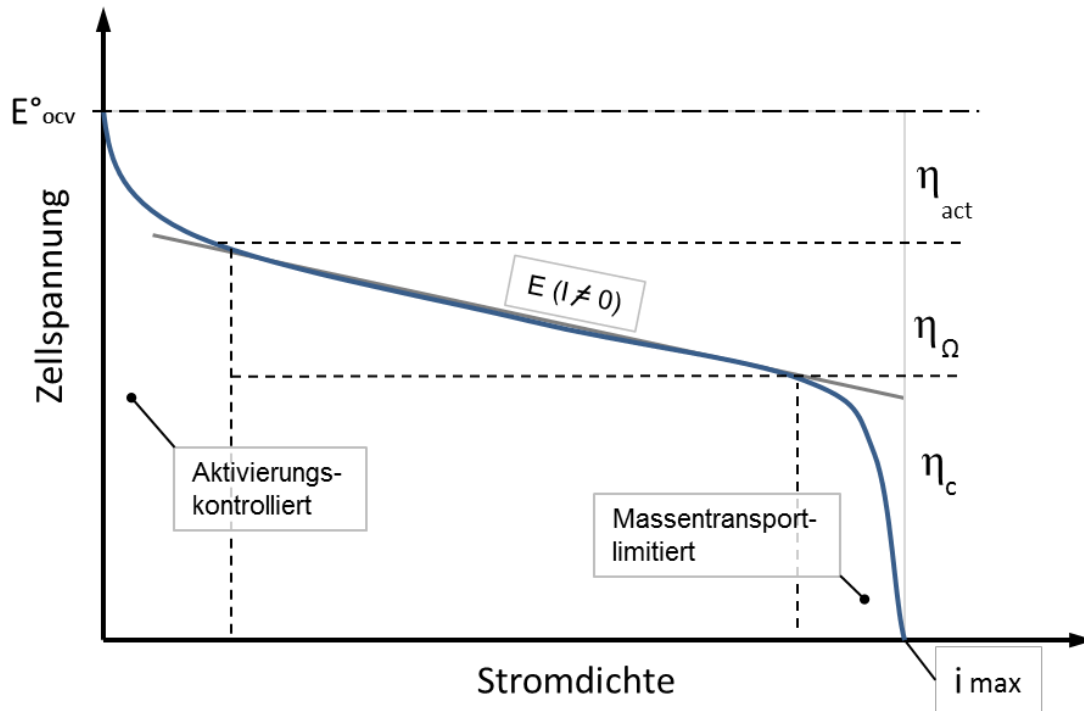


Abbildung 5. Zellspannungsverlauf als Funktion der Stromdichte und der Anteil der verschiedenen Überpotentiale.

2.2. Theorie: das Elektrosponnen

Es gibt eine Vielzahl von verschiedenen Methoden, um nanoskalige Materialien herzustellen, wie die solvothermale Synthese [Choi, 2005], selbstorganisierende Systeme (self-assembly) [Palmer, 2008], Grenzschichtsynthesetechniken (interface synthesis techniques) [Huang, J., 2003], Gasphasenmethoden (vapor-phase methods) [Fan, 2005], templatgestützte Synthesemethoden (template-directed methods) [Steinhart, 2002], und Lithographie [Zhao, 1997]. Die meisten der Methoden sind jedoch entweder kostspielig, benötigen komplizierte Apparaturen oder eignen sich nur, um geringe Mengen herzustellen.

Das Elektrosponnen (oder Elektrosponning nach dem Englischen *electrospinning*) ist hingegen eine relativ einfache und kostengünstige Methode um nano- bis mikrometrische Fasern und Fasernetzwerke in einem kontinuierlichen Prozess herzustellen. Die Fasern und Fasernetzwerke, die Durchmesser auf der Submikrometerskala besitzen (10^{-2} – $10\mu\text{m}$), weisen bemerkenswerte Eigenschaften auf, wie ein großes Verhältnis der Oberfläche zum Volumen oder große Steifigkeit im Vergleich zu anderen Formen des Materials [Greiner, 2007], [Kotek, 2008], [Reneker, 2008], [Agarwal, 2010]. Die Methode wurde bereits in den 30er Jahren des vorigen Jahrhunderts entwickelt und patentiert [Formhals, 1934, 1939 und 1940]. Die Grundlagen und Prinzipien dafür liegen noch viel weiter in der Vergangenheit. Die erste Beobachtung des elektrostatischen Einflusses auf die Oberfläche eines Wassertropfens wurde im Jahr 1600 dokumentiert (W. Gilbert) [Lyons, 2005], die Grundlagen der Entstehung von Aerosolen im elektrischen Feld aus Flüssigkeitstropfen beschrieb G.M. Bose in 1745 [Greiner, 2007]. Dieser Prozess wurde weiter von mehreren Forschern studiert: L. Rayleigh in 1882 [Lyons, 2005], W.J. Morton [Morton, 1902], J.F. Cooley [Cooley, 1902 und 1903] sowie J. Zeleny [Zeleny, 1914 und 1917].

Eine erste kommerzielle Anwendung fand das Elektrosponning erst in den frühen 1990er Jahren, nachdem die Herstellung von dünnen Fäden aus einer großen Anzahl unterschiedlicher Polymere versucht wurde [Reneker, 1996], [Huang, 2003], [Frenot, 2003]. Weitere Anwendungen für diese Methode wurden erst unlängst erkannt und ihr Aufstieg ist untrennbar mit dem Aufstieg der Nanotechnologie verbunden, was die exponentiell steigende Anzahl der Artikel mit den Schlüsselwörtern „electrospinning“ und „nanofibers“ beweist (Abb. 6).

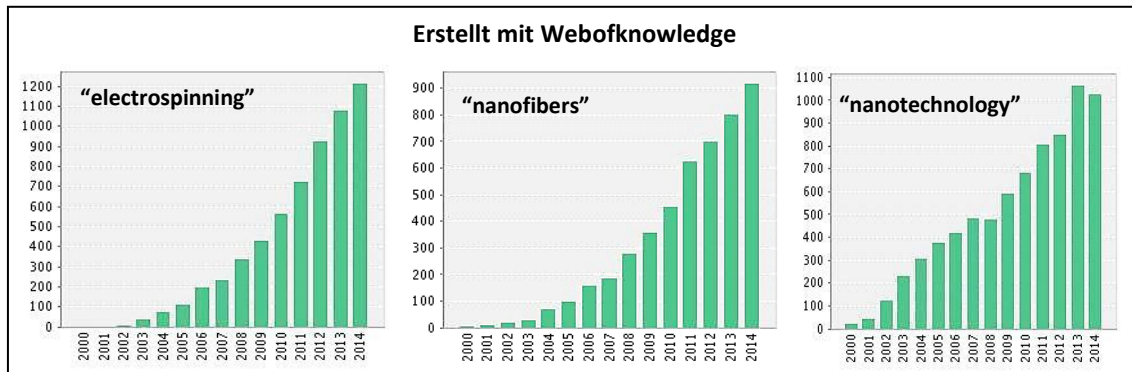


Abbildung 6. Anzahl der Artikel aus dem Bereich „Materials Science“ pro Jahr mit dem Schlüsselwort „electrospinning“, „nanofibers“ und „nanotechnology“.

Die elektrogewebenen Nanofaser-Netzwerke und Membranen weisen ein geringes Gewicht, gleichmäßige Durchmesser- und Porengrößenverteilung, kleine Porengröße und hohe Durchlässigkeit auf. Daher hat heutzutage das Elektrosponnen ein breites Spektrum von Anwendungen, die vom Medizin- und Agrarbereich über Textilien- und Sensorenherstellung hin zur Herstellung von hocheffektiven Filtersystemen reichen [Huang, 2003], [Frenot, 2003]. Die Hauptanwendung liegt zurzeit bei der künstlichen Gewebezüchtung sowie der Medikamentenzufuhr. Der Gebrauch von elektrogewebenen Komponenten für allgemeine Energieanwendungen wurde in mehreren Artikeln rekapituliert [Ramakrishna, 2006], [Laudenslager, 2010], [Cavaliere, 2011], [Dong, 2011]. Im Bereich der Energiespeicherung befinden sich die durch Elektrosponnen hergestellten Komponenten noch in der Forschungsphase und in der Entwicklung bzw. wird noch nach Anwendungen für diese Methode gesucht. Bereits angewendet wird Elektrosponnen für die Separatorenherstellung für Li-Ionen-Batterien und Membranen für Brennstoffzellen [Choi, 2003], [Gao, 2006], [Yang, 2009]. An Anwendungsmöglichkeiten vom Elektrosponnen für die Elektrodenherstellung wird seit wenigen Jahren geforscht, die ersten Berichte zu diesem Thema stammen aus den Jahren 2007 -2009 [Pampal, 2015].

Das Elektrosponnenprinzip beruht auf der Wechselwirkung zwischen einer elektrostatisch geladenen viskosen Flüssigkeit und dem elektrischen Feld. Als solche Flüssigkeiten eignen sich Polymerlösungen (das Nassspinnverfahren) oder Polymerschmelzen, die eine genügende Kettenlänge bzw. Molmasse und somit Viskosität aufweisen. Die spezifische Kapazität $[\eta]$ eines Polymer-Lösemittel-Paares ist mit der Mark-Houwink-Sakurada Gleichung gegeben:

$$[\eta] = KM^a \quad (2.1)$$

Dabei sind K und a Konstanten charakteristisch für ein Polymer-Lösemittel-Paar gegebener Temperatur, M ist die Molmasse des Polymers [Haghi, 2007].

Der in der Abbildung 7 dargestellte typische Aufbau besteht grundsätzlich aus drei Bauteilen: einer mit Polymer gefüllten Spritze mit leitfähiger Kanüle, einer geerdeten Sammelelektrode und einem Generator für die Hochspannung zwischen der Kanüle und der Sammelelektrode.

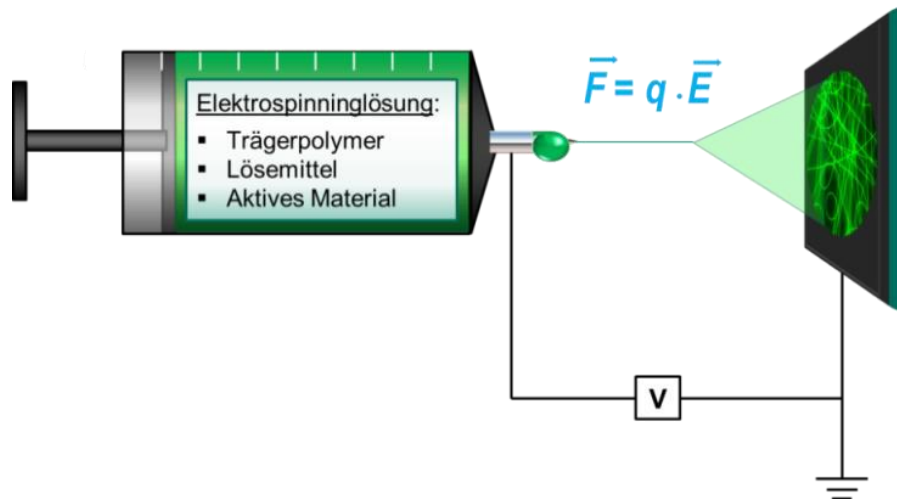


Abbildung 7. Elektrospinningprozess – Prinzip

Ein Tropfen wird beim Anlegen des elektrischen Feldes positiv geladen und verformt sich, angezogen zur Gegenelektrode mit negativer Polarität. Der Tropfen erreicht eine Kegelform, die bei der kritischen Spannung die Form des Taylor-Kegels („Taylor cone“) [Taylor, 1969] erreicht, der im Gleichgewicht zwischen der elektrostatischen Feldstärke und der Oberflächenspannung einen Öffnungswinkel von $49,3^\circ$ aufweist (Bild 8).

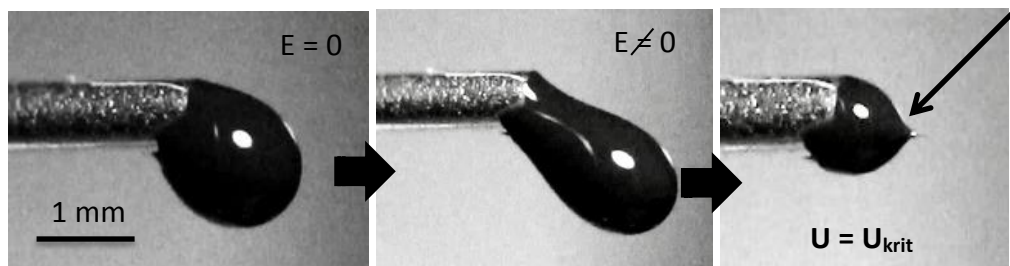


Abbildung 8. Der Taylor-Kegel (siehe Pfeil) und die Entstehung des Polymerstrahls (jet)

Sobald die elektrische Spannung (bzw. elektrisches Kraftfeld) die Oberflächenspannung übersteigt, entsteht entlang der Entstehungslinie des Taylor-Kegels ein Polymerstrahl (engl. *polymer jet*), der in Richtung der Sammelelektrode beschleunigt einem Elongationsprozess unterliegt. Dieser Prozess erfolgt typischerweise in zwei Stadien. In dem ersten Stadium wird die Polymerlösung aus der metallischen Kanüle (oder einer stumpfendigen Injektionsnadel) geradlinig in Form eines Strahles in Richtung der Ge-

genelektrode beschleunigt. Im zweiten Stadium unterliegt der Strahl einer seitlich zur Flugrichtung gerichteten Instabilität, die zu einer Spiralbewegung führt und immer größere Schleifen erzeugt. Sie wird im Englischen als „bending instability“, also Krümmungsinstabilität bezeichnet.

Dieser Prozess wird durch Repulsionskräfte (Coulombsche Kraft im aufgeladenen Polymerstrahl) initiiert. (Bild 9, [Reneker, 2008]). Sie führen zu Biegungen und Krümmungen des Fiberjets, weiter als „Aufwirbelung“ bezeichnet, so dass durch Lorentzkraft und Fliehkräfte eine extreme Verlängerung bei gleichzeitiger Durchmesserreduktion zu Stande kommt [Subbiah, 2005], [Reneker, 2008].

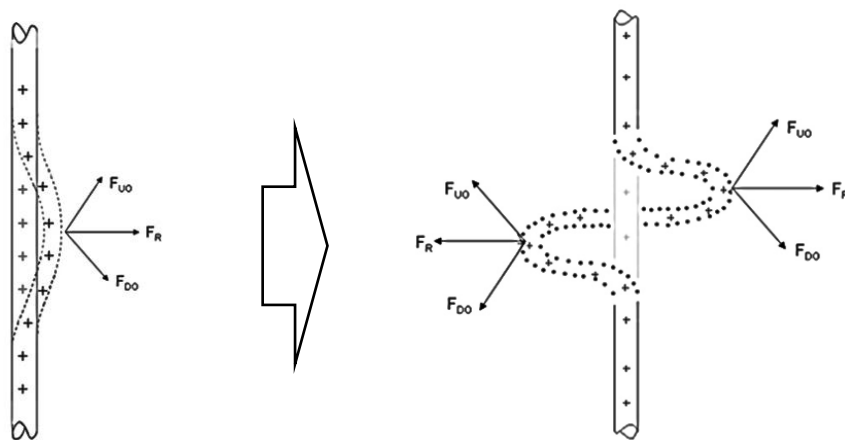


Abbildung 9. Repulsionskraft (Coulombsche Kraft) führt zu Krümmungen des Polymerstrahls [Reneker, 2008].

Gleichzeitig erfolgt das Verdampfen des Lösungsmittels, im Falle von Polymerlösungen, oder das Erstarren des Polymers, im Falle der Polymerschmelzen. Das Erhärten des Fadens oder das Auftreffen an der Gegenelektrode setzen dem Elongationsprozess ein Ende. Der anfangs breite Polymerstrahl wird dadurch zu einem dünnen Faden, der sich auf der Oberfläche der Gegenelektrode sammelt. Der Polymerstrahl unterliegt dabei Masse- und Ladungserhaltungs-Gleichungen. Diese Zusammenhänge verdeutlicht Abbildung 10, die das genaue Verhalten des Polymerstrahls auf dem Weg zwischen der Kanüle und der Sammelelektrode veranschaulicht (nach Artikel von Reneker und Yarin [Reneker, 2008]).

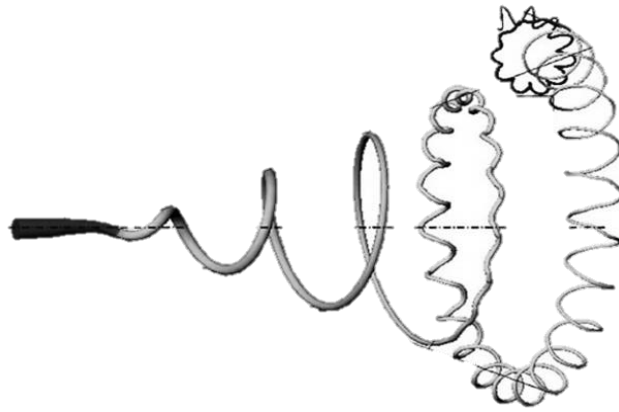


Abbildung 10. Der Polymerstrahl und seine Elongation durch Aufwirbelung, nach [Reneker, 2008].

Auf diese Weise entsteht in einem kontinuierlichen Prozess, bei Annahme einer ausreichenden Viskosität, ein endloser Faden. Die Viskosität der Lösung bzw. der Suspension spielt die entscheidende Rolle für die Elektrospinnbarkeit und die Eigenschaften des entstehenden Fadens. Elektrospinnbar sind eine Vielzahl von Materialien: natürliche und synthetische Polymere, präkeramische Polymere, Oxide und Metalle bzw. ihre Vorstufen, zum Beispiel Organometallverbindungen [Yang, 2015].

Der Elektrospinning-Prozess lässt sich durch verschiedene Parameter steuern und beeinflussen [Deitzel, 2001], [Moghe, 2008], [Pham, 2006]. Die Tabelle 1 stellt die Elektrospinning-Parameter unterteilt in drei Gruppen zusammen.

Betriebsvariablen	<ul style="list-style-type: none"> - Spannung U [V] - Elektrodenabstand L [cm] - Volumen-Pump Rate v [$\mu\text{L}/\text{h}$]
Umgebungsvariablen	<ul style="list-style-type: none"> - Temperatur T [$^{\circ}\text{C}$] - Luftfeuchtigkeit $\text{H}_2\text{O}\%$ - atmosphärischer Druck p [hPa] - Kanüldurchmesser [mm]
Materialvariablen	<ul style="list-style-type: none"> - <u>Eigenschaften der zu verspinnenden Lösung (Polymer + Lösungsmittel + Additive):</u> <ul style="list-style-type: none"> - Viskosität - Konzentration - Oberflächenspannung - elektrische Leitfähigkeit

Tabelle 1. Die Elektrospinning-Parameter.

Zusammen mit der Vielzahl der elektrospinnbaren Polymere lassen sich unterschiedliche Morphologien der Fasern erreichen: Perlen [Fong, 1999], gerade Fasern [Li, 2003], flache Bänder [Koombhongse, 2001], Kern-Schale-Strukturen [Yuan, 2010], hohle Fasern [Li, 2004] und poröse Fasern [Casper, 2004]. Jede Material-Polymer-Lösungsmittel Kombination und deren Verhältnisse und Konzentrationen benötigt andere Einstellungen.

Die materialabhängigen Parameter (Eigenschaften der Elektrospinninglösung) und deren Einfluss sind in der Tabelle 2 aufgelistet.

Parameter	Auswirkungen
Oberflächenspannung	Kleine Oberflächenspannung führt zur Bildung des Taylorkegels bei kleineren elektrischen Spannungen.
Leitfähigkeit der Lösung	Größere Leitfähigkeit führt zur größeren Ladungsdichte im Polymerstrahl und diese wiederum zur größeren Elongation der Faser durch Aufwirbelung.
Molmasse des Polymers und die Viskosität der Polymerlösung bzw. Schmelze	<ul style="list-style-type: none"> • Höhere Molmasse führt zur größeren Viskosität der Lösung durch Verschränkung der Polymerketten des im Lösungsmittel gelösten Polymers. • Die Länge und Verschränkung der Polymerketten entscheidet über die Entstehung eines kontinuierlichen Polymerstrahles (große Viskosität) oder zu seinem Zerfall zu Tropfen (kleine Viskosität). Die kritische (minimale) Viskosität führt zur Entstehung von „Perlenketten“. • Mit steigender Viskosität steigt der Faserdurchmesser.
Dielektrische Konstante des Lösemittels	<ul style="list-style-type: none"> • Größere dielektrische Konstante unterdrückt die Bildung von Perlenketten und reduziert den Faserdurchmesser durch Verstärkung der Aufwirbelung.

Tabelle 2. Eigenschaften der Elektrospinninglösung und deren allgemeiner Einfluss auf den erhaltenen Faserdurchmesser und die elektrogewonnenen Strukturen.

Dies sind nur allgemein gehaltene Hinweise über den Einfluss der jeweiligen Parameter auf den Elektrospinning-Prozess. Näheres kann aus der angegebenen Literatur entnommen werden. Genaue Studien zu diesem Thema wurden von Reneker et al., Gupta et al. und Fong et al. durchgeführt [Reneker, 2008], [Gupta, 2005], [Fong, 1999]. Die Auswahlkriterien für ein konkretes Polymer, dessen Molekularmasse sowie weiteren Eigenschaften und deren Einfluss auf die erhaltene Elektrospinning-Strukturen werden näher im Kapitel Ergebnisse in Bezug auf konkrete Experimente beschrieben.

Die Elektrospinning-Methode eignet sich als einzige der früher erwähnten Strukturierungsmethoden zur Hochskalierung in den Industriemaßstab. Maschinen mit mehreren Elektrospinning-Düsen (siehe Bild 11) sind in der Lage, bis ca. 10.000 m² eines elektrogesponnenen Gewebes/Vlieses pro Tag herzustellen. Genauere Angaben und Anwendungsbeispiele beinhaltet Tabelle 3.

Anwendung:	Luftfilter	Antimikrobische Masken	Mikrofiltrationsmembranen	HEPA Luftfilter	Ultrafeine Membranen
Flächengewicht [g/m ²]	0,5	0,4	8	10	14
Herstellungskapazität [m ² /Tag]	10000	12500	625	500	360

Tabelle 3. Flächengewichte und Herstellungskapazitäten von Elektrospinning-Geweben für unterschiedliche Anwendungen [Elmarco, 2009], [Chang, 2009].



Abbildung 11. Große Elektrospinninganlagen für die Industrie (links NANOSPINNER416 von der Firma Invenso, rechts Nanospider™ von Elmarco) [Elmarco, 2009].

2.3 Theorie: Interkalationsmaterialien der LIB Kathode

Die Anforderungen an das aktive Material der Kathode für den Fall der Anwendung in Lithium-Ionen-Batterien werden im Bild 13 zusammengefasst. Somit werden Entwicklungsrichtungen und Begrenzungen vorgegeben, die es bei der Entwicklung neuer Materialsysteme zu berücksichtigen gilt.

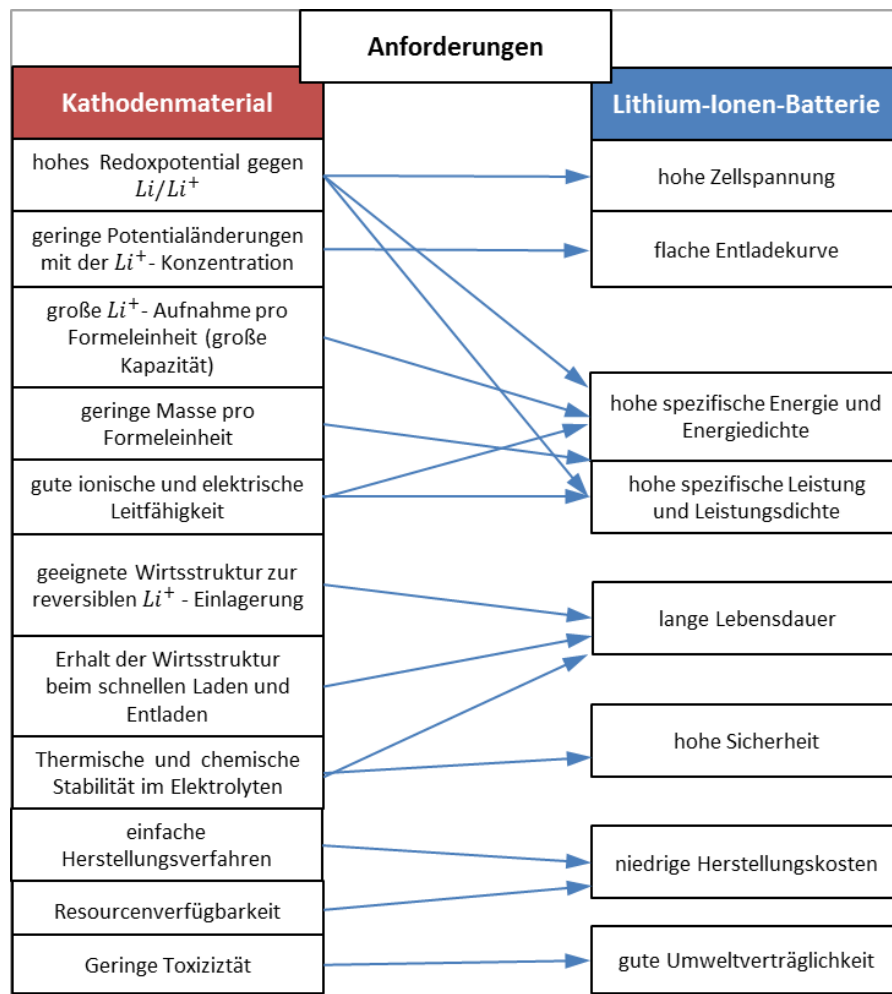


Abbildung 12. Anforderungen an das Kathodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien [Ketterer, 2009].

Die benutzte Materialkombination hat einen entscheidenden Einfluss auf die Position eines Batteriesystems im Ragone Diagramm. Je größer der Potentialunterschied zwischen Kathode und Anode ist, desto mehr Leistungs- und Energiedichte kann die Batterie erreichen. Den Zusammenhang zwischen dem für die jeweilige chemische Verbindung erreichbaren Potential und deren Kapazität als aktives Material einer Li-Ionen-Batterie zeigt das Diagramm 2. Im Diagramm können auch die Zugehörigkeit und Entwicklungsrichtungen der aktiven Materialien erkannt werden, zu größeren Potential- und größeren Kapazitätsbereichen.

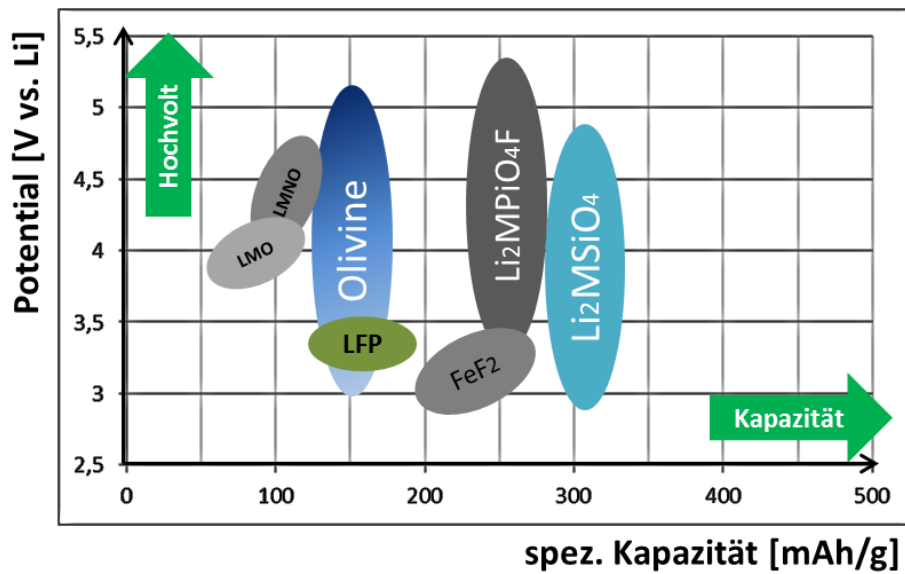


Diagramm 2. Kathodenmaterialien, Potential gegenüber Kapazität [Winter, 2004].

Als Materialien mit sowohl hohem Potential gegenüber Lithium (sog. Hochvoltmaterialien) wie auch einer großen theoretischen Kapazität, wurden für die Kathodenseite Titanate und Silikate mit der Kochsalz- und tetragonalen Polyanion-Kristallstruktur vorgeschlagen [Küzma, 2009], [Sebastian, 2003], [Chen, 2013], [Aravindan, 2010]. Ein Modell der Kristallstruktur eines Lithium-Metall-Silikates zeigt die Abbildung 13.

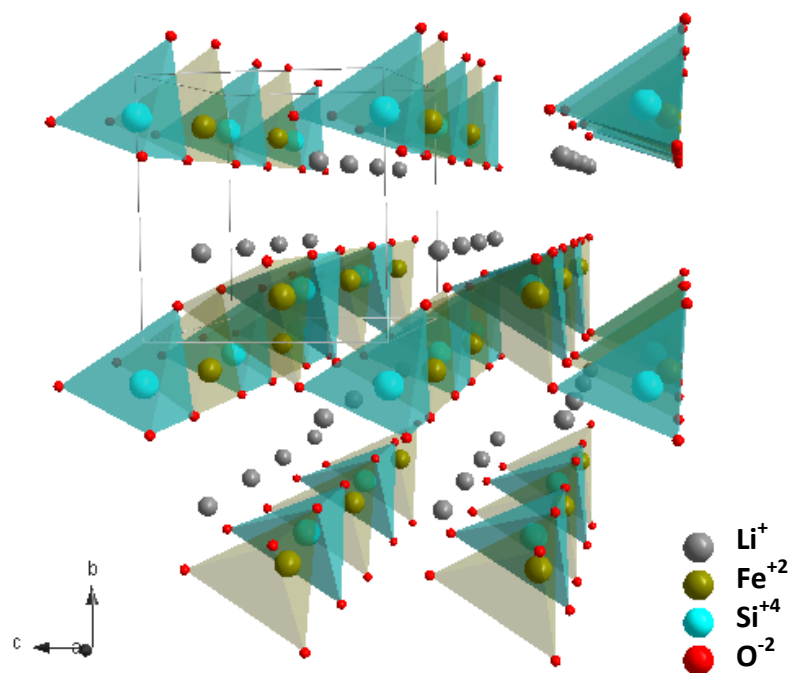


Abbildung 13. Lithium-Eisen-Silikat. Kristallstruktur in der $Pmn2_1$ Raumgruppe.

Der Vorteil von Silikaten oder Titanaten gegenüber bisher industriell verwendeten Materialien wie Schichtoxiden LiMO_2 (wobei M für Übergangsmetall - Fe, Mn, Co oder Ni steht) liegt darin, dass sie einen höheren Spannungsunterschied gegenüber Lithium aufweisen können und theoretisch auch Red-Ox Reaktionen mit mehr als einem Elektron möglich sind. Letzteres trägt zu einer nahezu doppelt so hohen spezifischen Kapazität im Vergleich zu beispielweise LiFePO_4 bei. Daher sind polyanionische Silikate Li_2MSiO_4 für Hochvoltanwendungen interessant. Allerdings ist auch ihre Instabilität während des elektrochemischen Zyklierens bekannt, so dass eine 2Li^+ -Kapazität nicht erreicht werden konnte [Chen, 2013]. Eine reversible Li^+ -Insertion/Extraktion wurde dagegen im Falle des Spinells $\text{LiFe}^{3+}\text{TiO}_4$ und Kochsalz $\text{Li}_2\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_4$ bestätigt. Die während der Li^+ -Insertion/Extraktion stattfindende Red-Ox Reaktion zwischen $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{4+}$ läuft im Potentialfenster zwischen 1.5-4.8 V gegen Li^+/Li ab [Chen, R., Indris, 2013]. Die Kapazität wurde auf einen Wert von 200~250 mAh/g bestimmt, (entsprechend. 1,6 Li^+ pro Einheitszelle) mit einer guten Zyklenstabilität. Die Abbildung 14 zeigt zwei Diffraktogramme, gemessen mit der Mo- $\text{K}\alpha_1$ Strahlung ($\lambda = 0,709 \text{ \AA}$), die den beschriebenen kristallinen Strukturen angehören.

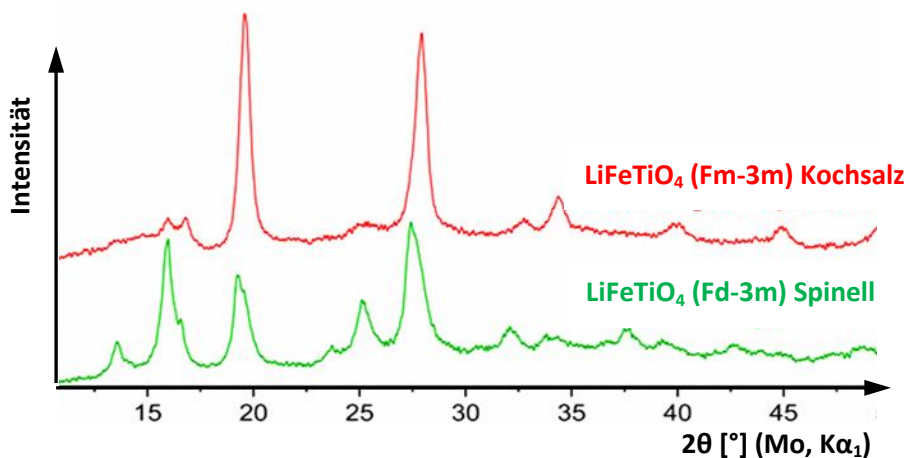


Abbildung 14. Diffraktogramm von zwei Titanaten mit unterschiedlichen kristallinen Strukturen [Chen, 2013].

Die theoretische Kapazität eines Interkalationsmaterials wird durch die Lithium-Ionen-Aufnahme pro Formeleinheit der Wirtsstruktur bestimmt (Gleichung 3.1) und gilt somit als eine Materialkonstante. Die praktisch erreichbare Kapazität ist in der Regel niedriger als die theoretische Kapazität. Diesem Phänomen liegen verschiedene Ursachen zu Grunde, die teilweise schon erwähnt wurden und am Ende des Kapitels kurz zusammengefasst werden.

Das seit einiger Zeit kommerzialisierte und industriell verwendete Lithium-Eisen-Phosphat (LiFePO_4) gehört zur Gruppe der Lithiumübergangsmetallphosphate mit Olivinstruktur, die als Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien im Jahre 1997 von Padhi et al. vorgeschlagen wurden [Padhi, 1997]. Das LiFePO_4 (kurz LFP) wird oft als „grünes“ Kathodenmaterial bezeichnet, da es nicht toxisch, kostengünstig und in allen Oxidationsstufen chemisch stabil, demzufolge also sicher und umweltfreundlich ist. Das Strukturmodell von LFP zeigt Abbildung 15.

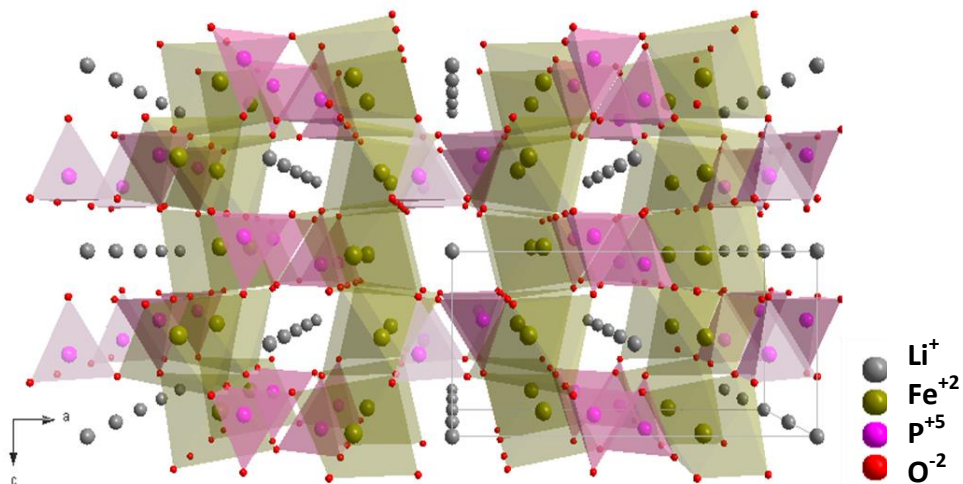


Abbildung 15. Lithium-Eisen-Phosphat. Olivinstruktur.

Sowohl das LFP wie auch die vorher erwähnten Polyanionen-Systeme LMS und LMT ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$) weisen geringe ionische und vor allem geringe elektronische Leitfähigkeiten auf, daher können sie ohne leitfähige Beschichtungen und Additive nicht funktionieren. Somit führt der Verlust des elektronischen Kontaktes zwischen der elektrochemisch aktiven und der elektrisch leitenden Phase zwangsläufig zu Kapazitätsverlusten. Die Eigenschaften der erwähnten Kathodenmaterialien fasst Tabelle 4 zusammen:

Materialtyp	ionische Leitfähigkeit [S/cm]	elektronische Leitfähigkeit [S/cm]	theo. Kapazität [mAh/g]
LiMPO_4	$\text{LiFePO}_4 \sim 10^{-14}$ $\text{FePO}_4 \sim 10^{-16}$	$\text{LiFePO}_4 \sim 10^{-10}$	170
Li_2MSiO_4	-	$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4 \sim 10^{-16}$	300
LiMTiO_4	-	$\text{LiFeTiO}_4 \sim 10^{-10}$ $\text{LiNiTiO}_4 \sim 10^{-8}$	250 300
LiMO_2	-	$\text{LiCoO}_2 \sim 10^{-3}$	145

Tabelle 4. Eigenschaften von ausgewählten Kathodenmaterialien [Padhi, 1997], [Wang, 2007].

Die physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften von Olivinen prädisponieren diese Materialklasse zur Nutzung als Kathodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien. Sowohl die delithierte wie die lithierte Phase von LFP oder LMFP sind chemisch stabil und treten als zwei unterschiedliche Mineralien, Heterosit (FePO_4) bzw. Purpurit (MnPO_4) und Triphylin (LiFePO_4) bzw. Lithiophililit (LiMnPO_4), in der Natur auf. Heterosit und Purpurit bilden eine lückenlose Mischkristallreihe, deshalb sind sie als Mineralien kaum in reiner Form anzutreffen, öfters kommen sie gemeinsam vor.

Das elektrochemische Verhalten von LFP mit und ohne Kohlenstoffbeschichtung zeigt das Diagramm 3. Das LFP weist ohne eine Kohlenstoffbeschichtung eine geringere spezifische Kapazität als nach der Beschichtung auf. Weiterhing hat die Art der Beschichtung einen entscheidenden Einfluss auf die maximale erreichbare Kapazität.

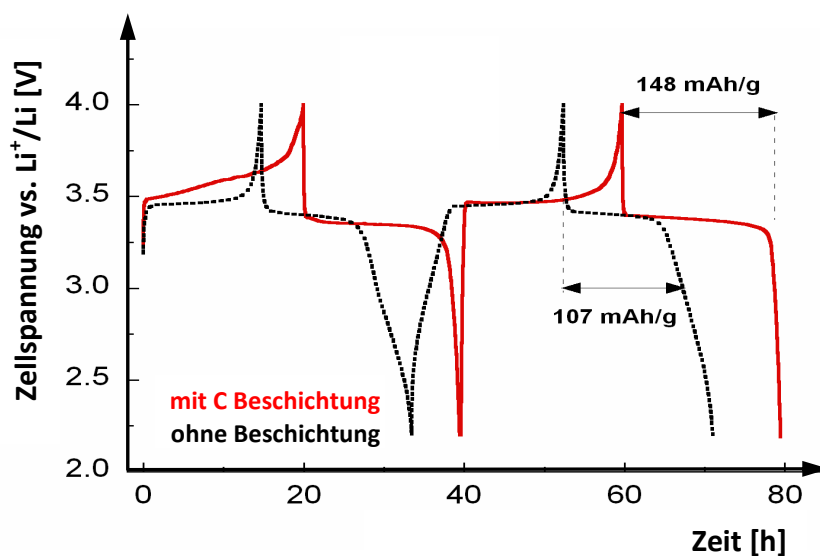


Diagramm 3. Beschichtetes und unbeschichtetes LFP [Julien, 2012].

Ein anderes Entscheidungskriterium bei der Auswahl eines Kathodenmaterials ist die Möglichkeit einer phasenreinen und kostengünstigen Synthese. Die Abbildung 16 vergleicht die Phasendiagramme von LFP und LMS und die dabei möglichen elektrochemisch inaktiven, unerwünschten Phasen.

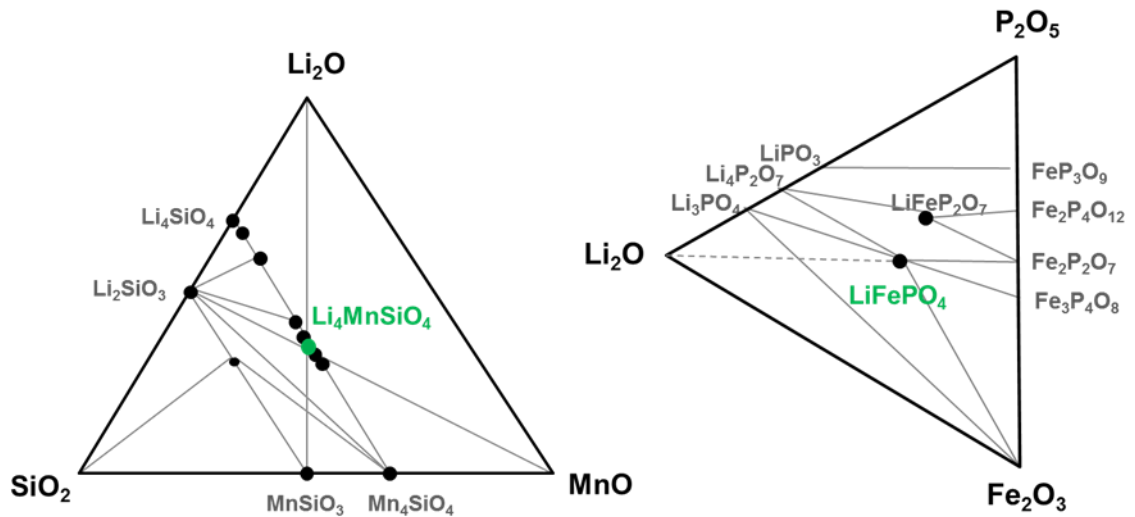


Abbildung 16. Die Phasendiagramme von LiMnSiO_4 und LiFePO_4 [Aravindan, 2010], [Ong, 2008].

Das Auftreten von Phasenunreinheiten ist mitunter einer der Gründe für das Nichterreichen der theoretischen Kapazität.

3. Experimenteller Teil

Der Weg zum Ziel – Durchführung der Experimente. Herstellung der konventionellen und elektrogesponnenen Elektroden, Synthese- und Charakterisierungsmethoden

Die elektrochemische Charakterisierung der durch Elektrosponnen hergestellten Kathoden erfolgte parallel zur Charakterisierung von konventionell hergestellten Kathoden. Um einen direkten Vergleich zu ermöglichen, wurden die beiden Elektrodentypen mit dem gleichen aktiven Material (Ausgangs-Kathodenmaterial) präpariert. Somit weisen die beiden Elektrodentypen, „elektrogesponnen“ und „konventionell“ nur durch unterschiedliche Elektroden-Herstellungsprozesse bedingte Differenzen auf. Die Herstellung der „konventionellen“ Kathoden auf Laborskala wurde in Anlehnung an den in der Industrie üblichen Herstellungsweg durchgeführt und erfolgte durch Beschichtung von Aluminium-Stromsammelrolle mit einer speziell vorbereiteten Paste. Die Tabelle 5 beinhaltet Informationen zur Herstellung der konventionellen Kathoden im Labor- und im Industriemaßstab.

Herstellung	Schritt 1	Schritt 2	Schritt 3	Schritt 4
Industriell	kontinuierliches Beschichten von Folie aus einer Rolle	Trocknen mit Druckluft und/oder im Ofen	Kalandrieren mit Walzen	Wickeln oder Stapeln
Laborskala	Beschichten einer kleinen Fläche der Folie, mittels eines Rakels	Trocknen im Trockenschrank	Pressen mit einer hydraulischen Presse in einer Pressmatrize	Ausstanzen und Einbauen in eine Testzelle

Tabelle 5. Herstellung konventioneller Elektroden im Labor- und Industriemaßstab.

Das aktive Material für die Kathode, ob gekauft oder vor Ort synthetisiert, tritt in der Regel in Form von Pulver auf. Bei der Synthese von schlecht leitenden Kathodenmaterialien wird eine Korngröße auf der Nanometerskala angestrebt. Im Falle von LFP wird eine Durchschnitts-Pulvergröße von etwa 50 nm als optimal angesehen. Nanopartikel mit einer Größe von weniger als 10 nm können vergleichsweise weniger Lithium einlagern als größere Kristallite mit wenig Defekten der Kristallstruktur. Andererseits, im Falle von Partikeln, die viel größer als 50 nm sind, wird es mit ihrer Größe zunehmend schwieriger, die Lithium-Ionen aus der Struktur auszulagern. Sie werden weniger elektrochemisch aktiv, da die Diffusion in Kristallen des LFP nur entlang einer kristallographischen Achse stattfindet und somit Zeit erfordert [Nan, 2013], [Wang, 2012].

Daher wurde zur Herstellung der beiden Elektrodenarten (konventionell und elektro-
gesponnen) ein Nanopulver ausgewählt, das aus Partikeln mit Korngrößen um 50 nm
besteht. Dieses Kriterium wurde von einem kommerziellen LiFePO_4 -Nanopulver erfüllt.
Das Kathodenmaterial mit der Bezeichnung „EQ-Lib-LFPO“ wurde von der Firma MTI
Corporation geliefert. In der Spezifizierung liegt die angegebene durchschnittliche Par-
tikelgröße im Mikrometerbereich, es handelt sich jedoch dabei um Partikel-
Agglomerate. Durch die Prozessierung bei der Elektrodenherstellung wurden die großen
Partikel aussortiert und die Partikelgrößenverteilung (gemessen am SEM und ermittelt
aus XRD-Daten) veränderte sich zugunsten von kleineren Partikeln, wobei die kleinsten
Partikel eine Größe von ca. 50 nm aufwiesen. Elektroden beschrieben im Ergebnissteil
in Kapiteln 4.2 und 4.3 wurden aus diesem Kathodenmaterial hergestellt.

3.1. Die Elektrodenherstellung auf konventionelle Weise

Da Nanopulver zu spontaner Agglomeration tendieren, wird das aktive Material zunächst in einem Mörser in Aceton dispergiert und im nassen Zustand gemörsert. Die Additive, d.h. die leitende Phase – Kohlenstoff – und die bindende Phase – ein Binderpolymer, werden anschließend zugefügt und mit der aktiven Phase verrührt und gemörsert bis zur Entstehung einer sichtbar homogenen Paste. Die Elektrodenpaste wird zur Trocknung im Trockenschrank bei einer Temperatur von 100°C belassen, um sowohl Lösungsmittelreste wie die Luftfeuchtigkeit verdampfen zu lassen. Die trockene Pulvermischung wird unter einem Abzug vorsichtig nochmals durchgemischt, dabei wird ein spezielles Lösungsmittel zugefügt, das imstande ist, das Binderpolymer – meistens Polyvinylidenfluorid (PVdF) - zu lösen und weiterhin einen positiven Einfluss auf den Mischprozess und die Pastenkonsistenz hat. Das meist verwendete Lösungsmittel, N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), ist toxisch, daher müssen Sicherheitsvorkehrungen getroffen und Sicherheitsvorschriften eingehalten werden.

Pasten (<i>Slurry</i>) Zusammensetzung (alle Angaben in Gewichtsprozenten)	
80% aktive Phase	Interkalationsmaterial
10% leitende Phase	Super Timcal C65
10% bindende Phase	Binderpolymer PVdF
Lösungsmittel	NMP
<u>Prozedur:</u> 1. Mörsern 2. PVdF Lösung ansetzen 3. Addieren der PVdF Lösung zur Pulvermischung 4. Mischen der Slurry – 3h, 600 Umdrehungen 5. Beschichtung der Alufolie (250 µm Schichtdicke nass, trocknen bei 60°C über Nacht) 6. Pressen (Kalandrieren) – 7t (auch 3t oder 9t)	

Tabelle 6. Zusammensetzung der Beschichtungspaste und die Elektrodenherstellung.

Die Paste wird mit NMP bis zu Erreichen einer Schlickerkonsistenz verdünnt und mit einem Magnetrührer mit 600 Umdrehungen/Minute über 3 Stunden gemischt. So wird vor allem sichergestellt, dass das gelöste Binderpolymer alle Partikel der Suspension benetzt. Nachdem der Schlicker (*im Englischen Slurry*) weitmöglichst (unter

Laborbedingungen) homogenisiert wurde, konnte der Beschichtungsprozess der Stromsammelfolie stattfinden. Eine gleichmäßige und homogene Schicht auf einer gereinigten Aluminiumfolie wird mit einer Beschichtungsmaschine erreicht.

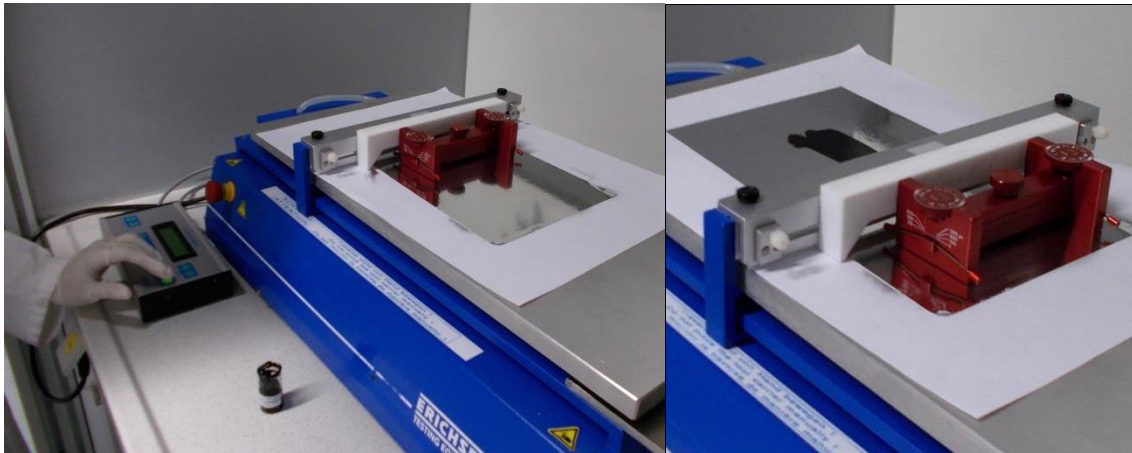


Abbildung 17. Beschichtungsmaschine COATMASTER 509 MC von ERICHSEN und die Entstehung einer Beschichtung mit einem Schlicker auf Aluminium Folie.

Die Maschine besteht im wesentlichen aus einem waagerechten und glatten Tisch, auf dem die Folie befestigt wird und einer Schiebevorrichtung, die einen Rakel entlang des Tisches schiebt. Die Schiebengeschwindigkeit kann dabei eingestellt werden, je nach Art des angewendeten Schlickers oder erwünschten Parameters der Beschichtung. Die Schichtdicke der herzustellenden Schicht wird mithilfe des Hochpräzisionsrakels eingestellt (Bild 18). Sie kann bis auf 20 μm genau eingestellt werden und ermöglicht Schichtdicken bis max. 3000 μm (ZEHNTER), der Film-Ziehrahmen ermöglicht 30, 60, 90 und 120 μm mit einer Filmbreite von 80 mm (Gardner).

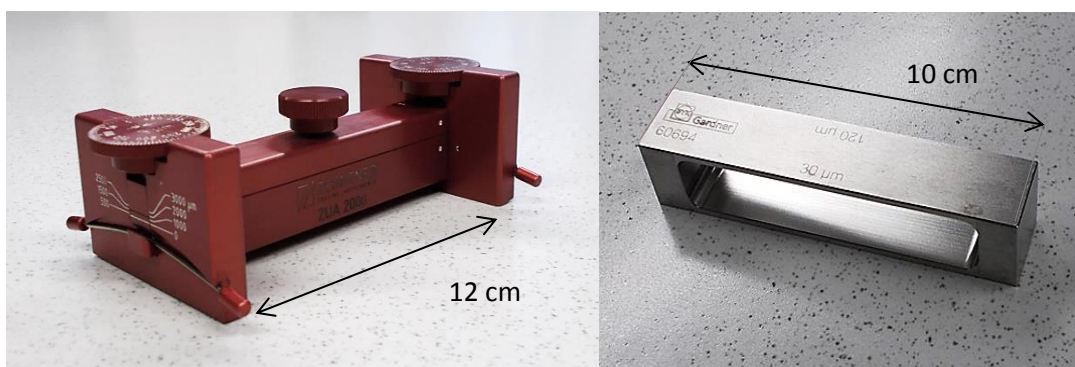


Abbildung 18. Die Hochpräzisionsrakel zur Schichtherstellung.

Der Schlicker wurde direkt nach dem Abnehmen von der Rührerplatte mit einer Pipette aus dem Schnappdeckelglas entnommen und auf eine vorher sorgfältig gereinigte Aluminiumfolie entlang des Rakels verteilt. Die beschichtete Folie wird für ca. 10 Minuten bei Raumtemperatur getrocknet, damit der Großteil des Lösungsmittels

evaporiert, bevor sie in einen Trockenschrank transferiert wird – eine zu schnelle Trocknung könnte zu Rissbildung und Inhomogenitäten in der Schicht führen. Bei 60°C wird die Folie anschließend über mindestens ein paar Stunden getrocknet. Bei diesen Bedingungen werden beschichtete Folien auch über längere Zeiten in Trockenschränken gelagert.

Aus einer beschichteten Folie können nach Bedarf Proben für elektrochemische oder sonstige Tests ausgestanzt werden. Zum Ausstanzen wird entweder ein simples Locheisen benutzt oder ein präzises Ausstanzgerät (Bild 19).



Abbildung 19. Ausstanzgerät von EL-CELL (links) und das Ausstanzen mit Locheisen (rechts).

Die ausgestanzten Proben werden direkt in einer Pressmatrize (Abbildung 20) gepresst. Der Pressvorgang entspricht dem Kalandrierungsschritt bei der Industrieherstellung.

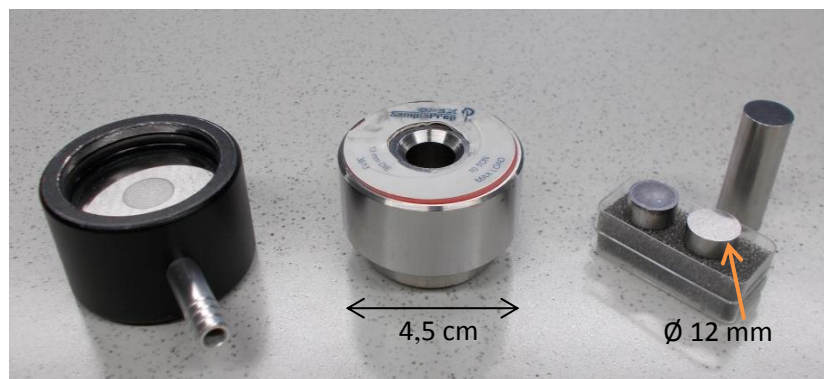


Abbildung 20. Pressmatrize für Elektroden mit Durchmesser von 12mm.

Das Ziel ist dabei eine bessere Haftung zur Stromsammelrfolie und Verdichtung der Pulverschicht. Die Porosität der Schicht lässt sich dadurch deutlich reduzieren (siehe Tabelle 8). Dies ist ein notwendiger Prozessschritt, da die Porosität der Elektrode am Ende großen Einfluss auf die Leistungen einer fertigen Testzelle hat. Als optimal wird eine Elektrodenporosität zwischen 10 und 40% angesehen [Zheng, 2012].

Beschichtung	Schichtdicke	Porosität
nass	100 – 300 μm	-
getrocknet	50 -200 μm	40 - 60%
kalandriert	20 – 100 μm	10 - 30%

Tabelle 7. Typische Eigenschaften einer Beschichtung in den aufeinanderfolgenden Prozessierungsschritten: Auftragen, Trocknen und Kalandrieren [Marks, 2011], [Tagawa, 2010].

Das Diagramm 4 zeigt den Einfluss der Strukturierung und Materialbeladung auf spezifische Kapazität und Kapazitätsverluste bei verschiedenen C-Raten [Deepak, 2013], [Sikha, 2004]. Der Einfluss von Elektrodenschichtdicke und Porosität auf den inneren Widerstand (Impedanz) und die spezifische Kapazität bei versch. C-Raten wurden untersucht und rekapituliert von H. Zheng *et al.* [Zheng, 2012].

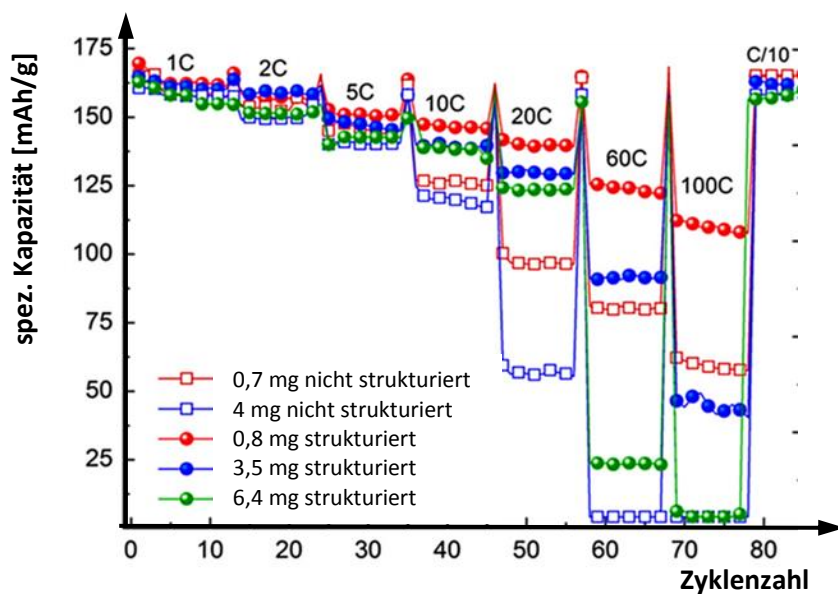


Diagramm 4. Einfluss der Porosität auf Kapazität bei verschiedenen C-Raten [Deepak, 2013].

3.2. Der Elektrodenherstellungsprozess auf dem Electrospinning Weg

Der Herstellungsprozess einer elektrogesponnenen Elektrode und die bei verschiedenen Prozessschritten angewandten Charakterisierungsmethoden stellt ein Flussdiagramm in Abbildung 21 dar.

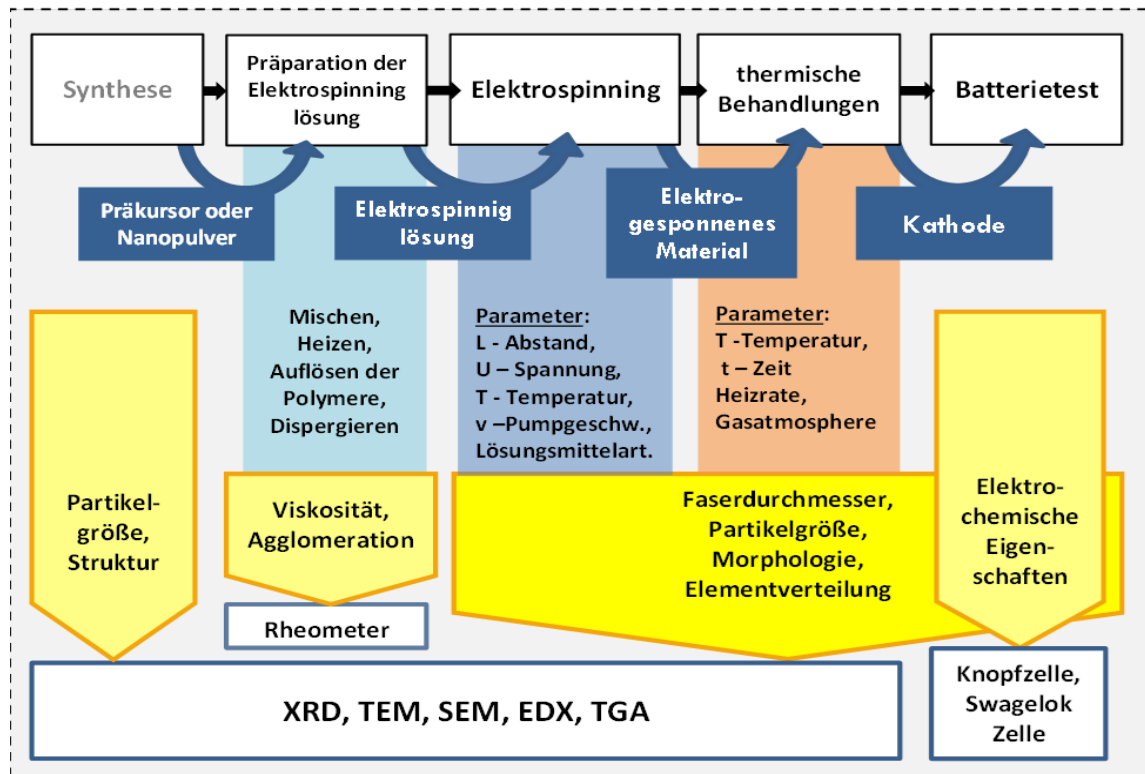


Abbildung 21. Flussdiagramm: Herstellungsprozess einer elektrogesponnenen Elektrode und die bei verschiedenen Prozessschritten angewandten Charakterisierungsmethoden.

Weißer Rechtecke symbolisieren hier die Prozessschritte, die blauen die Zwischenprodukte und das Endprodukt – die Kathode. Die Felder unter den weißen Kästchen beinhalten genauere Informationen oder Parameter zum gegebenen Prozessschritt, die gelben Pfeile beinhalten die Größen, auf die die erwähnten Parameter oder Prozessschritte einen Einfluss haben. Sie zeigen auf Kästchen mit blauen Rahmen, die die angewandten Charakterisierungsmethoden für die entsprechenden Etappen erfassen.

Wie bei dem konventionellen Herstellungsprozess wird zuerst ein Gemisch, das das aktive Material beinhaltet, hergestellt. Üblicherweise wird es als Electrospinninglösung (electrospinning solution) bezeichnet. Je nachdem, ob das aktive Material in einem flüssigen Zustand (als Präkursor) oder als bereits synthetisierter Feststoff in Pulverform der Polymerlösung beigemischt wurde, kann es sich auch um eine Suspension handeln. Eine Electrospinninglösung (bzw. Suspension) besteht aus einem elektrospinnbaren Polymer

oder einer Polymermischung, gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel, manchmal auch einer Lösungsmittelmischung. Das aktive Material kann im festen Zustand (als Pulver) oder flüssig als Präkursor dem Polymer oder der Polymerlösung beigemischt werden.

Falls zum Elektrosponnen ein Gemisch mit Aktivmaterial in Pulverform verwendet wird, kommen oft Tenside zur Stabilisierung der Suspension zum Einsatz und die Zeit zum Erreichen der Kanüle wird verkürzt, indem die Pumpe in das Innere des Elektrosponners verlegt wird. Somit wird die Segregation der Suspension verhindert. Die Abbildungen 22 und 23 zeigen die verwendete Elektrosponning-Apparatur mit Klimakontrolle von der Firma IME-Technologies. Im Bild 22 ist die Klimakabine des Apparates zu sehen und zwei Pumpen: eine positioniert außen und eine im Inneren der Klimakabine. Sie können nach Bedarf gleichzeitig eingesetzt werden, z.B. für Versuche zum co-axialen Elektrosponnen. Für das Elektrosponnen von Suspensionen wird die Pumpe im Inneren der Kabine verwendet.

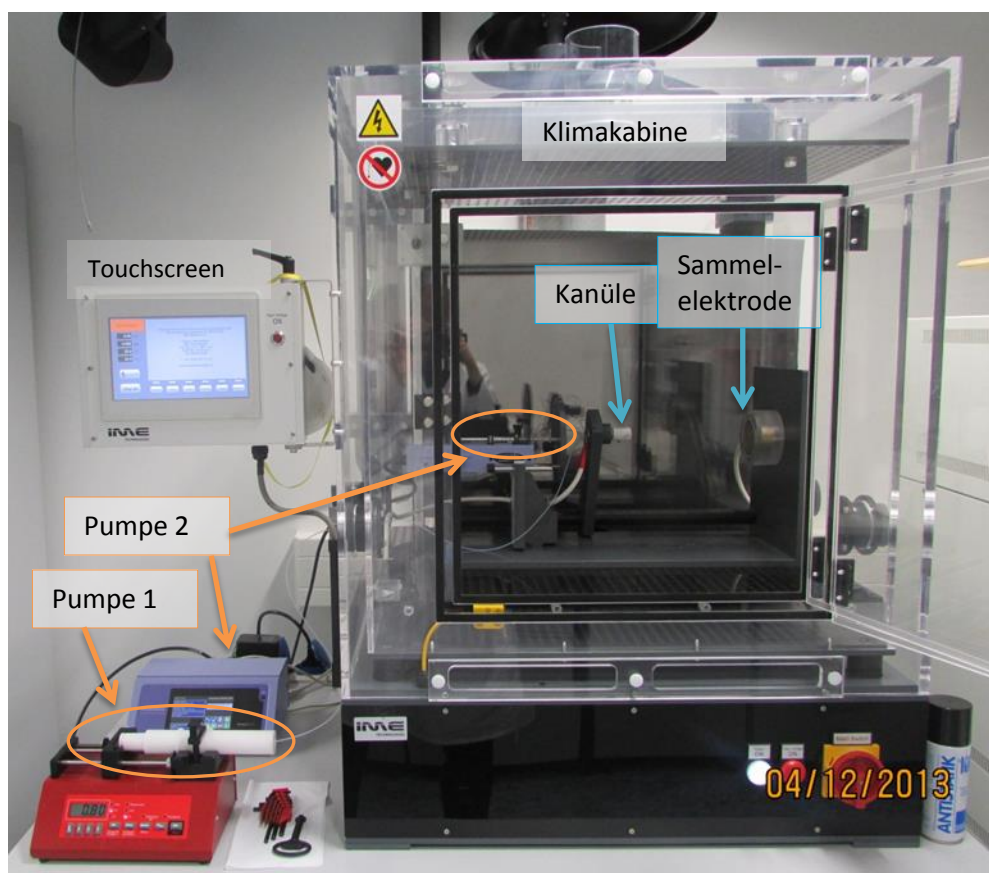


Abbildung 22. Die klima-kontrollierte Elektrosponning-Apparatur EC-CLI der Firma IME Technologies. Im Bild sind beide einsetzbaren Pumpen mit orangenen Pfeilen und die Spritzen mit der Elektrosponninglösung mit Kreisen markiert. Die Kanüle und die Sammelelektrode markieren blaue Pfeile.

Im Bild 23 ist die Pumpe mit der Spritze im Inneren der Klimakabine zu sehen. Die Kanüle und die Sammelelektrode sind mit blauen Pfeilen markiert.

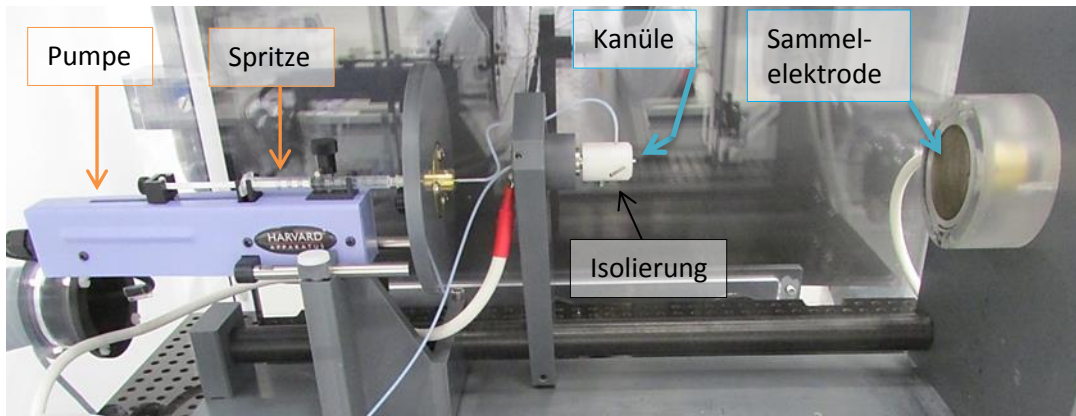


Abbildung 23. Die klima-kontrollierte Elektrospinning-Apparatur EC-CLI der Firma IME Technologies.

Im Falle der Elektrospinninglösung mit einem Präkursor handelt es sich um chemische Vorstufen, die erst durch weitere, meistens thermische Behandlungen zum gewünschten Produkt reagieren und kristallisieren. In beiden Fällen entsteht am Ende des Herstellungsprozesses ein Kompositmaterial, d.h. ein Verbundwerkstoff aus einer leitfähigen Phase – dem karbonisierten Polymer - und der Lithium-Ionen speichernden Phase – dem elektrochemisch aktiven Material. Beide Phasen gehören nach dem Abschließen der thermischen Behandlungen der Klasse der Keramikmaterialien an. Diese Materialklasse wird durch kovalente Atombindungen charakterisiert, die ihnen eine große chemische Stabilität verleihen, aber meistens zur relativ großen Sprödigkeit des Materials führen.

Die Anforderungen an das Polymer sind für diesen Fall spezifisch, da es Leitungswege zwischen einzelnen Partikeln des aktiven Materials bilden sollte. Entweder muss das Polymer von Anfang an elektronisch leitfähig sein, oder es wird durch Nachbehandlung leitfähig gemacht. Die Nachbehandlung kann thermisch (Karbonisieren) oder durch chemische Reaktion erfolgen. Dabei soll die Fasermorphologie erhalten bleiben. Dies hat zur Folge, dass keine thermoplastischen Polymere für diese Anwendung in Frage kommen. Zur Auswahl bleiben einige wasserlösliche und nicht wasserlösliche Polymere, darunter ein Polymer natürlichen Ursprungs, Cellulose, sowie ein elektronisch leitendes Polymer, Polyanilin (PANI). Ein nicht unbedeutender Aspekt ist die Löslichkeit in Lösungsmitteln und Einfachheit der Prozessierung. Je mehr Zwischenschritte durchgeführt werden müssen, um eine homogene und ausreichend viskose Polymerlösung zu

erhalten, desto mehr steigen die geschätzten Herstellungskosten einer Elektrode und damit der Batterie. Als Präkursor für Karbonfaserherstellung darf sich ein Polymer bei höherer Temperatur nicht zersetzen und nicht schmelzen. Die Kohlenstoffausbeute soll möglichst hoch sein, was zur Folge hat, dass die Molekülstruktur einen hohen Anteil an Kohlenstoff haben sollte.

Eines der Polymere, Polyacrylnitril (kurz PAN), ist besonders interessant. Polyacrylnitrilfasern dienen als Vorstufe zur Herstellung von Karbonfasern, die auch in der Automobil- und Leichtbauindustrie eingesetzt werden. Es erfüllt die Kriterien, da es sowohl für Elektrosponning als auch für Karbonisierung gut geeignet ist. Polyacrylnitril beinhaltend 68% Kohlenstoff ist das meistbenutzte Präkursor für Karbonfaserherstellung [Kim, 2006]. Karbonfasern gewinnen besonders im Bereich von Verbundwerkstoffen zunehmend an Bedeutung. Als Komponente der „Carbon“-Laminare sind sie im Chassis von Rennautos, Rennfahrradrahmen, Windsurf-Masten sowie Flugzeugen zu finden. Allerdings werden für diese Anwendungen viel größere Faserdurchmesser benutzt und die einzelnen Fasern werden zu Faserbündeln geformt. Karbonfasern selbst zeichnen sich durch eine hohe Zugfestigkeit und elektrische Leitfähigkeit aus. Charakteristisch und maßgeblich für diese Eigenschaften ist die turbostratische graphitische Struktur, in welcher der Kohlenstoff in den Karbonfasern angeordnet ist [Goodhew, 1975].

Das Polyacrylnitril wird im Nassspinnverfahren, also als Polymerlösung, gesponnen. Da seine Schmelztemperatur über dem Zersetzungspunkt liegt, lässt es sich nicht Schmelzen. Dies ist vorteilhaft für die anschließenden thermischen Behandlungen, da die durch Elektrosponning erhaltenen Strukturen bei erhöhter Temperatur bestehen bleiben, was bei einem thermoplastischen Polymer unmöglich wäre. Das Polyacrylnitril lässt sich vollständig nur in wenigen polaren organischen Lösungsmitteln auflösen, in N,N-Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfuramid (DMSO) oder Dichloromethan (DMA). Aus der Sicht des Elektrosponning-Prozesses ist die Anwendung von DMF ein Vorteil, da es eine der höchsten dielektrischen Konstanten von allen fürs Elektrosponning verwendeten Lösungsmitteln aufweist. Die entsprechende Tabelle ist im Anhang zu finden. Mit steigender dielektrischer Konstante verstärkt sich die Krümmungsinstabilität des Polymerstrahls. Dies führt zur Reduktion der Faserdurchmesser und zur gleichmäßigen Bedeckung einer größeren Fläche der Sammelelektrode [Reneker, 2008], [Ramakrishna, 2005].

Die Strukturformel von PAN ist links im Bild 24 zu sehen. Rechts sind Produkte der Stabilisierungsreaktionen, die im auf das Elektrospinning folgenden Prozessschritt der thermischen Behandlung erzeugt werden, gezeigt. Der thermische Stabilisierungsschritt wird in einem Temperaturfenster von 240° bis 280°C durch eine exotherme Reaktion mit der Umgebungsluft verwirklicht. Dieser Schritt dient der Vorbereitung zur Karbonisierung, da die stattfindenden Reaktionen zur Bildung von 6-gliedrigen Ringen führen. Kurz lässt sich die Herstellung von Karbonfasern aus Polyacrylnitril in folgenden Schritten zusammenfassen, siehe Tabelle 8 [Rahaman, 2007]:

Herstellung	Temperatur [°C]	Stattfindende Prozesse und Reaktionen	
Schritt 1	240	Stabilisierung	Cyclisierung und Dehydrogenierung,
Schritt 2	240 - 280		Oxidation
Schritt 3	RT	Oberflächenvergütung durch Behandlung mit DMF	
Schritt 4	500 - 3000	Karbonisierung	

Tabelle 8. Herstellung von Karbonfasern aus PAN [Rahaman, 2007].

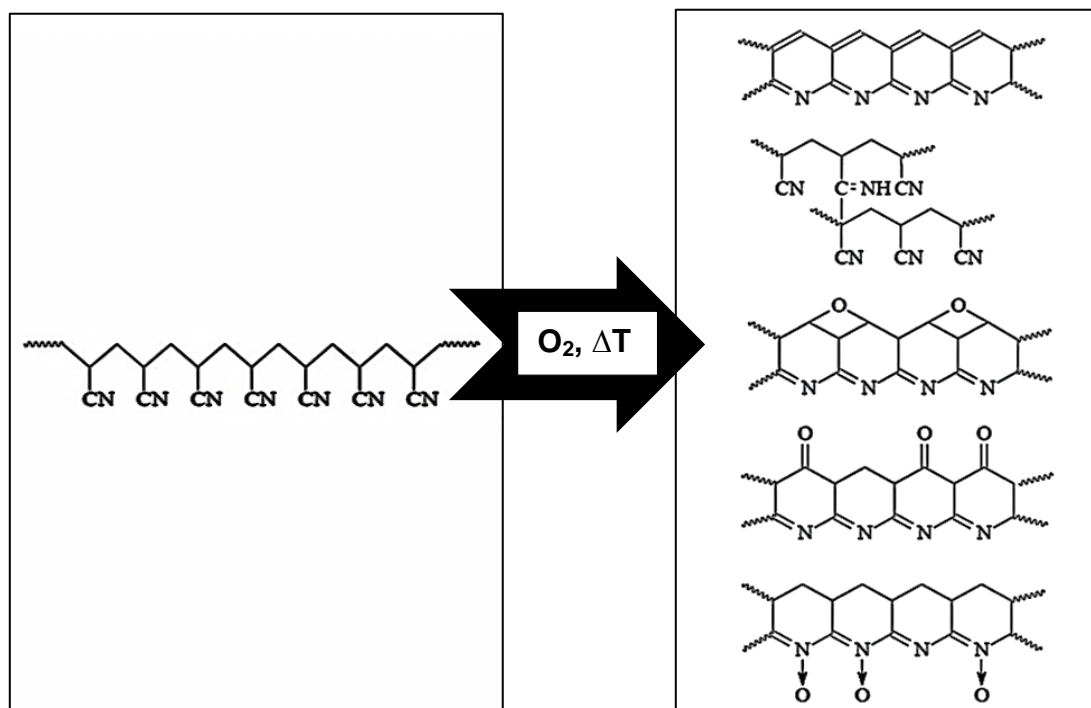


Abbildung 24. Stabilisierungsprozess von PAN nach Huang et al. [Huang, 2009].

Die Abbildung 24 zeigt genauer den erwähnten Stabilisierungsschritt und die durch Cyclisierung und Dehydrogenierung entstehenden Änderungen in den Polymerketten.

In dem Elektrosponning-Prozessschritt wurde Polyacrylnitril mit einer Molmasse von 95000 g/mol von Sigma-Adrich eingesetzt. Die Elektrosponning-Lösungen setzten sich aus bis zu 80 % des aktiven Materials als Pulver und bis zu 10% PAN in DMF zusammen. Die Komponenten der Elektrosponninglösung wurden nicht bzgl. ihres Volumens in definiertem Verhältnis gemischt, da es sich in der Praxis als ungenau und schwierig erweist. Daher sind alle Angaben in Gewichtsprozent angegeben.

Das Bild 25 zeigt ein elektrogewebenes PAN-Faser-Netzwerk (weißes Gewebe markiert mit Pfeil), das auf eine Sammelelektrode aus hochporöser Karbonfasermatte elektrogeweben wurde. Das elektrogewebene Material wird in einem „Sandwich“-Prinzip zwischen 2 solchen Karbonfasermatten und dann zwischen 2 Platten aus thermisch stabilem Duran-Glas platziert. Im Bild wurde die obere Karbonfasermatte abgenommen, um das elektrogewebene Material sichtbar bleiben zu lassen.

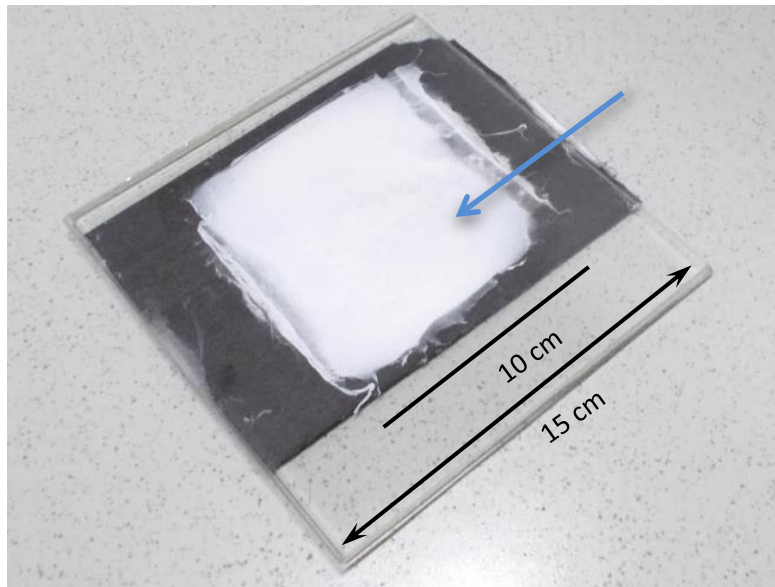


Abbildung 25. Elektrogewebenes Polyacrylnitril-Fasernetzwerk (markiert mit blauem Pfeil), vorbereitet für den thermischen Stabilisierungsschritt.

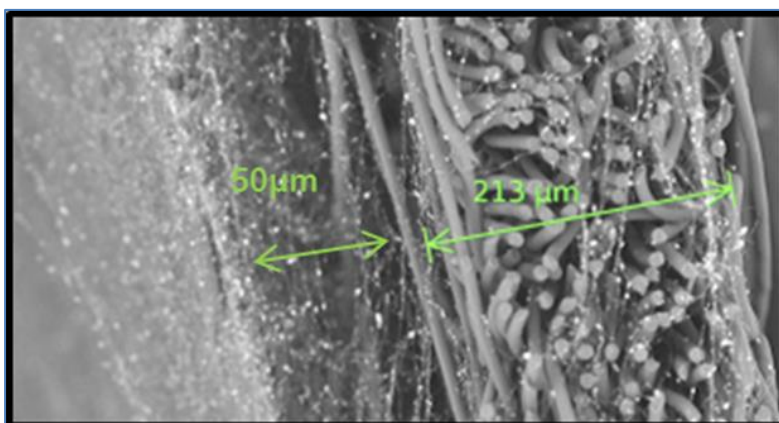


Abbildung 26. Querschnitt durch eine Karbonfasermatte (rechts) mit der darauf elektrogewebenen Fasernetzwerk-Schicht (links).

Die Kohlenstoffasermatte (Standardbasismaterial H2315 von Freudenberg) aus Kohlenstofffasern von 10 µm Durchmesser ist ähnlich aufgebaut wie das darauf elektrogewebene Fasernetzwerk, das aus viel dünneren Fasern besteht. Dies ist gut im Bild 27 sichtbar: die Kohlefasermatte befindet sich im Hintergrund, durch einen Riss (Abbruch) in der dünnen obendrauf liegenden Schicht des elektrogewebenen PAN zu sehen. Die Kohlenstoffasermatten dienen dabei zweierlei Zwecken: sie eignen sich als Sammel­elektrode für Elektrosponnen, da sie leitfähig sind - und sie ermöglichen den Zugang von Luft zur ganzen Fläche des elektrogewebenen Materials, ohne es dabei chemisch zu beeinflussen. Sie verhindern auch, dass das elektrogewebene Netzwerk an der Oberfläche der Platten haften bleibt. Ein anderer Vorteil dieser Sandwich-Bauweise ist das Erhalten von flachen Proben, die während ihres Schrumpfens am Biegen und Krümmen gehindert werden.

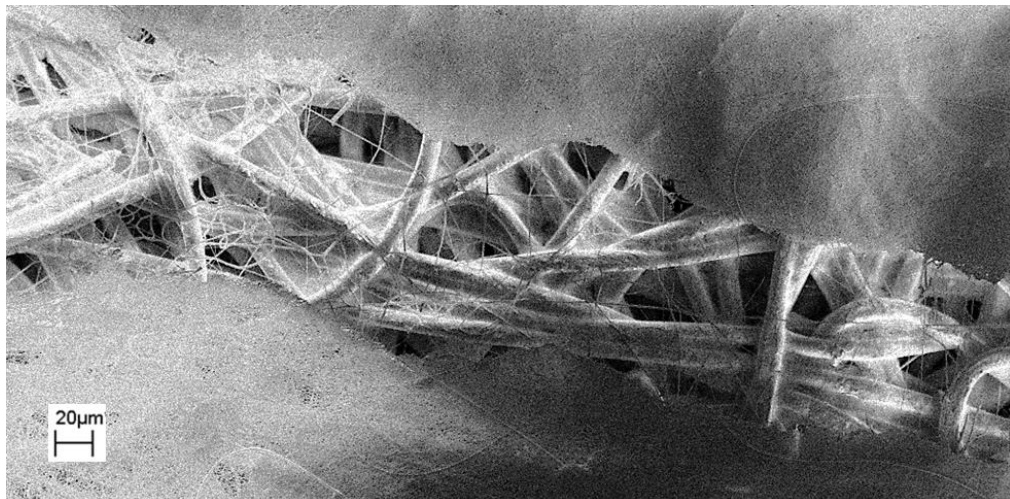


Abbildung 27. Eine REM-Aufnahme bei 500x Vergrößerung einer elektrogewebenen Schicht mit der darunterliegenden Sammelelektrode.

Der Stabilisierungsschritt wird innerhalb von 12 Stunden abgeschlossen. Nach eventueller Entnahme von Proben, bei denen die oxidative Stabilisierung untersucht werden sollte, wurde das restliche Material in einem weiteren Prozessierungsschritt karbonisiert. Vor dem Karbonisierungsschritt kann zusätzlich noch ein Verdichtungsschritt (Komprimieren durch Pressen), oder eine chemische Behandlung der Proben eingeführt werden. Der eigentliche Karbonisierungsschritt wurde unter Schutzgas in einem horizontalen Rohrofen durchgeführt. Dabei wurden annähernd rechteckige Stücke des oxidativ stabilisierten Fasergeflechts wieder in Sandwichbauweise zwischen Kohlefasermatten und Hochtemperaturkeramikplatten geklemmt und übereinander gestapelt, wie im Bild 28 zu sehen. Ein speziell dafür angefertigtes Schiffchen fixiert die Plättchen (5 x 2,5 cm Al₂O₃ Keramikplatten von Fa. FRIALIT) (Abbildung 28).

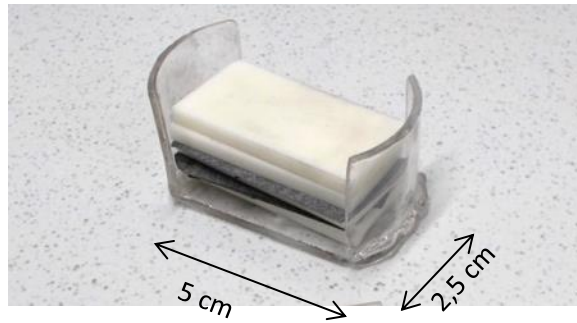


Abbildung 28. Quarzschiffchen. Al_2O_3 -Keramik Platten und dazwischen geklemmte Proben, vorbereitet für Karbonisierung.

Das Schiffchen passt in den verwendeten Quarzrohr-Reaktor und befindet sich während des Karbonisierungsvorgangs in der geometrischen Mitte des horizontalen Klapprohrofens (Carbotherm 1500 und HST 12/-/300/E301 von der Firma Carbolite Gero GmbH & Co. KG). Das Quarzrohr mit den dazugehörigen Dichtungen und Ventilen sowie den Probenhaltevorrichtungen ist im Bild 29 gezeigt. Durch das obere vertikale Einlassventil wird das Inertgas in den Reaktor geleitet, durch eine Leitung im Inneren der Röhre zu ihrem Endteil geführt. Es durchströmt die Quarzröhre, um durch das horizontale Auslassventil zur Abluftleitung zu gelangen. Der Gasstrom wird durch einen Durchflussmesser kontrolliert. Reguliert wird er durch Einstellungen am Druckminderer. Die meistverwendete Einstellung war ein Durchfluss von ca. $90 \text{ cm}^3/\text{min}$ bei einem Druck von 1,5 bar.



Abbildung 29. Quarzrohr mit Ventilen und Abdichtungen sowie Probenhalter.

Der Karbonisierungsschritt wird nach 2-stündigem Durchspülen der Quarzröhre mit Argon gestartet. Während der Spülung mit Argon bzw. einem anderen Inertgas wird der Ofen auf die Temperatur von 300°C gebracht, bei der die Karbonisierungsreaktionen starten. Die Polymermoleküle des oxidativ stabilisierten PAN reagieren dabei miteinander.

der und bilden somit graphenartige Ebenen. Dabei entstehen verschiedene Abspaltprodukte wie Blausäure, Ammoniak, Stickstoff und in geringen Mengen Wasserstoff und Methan, je nach Oxidationsgrad des Polymers in geringen Mengen auch Wasser, Kohlenstoffdioxid und -monoxid [Rahaman, 2007]. Des Weiteren wird der Ofen bei einer Heizrate von 4-5°C pro Minute auf eine Haltetemperatur gebracht. Die Haltetemperatur wird danach ausgewählt, welches Aktivmaterial dem Polymer beigemischt wurde. Meistens wurde eine Temperatur von 750°C angewendet, da sie für die Karbonisierung ausreichend war, jedoch klein genug, um das aktive Material nicht zu verändern. Die Anwendung einer höheren Temperatur führte zur Reduktion der Metalle wegen der Anwesenheit des Reduktionsmittels Kohlenstoffs, was im Kapitel Ergebnisse umfassend beschrieben wird.

Direkt nach dem Beenden der thermischen Behandlung kann zum letzten Schritt übergegangen werden, zum elektrochemischen Batterietest in einer speziellen Testzelle. Die Elektroden werden dafür aus der karbonisierten elektrogenesponnenen Schicht ausgestanzt, wie es im Falle von konventionellen Elektroden üblich ist. Allerdings muss die hohe Sprödigkeit des Gewebes berücksichtigt werden. Das Ausstanzen ist trotz seiner Sprödigkeit möglich, da in der aus Fasern bestehenden Schicht die Risspropagation quer durch die Probe verhindert werden kann (Abb. 30). Das Stanzgerät muss dennoch eine sehr schmale und scharfe Schneidfläche aufweisen, damit die Probe im Randbereich nicht beschädigt wird. Die Proben für spätere elektrochemische Tests können auch schon vor der Karbonisierung ausgestanzt werden, allerdings muss in diesem Fall berücksichtigt werden, dass sie der Schrumpfung während der Karbonisierung unterliegen.

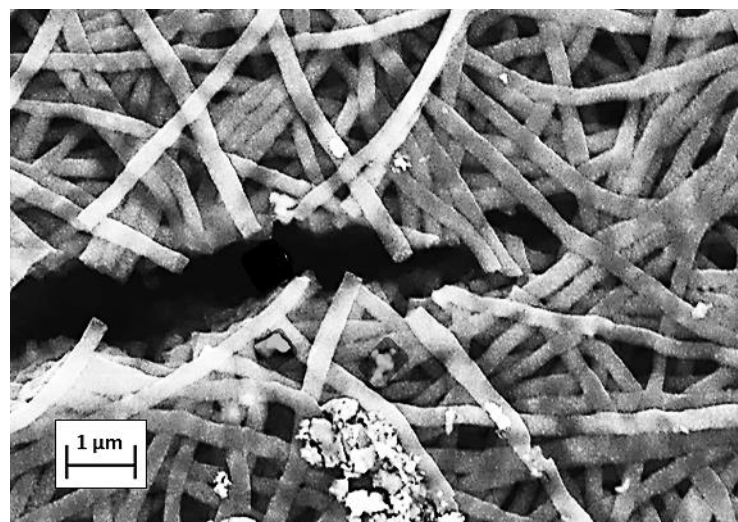


Abbildung 30. In der aus Fasern bestehenden Schicht kann ein Bruch durch die Probe trotz ihrer Sprödigkeit verhindert werden.

3.3. Elektrochemische Charakterisierung

Die Testzellen zur elektrochemischen Charakterisierung können grob in zwei Arten unterteilt werden: in leicht zu öffnende, d.h. auf- und zu schraubbare und in solche, deren Aufbau an kommerzielle Zellen angelehnt ist, d.h. in der Regel nach dem Schließen nicht mehr zerstörungsfrei zu öffnen. Die ersten werden meistens für Schnelltests angewendet, die anderen sollen möglichst nah an die Arbeitsbedingungen einer industriell hergestellten Batterie herankommen und werden vorzugsweise für Langzeittests angewendet. Zu der ersten Gruppe gehören Testzellen, deren Teile überwiegend von der Firma Swagelok kommen, die daher kurz als „Swagelok-Zellen“ bezeichnet werden. Eine solche Zelle wurde links in Abbildung 31 dargestellt. In der Mitte ist der Aufbau des Inneren der Zelle mit Anode (blau), Kathode (rot), Separator (weiß) und druckausübender Feder schematisch dargestellt.

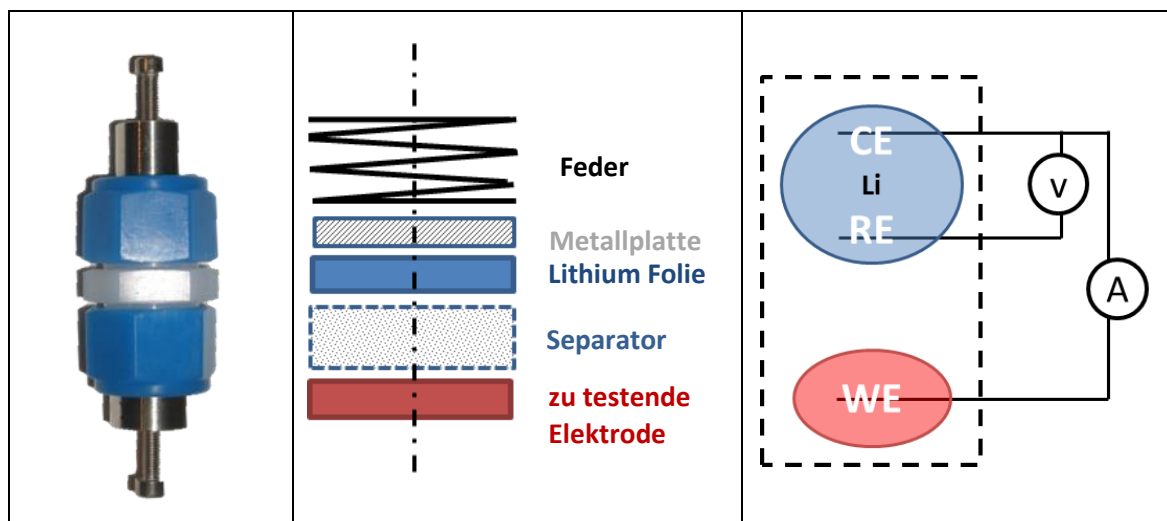


Abbildung 31. Eine zerlegbare elektrochemische Testzelle.

Rechts im Bild ist das elektrochemische Messprinzip für den Fall einer 2-Elektroden-Zelle dargestellt. Dabei wird das Potential zwischen der Referenzelektrode und der zu testenden Kathode (WE für „working electrode“) gemessen. Als Gegenelektrode (CE für „counter electrode“) fungiert das Lithium-Metall, das gleichzeitig die Rolle der Referenzelektrode (RE für „reference electrode“) übernimmt. Das Aufbauprinzip von Testzellen des an die Industrie angelehnten Knopfzellen-Typs ist identisch; unterschiedlich ist die Ausführung der Zelle. Die Knopfzellen werden nicht wie die Swagelok-Zellen zusammenschraubt, sondern zusammengedrückt. Das Metallgehäuse wird dabei plastisch verformt und schließt die Zelle auf diese Weise luftdicht ab. Die Konstruk-

tionseinzelheiten werden ausführlicher im Abschnitt über in-situ Messungen, für die solche Zellen zum Einsatz kamen, behandelt.

Die elektrochemischen Tests wurden von einem rechnergesteuerten Mehrkanal-Potentiostat-Galvanostat-System (kurz „Potentiostat“) der Baureihe VMP3 von Bio-Logic (Perkin Elmer Instruments, USA) mit der EC-Lab® Software [EC-Lab] kontrolliert und aufgezeichnet. Das Messsystem erlaubt Experimente mit Vorgabe des Potentials (potentiostatische Messung) oder des elektrischen Stromes (galvanostatische Messung). Die Messungen wurden alle bei einer konstanten Temperatur von 25°C, gewährleistet durch einen Klimaschrank (BINDER), durchgeführt.

Da sowohl das metallische Lithium als auch der Elektrolyt und teilweise auch die zu testenden Elektroden luft- und wasserempfindlich sind, werden sie in Argon-gefüllten Gloveboxen gelagert. Dort werden auch die Testzellen zusammengebaut.

Als Batterieelektrolyt wurde der LP30-Elektrolyt verwendet, der sich aus einem Ethylencarbonat–Dimethylcarbonat-Gemisch EC:DMC (1:1) Gemisch und LiPF₆ als Leitsalz zusammensetzt.

Messverfahren für die elektrochemische Charakterisierung

Folgende Messmethoden wurden als elektrochemische Tests angewendet:

- **OCV (Open Circuit Potential)** für außenstromlose Potentialrelaxation
- **GCPL (Galvanostatic Cycling with Potential Limitation)** für die Formierung, für alle stromkontrollierten Versuche und für Experimente mit definierten Ladungsmengen
- **CV (Cyclic Voltammetry)** für Zyklovoltammetrie bei verschiedener Vorschubrate und zur Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche

Die einzelnen Parameter der erwähnten elektrochemischen Messmethoden werden im Zusammenhang mit den jeweiligen Experimenten und Messergebnissen beschrieben.

3.4. Materialanalytik - Strukturelle Charakterisierung

Auf eine ausführliche Beschreibung der angewendeten Materialcharakterisierungsmethoden wurde verzichtet. In diesem Kapitel wird nur auf Besonderheiten hinsichtlich der durchgeführten Untersuchungen eingegangen.

Raman-Spektroskopie

wurde angewendet um den Karbonisierungsgrad der erhaltenen Proben zu bestimmen. Es ist bekannt, dass Kohlenstoffatome innerhalb einer Graphit-Ebene zu C₆-Ringen verbunden und sp²-hybridisiert sind. Dabei unterhält jedes Atom drei Bindungen zu Nachbaratomen. Somit entsteht eine zweidimensionale Struktur mit starken kovalenten Bindungen innerhalb einer Ebene, aber nur schwachen van der Waal'schen Wechselwirkungen zwischen den Ebenen. Dadurch ist die elektrische Leitfähigkeit senkrecht zu den Schichten um den Faktor 100 kleiner als parallel zu ihnen. Auch der theoretische *E*-Modul ist hier stark richtungsabhängig und am höchsten parallel zu den Ebenen [Marsh, 1997]. Im einen Raman-Spektrogramm äußert sich die Anwesenheit von sp² Bindungen im Kohlenstoff durch Ausbildung von Peaks bei einer Wellenzahl um 1600 cm⁻¹.

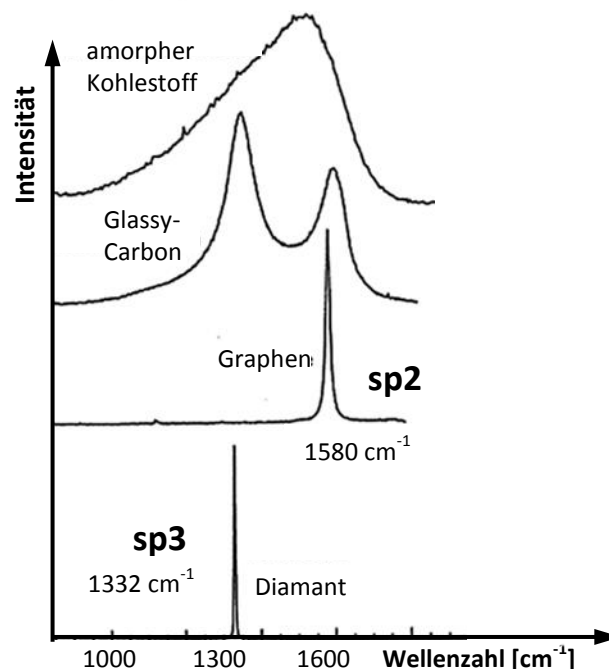


Abbildung 32. Die D- und G-Banden in verschiedenen Kohlenstoff-Formen.

Der als die G-Bande bezeichnete Peak ist charakteristisch für den rein graphitischen Kohlenstoff, daher kommt auch die historisch begründete Benennung mit „G“ für „Gra-

phit“. Im Graphen tritt ausschließlich sp^2 -Hybridisierung auf und somit ist nur die G-Bande vorhanden, während in Graphit die D-Bande auftauchen kann, sobald seine Struktur fehlgeordnet ist. [Kim, 2004], [Lespade, 1984], [Marsh, 1997], [Chan, 2004]. Die D-Bande steht daher für „disordered“, oder auch „Diamant“, weil in ihm ausschließlich sp^3 -Bindungen zwischen Atomen vorhanden sind. Im Falle eines fehlgeordneten Graphits oder Nanoröhrchen treten beide Banden auf. Je größer der fehlgeordnete Anteil, desto breiter die Peaks, bis sie sich für den Fall des amorphen Kohlenstoffs zu einem breiten verschwommenen Signal verbinden. Somit kann die Raman-Messung eine Antwort darauf geben, welche Bindungen sich in dem karbonisierten Polymer befinden. Das Verhältnis der Peak-Intensitäten der zwei die für jeweilige Hybridisierung charakteristischen Peaks gibt wiederum Aufschluss darüber, welche Art der Bindungen zahlreicher ist. Bekanntlich ist Diamant aufgrund von fehlenden delokalisierten Elektronen ein Isolator und Graphit und Graphen aufgrund der delokalisierten Elektronen innerhalb der Ebenen ein guter Leiter. Daher ist es ausschlaggebend für die Elektronenleitfähigkeit des Polymers, welche Art von Hybridisierung vorhanden ist. Allerdings muss bedacht werden, dass in dem karbonisierten Polyacrylnitril nur eine Nahordnung vorliegt und eine Fernordnung nur in geringem Maß vorhanden ist. Dies bedeutet, dass nur kleine Bereiche von intakter kristalliner Struktur vorhanden sind.

Verwendet wurde das Raman-Spektrometer der Firma HORIBA LabRam Evolution HR (Laser-Wellenlängen: HeNe-Laser (633 nm, 17 mW), Nd:YAG solid state (523 nm, 100 mW), diode laser (473 nm, 25 mW)).

Elektronenmikroskopie – Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Elektronenmikroskopie wurde angewendet, um die Morphologie von elektrogewebenen Strukturen und von den hergestellten Elektroden zu bestimmen und um sichtbare Alterungsphänomene zu untersuchen. Verwendet wurden REM Elektronenmikroskope der Firma Zeiss, Modelle LEO Gemini 1530 und FE-SEM MERLIN (Zeiss GmbH) durchgeführt, mit Feldemissionskathode und entsprechend einer maximalen Auflösung von 1,0 nm bei 20 kV Beschleunigungsspannung. Das Elektronenmikroskop von ZEISS ermöglichte hochauflösende Aufnahmen bei besonders niedrigen Beschleunigungsspannungen, was besonders brauchbar bei sich aufladenden Materialien, wie z.B. Polymeren ist und mittels eines EsB-Detektors (energieselektive Variante eines BSE-Detektors) konnte der Materialkontrast in Nanometerauflösung abgebildet werden [Cid, 2016].

Die TEM-Messungen wurden mit einem FEI Titan 80–300 mit einer Gatan US1000 CCD Kamera und einem Gatan Tridem 863 Energiefilter durchgeführt, bei 300 kV Beschleunigungsspannung.

Die Elektroden, die elektrochemisch getestet („zykliert“) wurden, werden vor der Untersuchung in einer Argon-Box mit DMC gewaschen, um Leitsalzreste zu entfernen, und unter Luftausschluss zum Mikroskop transportiert, um die Oberfläche verändernde Reaktionen mit Luft zu vermeiden.

Zur Charakterisierung der Materialzusammensetzung und der Elementverteilung in den Proben wurde Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS für energy dispersive X-ray spectroscopy) als Hilfsmittel verwendet. Die genaue Zusammensetzung der Proben, vor allem die Bestimmung des Kohlenstoffanteils, wurde mittels Elementaranalyse vorgenommen.

Elementaranalyse für C, H, N, S und O

Das Analysengerät dient zur Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Schwefelgehalts in organischen und anorganischen Substanzen. Die zu untersuchenden Proben werden gewogen und in einer genau gemessenen Menge reinen Sauerstoffs verbrannt. Ein Massenspektrometer analysiert die Zusammensetzung der entstehenden Gase. Anschließend wird das nicht brennbare, verbleibende Restmaterial gewogen. Auf diese Weise lassen sich die Gewichtsprozentanteile von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff bestimmen. Indirekt gibt die Messung Aufschluss über die Menge des vorhandenen Aktivmaterials (keramisch, daher nicht brennbar).

Die Probe wird durch eine direkte Sauerstoffinjektion in einem Verbrennungsrohr verbrannt. Die dabei entstehenden Verbrennungsprodukte CO_2 , H_2O , NO_x und SO_x werden vom Trägergas Helium zunächst zu einem Wolframoxid-Katalysator, der sich im Verbrennungsrohr befindet, transportiert. Der Wolframoxid-Katalysator liefert zusätzlich Sauerstoff und bindet störende Alkali- und Erdalkalimetalle.

Im nächsten Schritt wird das Verbrennungsgas zum Reduktionsrohr transportiert. Das Reduktionsrohr ist mit Cu-Stiften gefüllt, wodurch das NO_x zu N_2 und das SO_x zu SO_2 reduziert werden. Ebenfalls im Reduktionsrohr enthalten ist Silberwolle, die flüchtige Halogenverbindungen bindet. Die gasförmigen Reaktionsprodukte werden dann der dynamischen Trennung zugeführt. Stickstoff gelangt direkt zum Wärmeleitfähigkeitsdetektor, während H_2O , SO_2 und CO_2 an spezifischen Absorptionsfallen gebunden werden. Sobald die Messung einer Gaskomponente abgeschlossen ist, erfolgt die automatische thermische Desorption und Detektion der folgenden. Die Detektionssignale werden integriert und in der Steuereinheit über gespeicherte Kalibrationskurven- in Elementgehalte umgerechnet.

Der Sauerstoffanteil wird durch Pyrolyse der Probe in reduktiver Atmosphäre bei einer Temperatur von ca. 1150°C bestimmt. Die im Pyrolyserohr entstehenden sauerstoffhaltigen Radikale werden im Pyrolyserohr an einem speziellen Kohlekontakt quantitativ zu Kohlenmonoxid umgesetzt. Die Gasmischung aus CO und den Nebenprodukten (z.B. N_2 , H_2 oder CH_4) durchströmt die Adsorptionssäule, dabei wird das CO quantitativ aus dem Gasstrom entfernt. Als erste Komponente treten die von der Adsorptionssäule unbeeinflussten Nebenprodukte mit dem Trägergas Helium in die Wärmeleitfähigkeitszelle ein. Es erfolgt die Messung der Nebenprodukte. Ist die Messung der Nebenprodukte

abgeschlossen, erfolgt die automatische thermische Desorption und Detektion von CO. Die Detektionssignale werden integriert und in der Steuereinheit über gespeicherte Kalibrationskurven in Elementgehalte umgerechnet [Elementaranalyse].

Die Messungen wurden mithilfe des Analysators der Firma Elementary Vario MICRO CUBE durchgeführt.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (kurz Photoelektronenspektroskopie oder XPS vom engl. *x-ray photoelectron spectroscopy*) ist eine sehr oberflächenspezifische Analyseverfahren, die es ermöglicht, die ersten 5 nm der Probenoberfläche zu untersuchen. Sie wurde angewendet, um die Oberflächenszusammensetzung der Elektroden zu bestimmen und Veränderungen an der Oberfläche durch die elektrochemischen Tests zu erfassen.

XPS-Charakterisierungen wurden mit einem K-Alpha XPS-Spektrometer (ThermoFisher Scientific, East Grinstead, UK) durchgeführt. Die Proben wurden unter Argon transportiert und durch eine Glovebox am Spektrometer eingeschleust. Zur Anregung wurde mikrofokussierte, monochromatisierte Al K α -Röntgenstrahlung benutzt (400 μ m Anregungsfleckdurchmesser). Eine mögliche Aufladung der Proben wurde mittels Argon-Ionen niedriger Energie und Elektronen mit 8 eV Energie vermieden. Die Datenerfassung und Auswertung wurde mit der Thermo *Avantage* Software durchgeführt [Parry, 2006]. Zur Quantifizierung werden die Transmissionsfunktion des Analysators, die mittleren freien Weglängen der Photoelektronen sowie die Wirkungsquerschnitte für die Photoionisation nach Scofield berücksichtigt [Scofield, 1976]. Alle Spektren wurden auf die Au 4f_{7/2} = 84.0 eV Gold-Photoelektronenlinie bzw. auf die C 1s = 285.0 eV Photoelektronenlinie (C-C, C-H) referenziert. Die Energieskala wurde über die bekannten Photoelektronenlinien von metallischem Gold, Silber und Kupfer kalibriert. Die Energieauflösung bei einer Durchlassenergie von 50 eV ist 1.0 eV Halbwertsbreite der Ag 3d_{5/2} Line. Die experimentelle Unsicherheit beträgt ± 0.2 eV.

Quecksilber-Porosimetrie

Die Quecksilber-Porosimetrie ist eine Technik zur Messung des Volumens und der Größe von Makro- und Mesoporen in porösen Feststoffen. Die Technik beruht darauf, dass sich Quecksilber gegenüber den meisten Feststoffen wie eine nichtbenetzende Flüssigkeit verhält. Dank dieser Eigenschaft dringt Quecksilber erst unter dem Einfluss eines steigenden Druckes in die offenen Poren eines Feststoffes ein. Der Porenradius ist umgekehrt proportional zum angewendeten Druck. Dabei werden folgende Annahmen zugrunde gelegt:

- Die Oberflächenspannung des Quecksilbers und sein Benetzungswinkel gegenüber dem Feststoff sind während der Analyse konstant.
- Das System ist im Gleichgewicht.
- Es werden zylinderförmige Poren angenommen.
- Die Feststoffe werden durch den Druck nicht deformiert.

Durch Messung der in die Poren der Probe eingedrungenen Quecksilber-Menge und des Gleichgewichtsdruckes, bei welchem die Intrusion auftritt, werden die experimentellen Daten erhalten, aus denen die Porenvolumenverteilung als Funktion des Porenradius berechnet werden kann [Washburn, 1921], [Porosimetrie, 2001].

Ex situ und in situ XRD

Röntgenstrahl-Pulverdiffraktometrie wurde verwendet, um die Änderungen in der kristallinen Struktur der aktiven Phase vor, während und nach Durchführung von elektrochemischen Tests festzustellen und zu charakterisieren. Dabei wurde der besondere Fokus auf das Vorhandensein und die Rolle von verschiedenen kristallinen Phasen im Lade- und Entladevorgang gelegt. Diese Messungen wurden meistens im Transmissionsmodus durchgeführt. Die *ex situ* Messungen wurden in Diffraktometern von STOE durchgeführt. Verwendet wurde Cu-, Co- und Mo-K α_1 Strahlung, je nach Zusammensetzung der Proben. Die *in situ* Messungen wurden mit Hilfe von speziell entworfenen „*in situ* Zellen“ möglich. In die üblichen Knopfzellen wurden dafür Löcher mit 5 mm Durchmesser mittig in das Stahlgehäuse der Zellen gestanzt. Die Bestandteile einer für die Messungen angepassten Knopfzelle sind in der Abbildung 33 dargestellt. Die Fenster für die Röntgenstrahlung wurden mit einem chemisch resistenten Kleber eingeklebt und bestehen aus einer 0,2 mm dicken Kapton-Folie oder aus amorphen „Glassy Carbon“ Kohlenstoffplatten. Die Strahlungsfenster waren im Stande die Knopfzellen für die Zeit der Messung von der Umgebungsatmosphäre abzuschirmen.

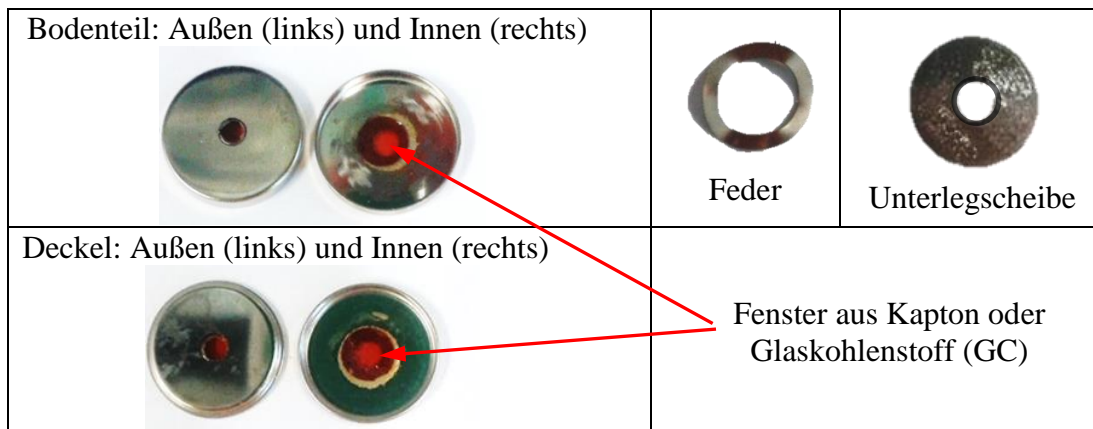


Abbildung 33. Bestandteile einer *in situ* Knopfzelle mit Fenstern für Röntgenstrahlung.

Das Bild 34 zeigt schematisch das Messprinzip mit Röntgenstrahlung in Transmissionsaufbau mit einer oben beschriebenen Testzelle. Der Röntgenstrahl kommt aus der Quelle (entweder Speicherring oder Röntgenröhre), trifft auf eine rotierende Probe (Rotationsachse co-axial zum einfallenden Strahl) und wird an der Probe gebeugt (Kristallite), gestreut und teilweise absorbiert. Der gebeugte Strahl trifft dann auf einen Detektor, entweder 2D-Imageplate oder einen gekrümmten Detektor MYTHEN2 R [Dectris].

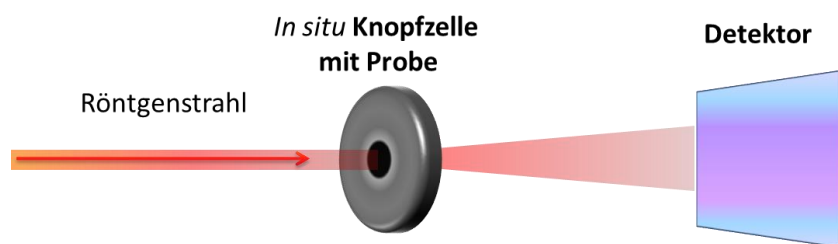


Abbildung 34. Die in situ Knopfzelle und der x-Strahlgang.

Ein ähnliches Bild lässt sich für *in situ* Hochtemperaturmessungen erstellen, mit dem Unterschied, dass anstatt von Knopfzellen Quarzkapillaren verwendet wurden (Hilgenberg®). Die Kapillaren mit einem Durchmesser von 1 mm wurden in einer Argon-Glovebox mit einer elastischen Kappe luftdicht verschlossen, die eine Gasvolumenexpansion bis zu einer gewissen Grenze ermöglicht. Die Kapillaren mit der zu untersuchenden Probe wurden dann in einem XRD-Ofen platziert. Die Rotationsachse der Kapillaren liegt entlang der Längsachse der Kapillare und quer zum Strahl. Der XRD-Ofen ließ eine maximale Temperatur von 900°C zu. Wegen der höheren erreichbaren Röntgenstrahl-Intensitäten und besseren Auflösung wurden die *in situ* Messungen an Synchrotron-Strahlungsquellen durchgeführt (PETRA III in Hamburg und ALBA in Barcelona). Die Abbildung 35 zeigt einen Mehrfachprobenwechsler für *in situ* Knopfzellen bei Messungen am ALBA Synchrotron, Beamline BL04 – MSPD, $\lambda = 0,413508 \text{ \AA}$. Der Probenwechsler wurde in der Arbeitsgruppe entworfen und patentiert (Patentnummer: 10 2014 211 901). Jede der einzelnen *in situ* Zellen ist dabei an einen Messkanal eines Mehrkanal-Potentiostaten (VMP der Firma BioLogic) angeschlossen.

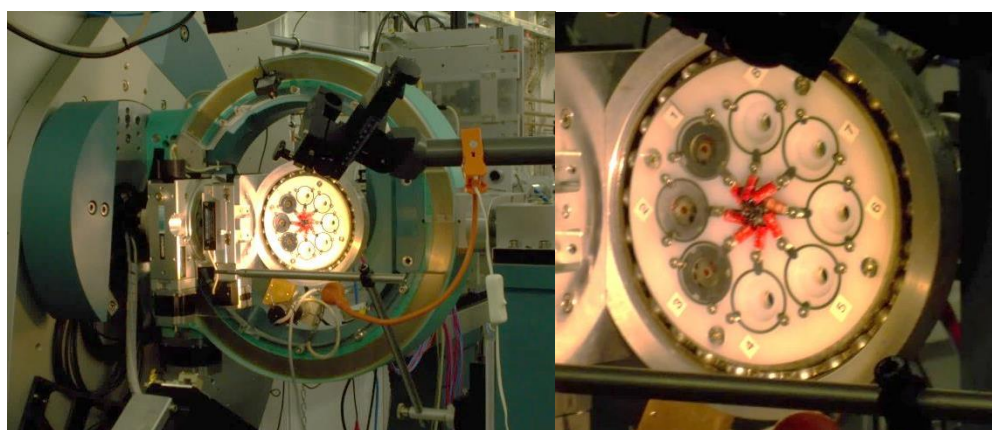


Abbildung 35. Probenwechsler für *in situ* Knopfzellen am Synchrotron in ALBA

Zur Auswertung der erhaltenen Diffraktogramme wurde das Rietfeldverfeinerungsprogramm Fullprof (WINPLOTR) verwendet [Roisnel, 2001]. Verschiedene Phasen wurden mit dem Programm Match identifiziert. Zur Visualisierung der kristallinen Phasen wurde wiederum das Programm VISTA und DIAMOND verwendet.

4. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden Ergebnisse der Untersuchungen der Eigenschaften und Funktionsweise der hergestellten Kathoden sowie deren Degradationsmechanismen beschrieben und diskutiert.

Die Ergebnisse werden in 3 Kapitel unterteilt: „Die elektrogesponnene Elektrode“, „Funktionsweise der elektrogesponnenen Elektrode“ und „Alterung der elektrogesponnenen Elektrode“. Sie beschreiben entsprechend die Auswahlkriterien und Optimierungen, Vergleiche zwischen konventionellen und elektrogesponnenen Elektroden und deren Alterung.

4.1. Die elektrogesponnene Elektrode

In diesem Kapitel werden die ersten Versuche, das Ermitteln der optimalen Electrospinning-Parameter und der Auswahlkriterien für die verwendeten Materialien ebenso wie das Optimieren der Herstellungsprozesse der Elektroden beschrieben.

Elektrospinning von Lösungen und Suspensionen, basierend auf:	
reinen Polymeren	– wasserlösliche – nicht wasserlösliche
Silikaten	– Vorstufe – Nanopulver
Titanaten	– Vorstufe – Nanopulver
Phosphaten/Olivinen	– Vorstufe – Nanopulver

Tabelle 9. Die durchgeführten Experimente.

Elektrospinning von reinen Polymeren

Die ersten Versuche wurden mit wasserlöslichen Polymeren durchgeführt. Für die Verwendung von Wasser als Lösemittel spricht das erste Auswahlkriterium: bestmögliche Umwelt-Freundlichkeit und das zweite Kriterium: Kostenminimierung.

Zuerst wurden Polymere ohne Additive elektrogesponnen. Danach wurden Versuche mit beigemischten wasserlöslichen Vorstufen des aktiven Kathodenmaterials durchgeführt. Als erstes wurde das Polymer Polyethylen-Oxid (PEO) verwendet, das gut elektrospinnbar ist. Das Polymer PEO ist gut in Wasser und in Ethylen löslich. Zum Elektrospinnen wurde eine 10% Lösung von PEO in Wasser-Ethanol Gemisch (1:1) verwendet.

Die Abbildung 36 zeigt eine elektrogewebene Struktur erhalten bei folgenden Elektrosponning-Parameter-Einstellungen: einer Spannung $U = 8 \text{ kV}$, einem Abstand $L = 10 \text{ cm}$ und einer Pumpgeschwindigkeit $v = 0,2 \text{ mL/h}$, bei Umgebungsklimabedingungen, d.h. Raumtemperatur $T = 24^\circ\text{C}$ sowie Luftfeuchtigkeit von 22% H_2O .

Da Wasser relativ langsam verdunstet, hat sich der Polymerstrahl als ein endloser Faden auf der Sammelelektrode über die zuvor abgelegte Faserstruktur gelegt und ist mit ihr „verschmolzen“. So entstand eine Struktur, die an das Gerippe eines Pflanzenblattes oder die eines Schwammes mit offener Porosität, erinnert. Die Faserabschnitte greifen ineinander und sind miteinander „verschränkt“, da die Fasern im feuchten Zustand aufeinander abgelegt wurden.

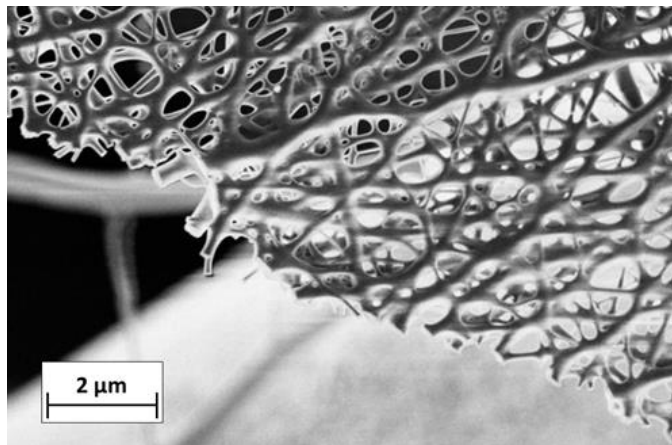


Abbildung 36. Eine REM-Aufnahme einer elektrogewebenen Struktur bestehend aus Polyethylen-Oxid-Fasern.

Hinsichtlich der elektronischen Leitfähigkeit ist eine solche Verschränkung der Fasern vorteilhaft. Bekanntlich ist die Leitfähigkeit in solchen Vliesmatten, wie im Falle von Kohlefasermatten, die in Brennstoffzellen als Diffusionsschichten verwendet werden, in der Ebene um ein Vielfaches größer als senkrecht zur ihr. Dies liegt daran, dass die leitfähigen Kohlenstofffasern in der Ebene liegen und quer zur Schicht nur relativ locker aufeinander liegen. Die elektrische Durchgangsleitfähigkeit ist dadurch senkrecht (quer) zur Schicht kleiner.

Es schien plausibel, dieses wasserlösliche Polymer zu verwenden, weil die Präkursoren zur Kathodenmaterialherstellung ebenfalls wasserlöslich waren. Die darauffolgenden, im nächsten Kapitel beschriebenen Versuche zeigen jedoch, dass ein anderes Polymer und ein anderer Herstellungsweg vorteilhafter sind. Zunächst aber wurden die Polymere Polyethylenoxid (PEO) und Polyvinylpyrrolidon (PVP) verwendet und der Herstellungsweg mit den Präkursoren getestet.

Elektrospinning mit Präkursor

Ähnliche Elektrospinning-Einstellungen wurden verwendet, um den ersten Versuch mit gelöster Kathodenmaterialvorstufe durchzuführen. Allerdings mussten einige Betriebsparameter angepasst werden. Bei reinen Polymeren ließ sich der Taylor-Kegel im breiten Spannungsfenster stabil erhalten. Im Falle von gemischten Polymer-Präkursor-Lösungen ließ sich der Taylorkegel nur in einem schmalen Fenster stabil einstellen. Dies bedeutet, dass es einfacher ist, aus reinen Polymeren Fasern zu erhalten. Die beigemischten chemischen Verbindungen beeinflussen das Verhalten der Elektrospinnlösung während des Elektrospinnens signifikant.

Verwendung von Silikat-Vorstufen

Verwendet wurden wasserlösliche Komponenten, die in einer anschließenden thermischen Behandlung zu einem Kathodenmaterial kristallisieren sollten. Als erstes wurde ein Versuch unternommen, das Lithium-Mangan-Silikat, $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, zu erhalten. Dafür wurden Lithiumacetat LiCH_3COOH , Manganacetat $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ und Siliziumtetra-Acetat $\text{Si}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ oder Tetraethylorthosilikat (TEOS) verwendet. Die erwähnten chemischen Verbindungen wurden abgewogen, in stöchiometrischen Verhältnissen gemischt, gemörsert und dann im destillierten Wasser gelöst. Danach wurde die Polymerlösung unter Mischen zu der Präkursor-Lösung addiert. Die PEO-Lösung wurde in größerer Konzentration zuvor hergestellt, um nach dem Vermischen mit der Präkursor-Lösung eine 10% PEO-Konzentration zu erhalten.

Die Abbildung 37 zeigt eine Schicht, wie sie durch Elektrospinnen einer PEO-Präkursor-Lösung erhalten wurde. Die hellen und dunklen Bereiche im Bild entstanden durch unterschiedliche elektrostatische Aufladung des nicht karbonisierten Polymers.

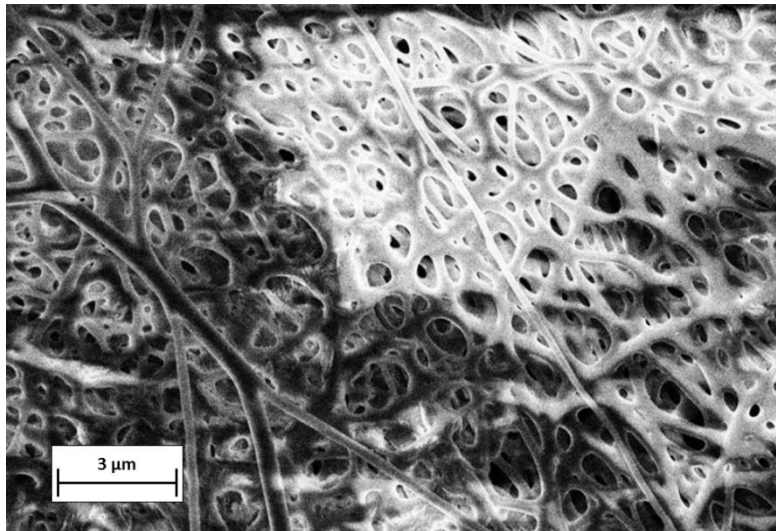


Abbildung 37. REM-Aufnahme einer elektrogenesponnenen Struktur hergestellt aus der PEO-Präkursoren-Lösung.

Die erhaltenen elektrogenesponnenen Schichten wurden in einem Trockenschrank aufbewahrt, damit Luftfeuchtigkeit ihre Struktur nicht zerstört. Anschließend wurden die Karbonisierungsversuche durchgeführt. Die Schichten wurden in einer Inertgas-Atmosphäre (Argon) bis zu einer Temperatur erhitzt, in der die gewünschten Reaktionen – Kristallisation des Kathodenmaterials und Karbonisierung des Polymers – stattfinden sollten. Für das LMS wurde die Temperatur von 800°C gewählt und für das LMT 600°C. Die Heizrate betrug meistens 4°C/min. und die Haltezeit bei der ausgewählten Endtemperatur 2 bis 6 Stunden. Die ersten Karbonisierungsversuche, sowohl mit elektrogenesponnenem „Gewebe“ aus reinem Polymer als auch aus der Polymer-Präkursor-Mischung, wurden ohne Einklemmen zwischen Keramik-Platten durchgeführt, die Gewebeprouben wurden freistehend in ein Keramikschißchen gelegt. Durch das Erhitzen haben sich die ursprünglich ebenen Schichten verzogen und beim Schrumpfen zusammengerollt. Das Schrumpfen und der Gewichtsverlust waren für den Fall von PEO sehr stark ausgeprägt. Die Proben wurden vor und nach der Karbonisierung gewogen und abgemessen. Mehr als 80% der Masse ging verloren. Auch der Volumenverlust war sehr hoch. Dieser wurde zu ca. 50% für die PEO-Schichten abgeschätzt.

Karbonisierung	Gewicht [mg]		Abmessungen [mm]	
vorher	15,4	7,3	20 x 12 x 0,02	10 x 9,5 x 0,02
nachher	ca. 4	ca. 2	-	ca. 4 x 4 x -
mittlere %-Verlust	ca. 80%		ca. 50%	

Tabelle 10. Massenverluste bei der Karbonisierung.

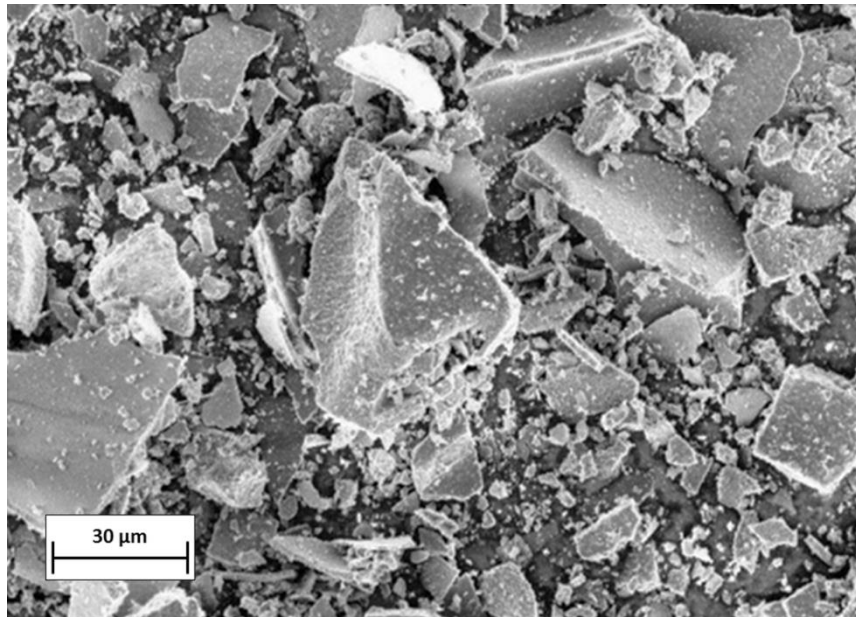


Abbildung 38. REM-Aufnahme mit 1000-facher Vergrößerung (In-Lens) einer Probe aus karbonisiertem PEO-Gewebe.

Die Abbildung 38, eine Übersichts-REM-Aufnahme bei einer 1000-fachen Vergrößerung, zeigt kleine Fragmente der karbonisierten Schicht. Es wurde versucht, eine flache, nicht gekrümmte oder verzogene Schicht herzustellen, indem die Schicht zwischen 2 Keramikplatten geklemmt wurde. Die Schicht ließ sich jedoch nicht als Ganzes erhalten, was sich mit der starken Schrumpfung gepaart mit eingeschränkter Bewegungsmöglichkeit erklären lässt. Die Abbildung 39 zeigt eines der Schicht-Stückchen, das „auf der Kante steht“ und dessen „Querschnitt“ in Richtung des Betrachters gewandt ist, in einer 20000-fachen Vergrößerung. Die Schicht-Stücke haben eine flockenartige und flache Form. Die REM-Aufnahme oben rechts zeigt die Kante eines Schicht-Fragmentes quer zu den Fasern, aus denen die Schicht besteht. Die REM-Aufnahme in der Abb. 39 unten zeigt die Oberfläche der Schicht in der Ebene der Sammelelektrode beim Elektrospinnen. Einzelne Fasern bzw. ihre Querschnitte oder Durchmesser lassen sich jedoch nicht erkennen. Die ursprüngliche Morphologie, ein durchgängiges Faser-Netzwerk, wurde somit nicht erhalten.

Die Porosität der Probe ist sichtbar geringer geworden, was an das Sintern von Keramiken erinnert. Dies hängt damit zusammen, dass die Fasern des Netzwerkes miteinander „verschmolzen“ und damit verbunden sind. Somit ist ein Massetransport durch Diffusion möglich.

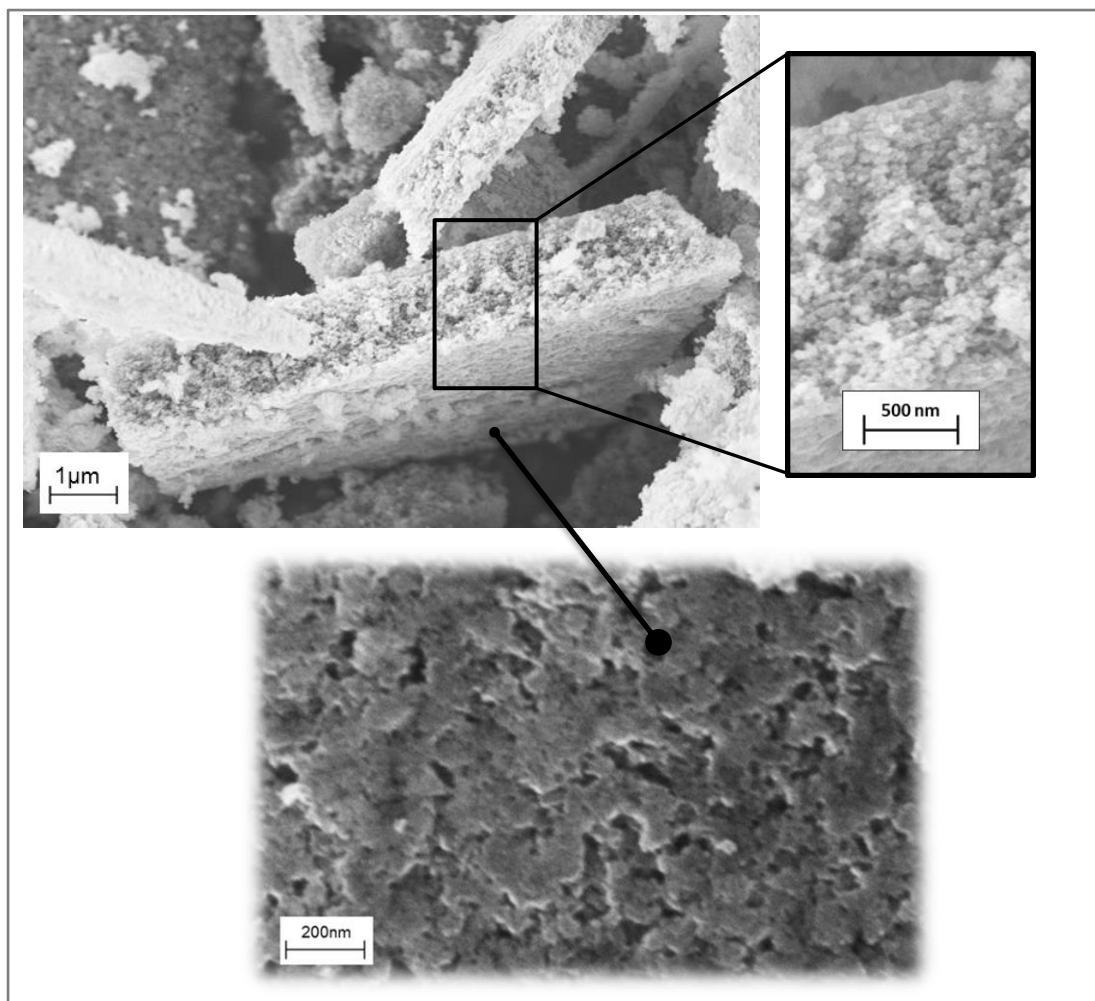


Abbildung 39. REM-Aufnahmen einer karbonisierten PEO-Präkursor-Schicht (links oben). Rechts oben ein vergrößerter Ausschnitt der Kante der Schicht, unten die Oberfläche der Schicht (in der Ebene der Sammelelektrode beim Elektrosponnen).

Dies führte allerdings zum Zerschneiden der Schicht in kleine Fragmente, denn die Struktur wurde durch das „Verschmelzen“ der Faser schon am Anfang versteift. Die während des Sinterns auftretende Schrumpfung führte zur Entstehung von Spannungen, die nicht relaxiert werden konnten, weil die Fasern eine starre Struktur bildeten. Schlussfolgernd ist eine Schicht mit „verschmolzenen“ Fasern für die Karbonisierung nicht optimal.

Die elektrogesponnene Struktur weist zu dem im Falle von Fasern, erhalten aus wasserlöslichen Polymeren, eine starke Schrumpfung und einen großen Massenverlust, also eine geringe Kohlenstoffausbeute während der Karbonisierung auf. Eine abschließende Beurteilung der Versuche mit wasserlöslichen Polymeren spricht deshalb gegen deren weiteren Einsatz.

Einsatz von Titanat-Vorstufen

Eine ähnliche Vorgehensweise wurde gewählt, um Titanat-Kathodenmaterial in einem „one step process“ als Bestandteil einer Verbundstoffelektrode zu synthetisieren.

Die Präkursoren zur Synthese von Lithium-Mangan-Titanat, LiMnTiO_4 , und Lithium-Eisen-Titanat, LiFeTiO_4 , hatten eine Zusammensetzung, die an eine Sol-Gel-Synthese angelehnt war.

LMT	LFT
<ul style="list-style-type: none">– Lithiumhydroxid LiOH– Mangan(II) acetat tetrahydrat $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$– Tetraisopropylorthotitanat $\text{Ti}(i\text{-OPr})_4$– Ethylenglycol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ in H_2O– Blockcopolymer Pluronic F127 in H_2O– Zitronensäure $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	<ul style="list-style-type: none">– Lithiumkarbonat Li_2CO_3– Eisen(II)-Nitrat $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$– Tetraisopropylorthotitanat $\text{Ti}(i\text{-OPr})_4$– PVP gelöst in Isopropanol– Propionsäure $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$
<u>Sol-Gel-Synthese:</u> Mischen + Erwärmen bis zur Gelierung → Vakuum-Trocknen → Sintern	
<u>Elektrospinning:</u> kein Gelierungsmittel, dafür zusätzliches Trägerpolymer → Mischen → Elektrospinnen → Karbonisieren + Auskristallisieren	

Tabelle 11. Zusammensetzung der Präkursoren, angelehnt an eine Sol-Gel-Synthese [Chen, 2013].

Die chemischen Verbindungen wurden in stöchiometrischen Verhältnissen zusammengemischt und in Wasser gelöst. Das Trägerpolymer wurde getrennt in einem passenden Lösungsmittel gelöst. Die fertige Polymerlösung und die flüssige Präkursor-Mischung wurden anschließend homogen miteinander vermischt. Die so erhaltene Elektrospinnungslösung wurde dann elektrogewoben. Hergestellt wurden Elektrospinnungslösungen mit unterschiedlichen Polymerkonzentrationen.

Der Polymergehalt sollte dabei möglichst klein sein, denn wie bei konventionellen Beschichtungen wird eine maximale Beladung mit dem aktiven Material angestrebt. Deshalb sollte genauso viel Polymer verwendet werden, wie notwendig war, um Fasern erhalten zu können.

Je größer die Polymerkonzentration bei gegebener Molekularmasse, desto höher die Viskosität der Lösung. Die Viskosität steigt ebenso mit der Molekularmasse des Poly-

mers, die Molekularmasse steigt wiederum mit der Länge der Polymerkette eines Polymers. Die Löslichkeit eines Polymers sinkt aber mit steigender Polymerkettenlänge, daher wurden Polymere mit einer mittleren Molekularmasse ausgewählt. Sie ließen sich relativ leicht lösen und erzeugten Lösungen mit einer ausreichenden Viskosität, um Fasern zu erhalten. Laut den Literaturquellen bedarf es dafür spezifische Viskositäten im Bereich von $\eta = 0,7$ [Haghi, 2007]. Eine Lösung mit ausreichender Viskosität lässt sich mit Augenmaß erkennen, da sie an flüssigen Honig erinnert. Aus solch einer Lösung lassen sich in den meisten Fällen Fasern erzeugen. Um jedoch einen minimalen Faserdurchmesser zu erhalten, muss die minimal notwendige Viskosität bestimmt werden. Diese lässt sich anhand von REM-Aufnahmen abschätzen. Ist die Viskosität kleiner als die Oberflächenspannung, formen sich Tropfen und keine Fasern (Elektrospraying anstatt Elektrosponning). Wird ein Gleichgewicht zwischen der Oberflächenspannung und der Viskosität (kritische Viskosität) erreicht, formen sich Fasern mit „Perlen“. Ist die Viskosität größer als die kritische, formen sich kontinuierliche Fasern mit gleichmäßigem Durchmesser, der mit dem Anstieg der Viskosität ebenfalls steigt [Fong, 1999]. Somit ist die Viskosität, die ein wenig oberhalb der kritischen Viskosität liegt, die optimale Viskosität, um möglichst dünne Fasern zu erhalten. Das Ergebnis ist im Bild 40 zu sehen. Der Faserdurchmesser betrug durchschnittlich 200 nm. Elektrogewonnen wurde eine Elektrosponninglösung mit 10% PVP gelöst in Isopropanol und in der flüssigen Präkursor-Mischung. Die Betriebsparameter waren dabei:

$U = 10 - 12 \text{ kV}$, $L = 12 \text{ cm}$, $v = 0,02 \text{ mL/h}$.

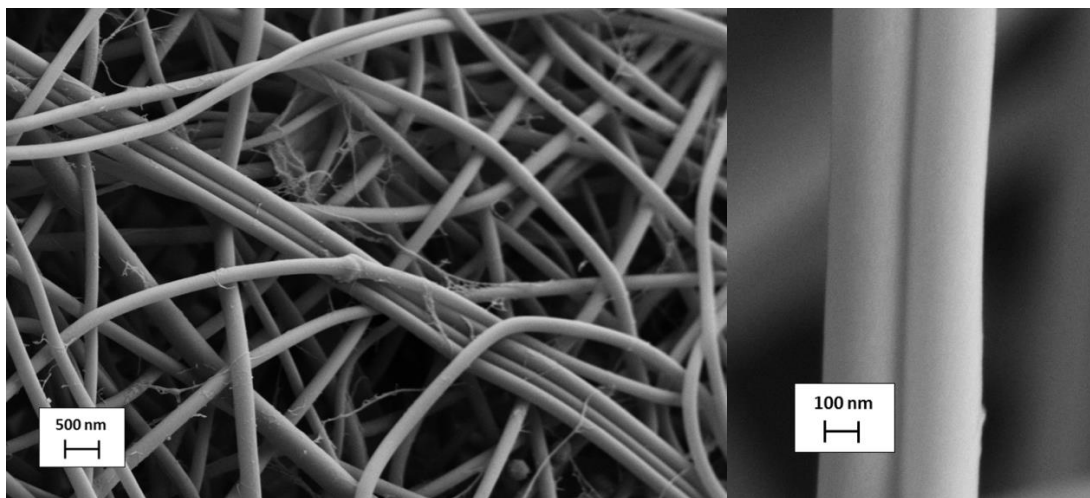


Abbildung 40. REM-Aufnahme eines frisch elektrogewonnenen Gewebes, hergestellt aus einer Polymer-Präkursor-Lösung: 10% PVP in Isopropanol + LFT-Präkursor.

Die PVP- Präkursor-Fasern sind nicht wie im Falle von PEO zusammen verschränkt, sondern liegen aufeinander und teilweise nebeneinander vor. Das erhaltene Gewebe wurde anschließend in einem Ofen in einer Schutzgas-Atmosphäre (Argon) karbonisiert. Die Heizrate betrug 4°C/min, die Halte-Temperatur 800°C über 2 Stunden. Das Ergebnis ist im Bild 41 zu sehen. Die Faserstruktur blieb erhalten. Deutlich sichtbar sind die dabei entstandenen Kristallite in Submikrometer-Größe.

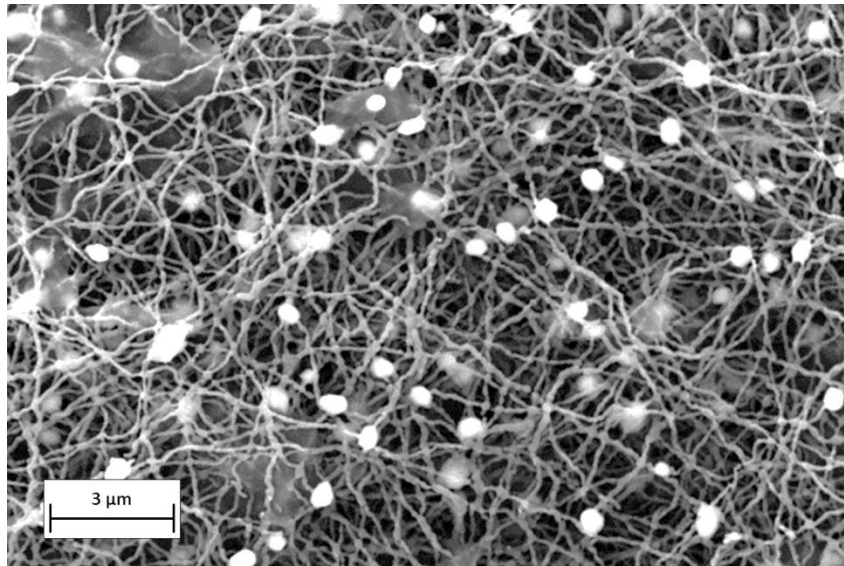


Abbildung 41. REM-Übersichtsaufnahme eines karbonisierten und gesinterten Gewebes, hergestellt aus einer Polymer-Präkursor-Lösung: 10% PVP in Isopropanol + LFT-Präkursor.

Die Nahaufnahme (Bild 42) zeigt jedoch, dass die Fasern vollständig aus kleinen Kristalliten bestehen. Ihre Zusammensetzung wurde mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDXS für energy dispersive X-ray spectroscopy) bestimmt.

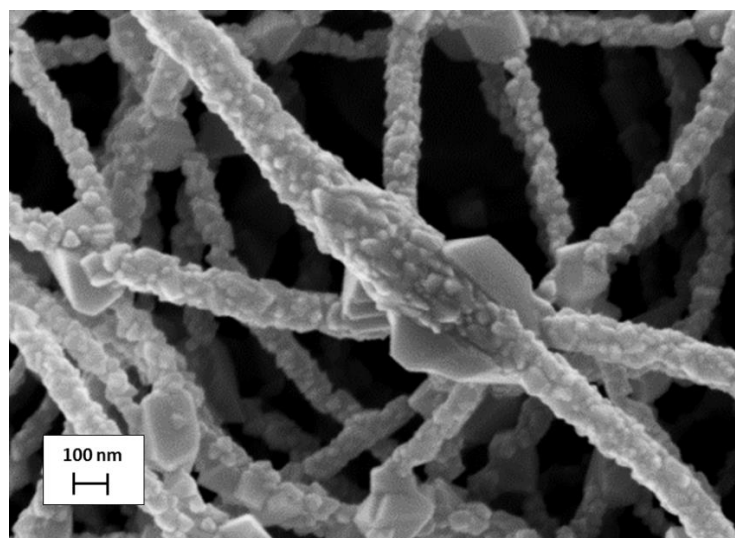


Abbildung 42. REM-Nahaufnahme eines karbonisierten und gesinterten Gewebes, hergestellt aus einer Polymer-Präkursor-Lösung: 10% PVP in Isopropanol + LFT-Präkursor.

Im Bild 43 wurden die Ergebnisse der EDXS Bestimmung festgehalten. Links oben, in Graustufen, ist eine Übersichtsaufnahme des Vlieses zu sehen. Mit einem roten Pfeil wurde ein Partikel markiert, der als Bezugspunkt gewählt wurde. Weiße Pfeile markieren die gleiche Stelle für die Aufnahmen der Verteilung der Elemente. Detektiert wurden folgende Elemente: Kohlenstoff, Eisen, Sauerstoff und Titan, weitgehend homogen im Vlies verteilt.

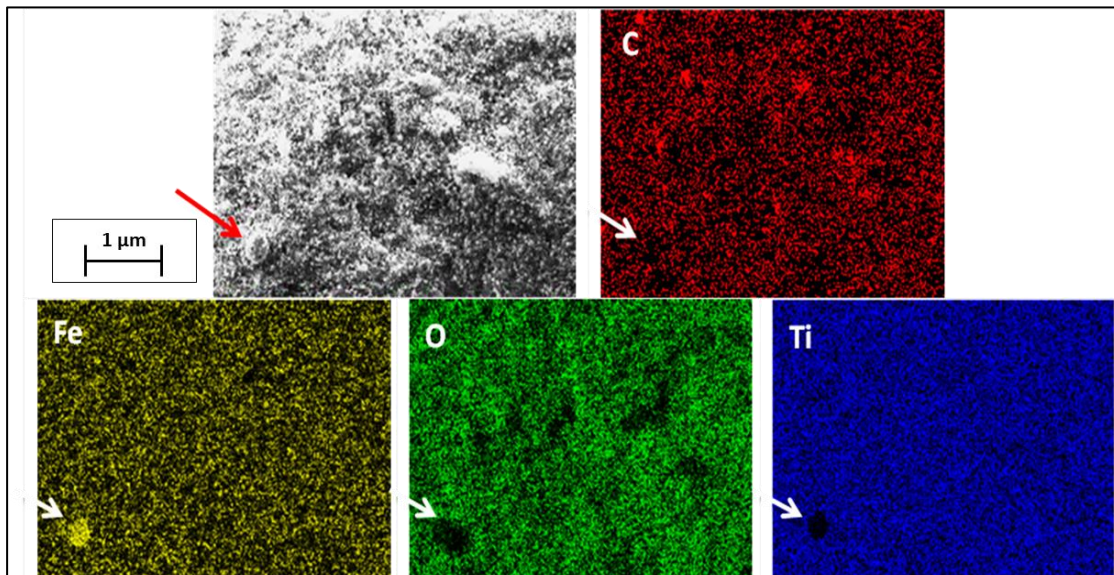


Abbildung 43. REM-Aufnahme und Verteilung der Elemente bestimmt für eine Elektrode hergestellt aus dem flüssigen LFT-Präkursor.

Die kristalline Struktur der entstandenen Kristalle wurde mittels Röntgenbeugung bestimmt. Anhand des aufgenommenen Diffraktogramms wurde anschließend eine Phasenidentifizierung mit dem Programm „Match!“ durchgeführt [Match!]. Das mit Match! bearbeitete Diffraktogramm zeigt die Abbildung 44. Die erste grobe Einschätzung wies auf das Vorhandensein von folgenden Phasen hin: metallisches Eisen α -Fe – kubisch innenzentriert $Im\text{-}3m$ (229), γ -Fe kubisch flächenzentriert $Fm\text{-}3m$ (225) und Lithium-Titan-Oxid ($LiTi_2O_4$) kubisch flächenzentriert $Fd\text{-}3m$ (227). Die erwünschte Phase, der Spinell $LiFeTiO_4$ oder Li_2FeTiO_4 mit Kochsalzstruktur konnte nicht nachgewiesen werden.

Ähnliche Ergebnisse wurden aus Versuchen mit Lithium-Nickel-Titanat oder Lithium-Mangan-Titanat erhalten: die überwiegende Phase war in beiden Fällen das metallische Eisen. Die Diffraktogramme wiesen einen hohen Untergrund auf, entsprechend einem überwiegenden Anteil an amorphem Kohlenstoff und amorphen Mischphasen.

In situ XRD Hochtemperaturmessungen

Elektrogesponnenes Gewebe mit Silikat Vorstufen

Um aufzuklären wie die Kristallite entstehen und bei welcher Temperatur, wurden Teile der elektrogesponnenen Proben für *in situ* XRD Hochtemperaturmessungen entnommen und am Synchrotron gemessen (HASYLAB/DESY, Beamline B2 mit erreichbaren Wellenlängen von 1,12 Å bis 2,4 Å) [Arnold, 1989].

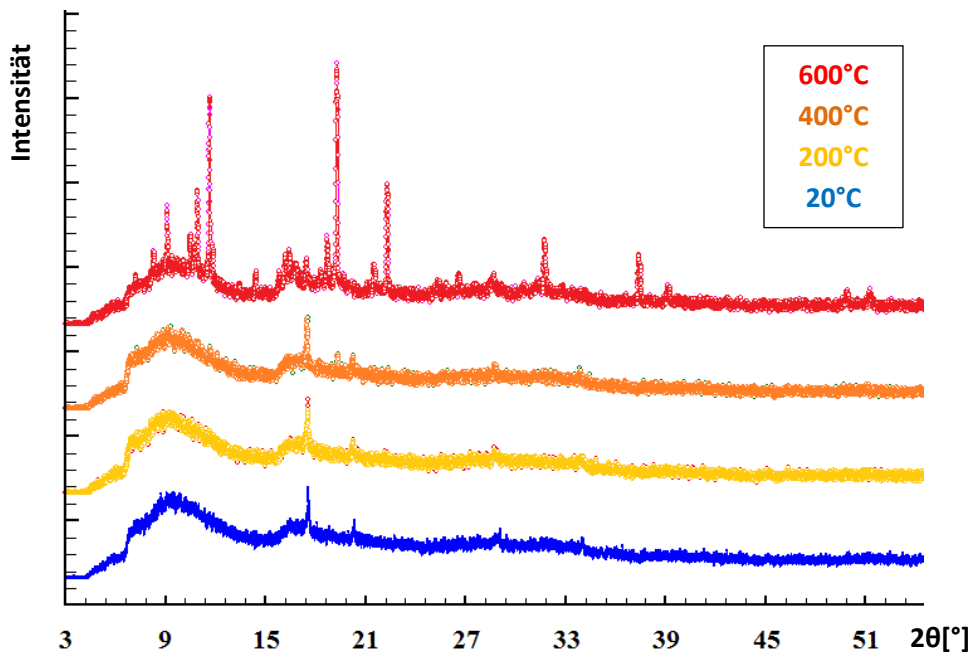


Abbildung 45. *In situ* XRD Hochtemperaturmessungen des elektrogesponnenen Gewebes mit LMS-Vorstufen, gemessen mit Synchrotronstrahlung.

Die Abbildung 45 zeigt Diffraktogramme, die beim Erhitzen der Probe aufgenommen wurden. Die Probe wurde mit einer Heizrate von 5°C/Minute bis 900°C erhitzt, alle 10 Minuten wurde ein Diffraktogramm aufgenommen. Bei Raumtemperatur und bei folgenden Temperaturen bis zu 400°C konnten keine Reflexe beobachtet werden. Erst ab einer Temperatur von 500°C haben sich die ersten Reflexe gebildet, die sich beim weiteren Erhitzen verstärkten. Allerdings haben sich sowohl im Falle von Silikaten als auch von den Titanaten unerwünschte, elektrochemisch inaktive Phasen gebildet, wie z.B. SiC, Eisen-Silikat Fe_2SiO_4 oder Lithiumdisilikat. Außerdem regierte anscheinend ein Teil der Proben mit dem Material der Kapillaren oder blieb weitgehend amorph, daher ist eine eindeutige Zuordnung von Röntgenreflexen kaum möglich. Daher wurde entschieden, weitere Versuche mit einem Kathodenmaterial durchzuführen, das ein einfacheres Phasendiagramm als das der Silikate und Titanate zeigt. Ausgewählt wurde das Lithium-Eisen-Phosphat, das sich relativ einfach aus Präkursoren herstellen lässt.

Verwendung von LiFePO₄-Vorstufen

Ähnlich wie bei den vorher beschriebenen Präkursoren wurde für die LFP-Herstellung eine Präkursor-Zusammensetzung angelehnt an eine Sol-Gel Synthese dieses Kathodenmaterials verwendet [Sanchez, 2006]. Ähnliche Versuche wurden schon früher durchgeführt [Zhang, 2009]. Die Zusammensetzung für den LFP-Präkursor entstammt diesem Artikel. Allerdings war die Konzentration des Präkursors relativ zur Konzentration des Polymers in der Elektrosponninglösung in diesem Falle gering und betrug maximal 10 Gew. %, während die Trägerpolymerkonzentration 10% betrug. Verwendet wurde dabei Polyvinylalkohol (PVA) mit einem Molekulargewicht von 146.000-186.000.

Hier wurde ein Versuch unternommen, eine größere Präkursoren-Konzentration und folgend eine größere Menge an Aktivmaterial zu erhalten, um näher an die Werte zu kommen, die in konventionellen Batterieelektroden üblich sind. In konventionellen Elektrodenschichten sind Gewichtsanteile von 80 bis 90% Aktivphase gängig [Tagawa, 2010]. Die Tabelle 11 stellt die Zusammensetzungen von 3 Elektrosponninglösungen zusammen, bei denen die Vorstufen-Konzentration etwa 20% betrug und 3 unterschiedliche wasserlösliche Polymere zum Einsatz kamen.

Elektrosponninglösungen	Trägerpolymere	LFP Präkursor
	1) 10% PVA in Wasser	– Phosphorsäure H ₃ PO ₄ – Li ₃ PO ₄ – Eisencitrat FeC ₆ H ₈ O ₇ gerechnet für 20% LFP gelöst in Wasser
	2) 10% PEO in Wasser	
	3) 10% PVP in Wasser	

Tabelle 12. Zusammensetzungen von 3 Elektrosponninglösungen mit der gleichen LFP-Vorstufe und unterschiedlichen Polymeren.

Die durchgeführten Elektrosponning-Versuche der vorbereiteten Lösungen zeigten, dass die Erhöhung der Präkursorkonzentration zur schlechten Elektrosponnbarkeit führt. Nur im Falle des Polymers PEO konnten Fasern hergestellt werden. Da für die anderen Polymere keine Faserstruktur erzeugt werden konnte, wurden keine REM-Bilder von diesen Proben aufgenommen. In der Abbildung 46 ist die Probe mit PEO als Trägerpolymer nach der Karbonisierung gezeigt. Dabei ist deutlich sichtbar, dass die ursprüngliche

Morphologie kaum erhalten blieb — eine Fasernetzwerkstruktur lässt sich nicht mehr erkennen. Die aus den Vorstufen auskristallisierten Partikel erreichen Größen bis ca. 2 μm , was viel zu groß ist, um optimale elektrochemische Leistung zu bekommen. In konventionellen LFP-Elektroden beträgt die maximale Korngröße der Sekundärpartikel bis ca. 500 nm und der Primärpartikel um 40 nm und kleiner, da die Li-Ionen-Diffusion in der Kristallstruktur von LFP entlang nur einer kristallographischen Achse möglich und somit vergleichsweise langsam ist, was schon in der Einführung erwähnt wurde.

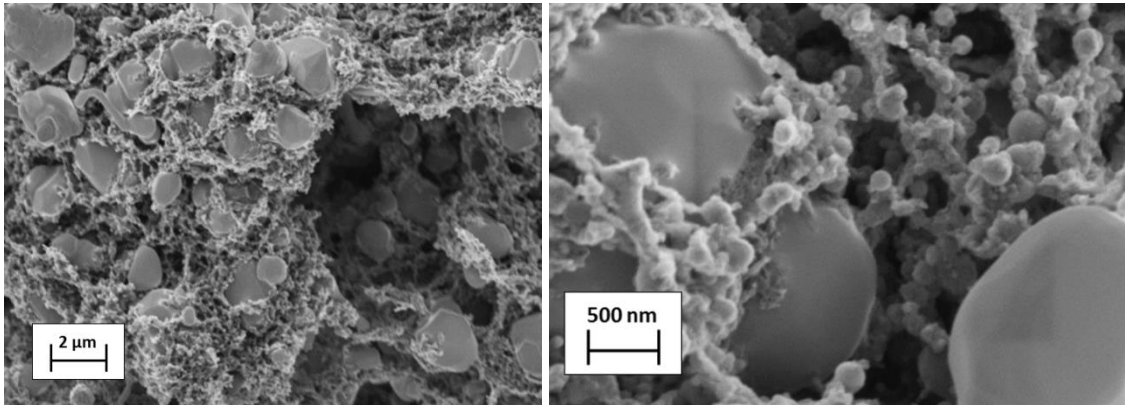


Abbildung 46. Karbonisierte Probe hergestellt aus der LFP-Vorstufe und PEO-Lösung.

Die durchgeführten Vorversuche mit den Präkursoren zeigten, dass diese Vorgehensweise mit folgenden Problemen belastet ist:

- Es ist keine hohe Konzentration von flüssigem Präkursor und folgend von aktiver Phase möglich, da nicht weiter elektrospinnbar (Einfluss auf Viskosität).
- Das Auskristallisieren der erwünschten Phase ist schwer kontrollierbar, da die Entstehung von unerwünschten Phasen durch Nebenreaktionen auftritt.
- Die wasserlöslichen Polymere haben eine vergleichsweise geringe Kohlenstoffausbeute nach der Karbonisierung und ändern dabei die Morphologie der ursprünglichen elektrogesponnenen Struktur.

Zeitgleich zur Durchführung der oben beschriebenen Experimente wurde von erfolgreichen Versuchen mit einem nicht wasserlöslichen Polymer berichtet, durchgeführt in der Arbeitsgruppe von Prof. Jaegermann [Dimesso, 2012]. Dabei wurde ein nicht-wasserlösliches Polymer verwendet, das mit einer LFP-Präkursorenlösung imprägniert und anschließend karbonisiert wurde. Erhalten wurde eine Konzentration von 40% LFP. Dies wies einen Weg zu größeren Aktivphasen-Konzentrationen als bei den flüssigen homogenen mit Trägerpolymer vermischten Vorstufen möglich war. Nach diesem Vorbild

wurde im Rahmen dieser Arbeit ein ähnlicher Versuch wiederholt, jedoch ohne an die berichtete LFP-Konzentration zu kommen oder sie zu überschreiten. Die imprägnierten Gewebestücke wiesen dazu eine hohe Steifigkeit und Sprödigkeit auf, die sie in einer Batterie kaum einsetzbar machten. Die Abbildung 47 zeigt einen auskristallisierten Kristallit von LFP als Beispiel dieser Versuche.

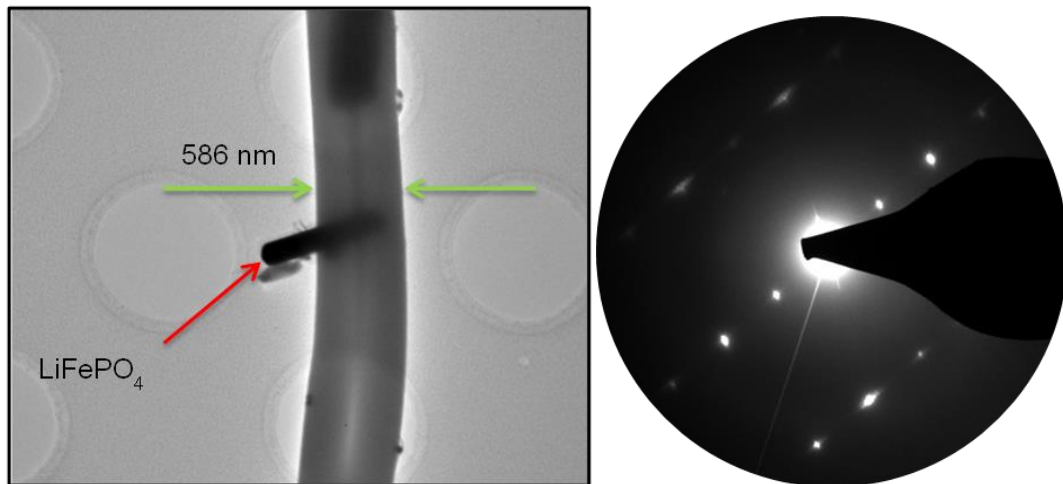


Abbildung 47. TEM-Aufnahme einer imprägnierten PAN-Polymerfaser nach der Karbonisierung mit einem auskristallisierten LFP-Partikel (links) und einem Diffraktionsbild (rechts) zur Bestimmung der Kristallstruktur.

Die Abbildung 48 zeigt wiederum Beispiele eines Versuches, in dem Fasern aus einer PAN-Lösung mit 15% PVP elektrogewoben wurden. Während der Karbonisierung zersetzt sich das PVP und hinterlässt Poren (Bild rechts), die die Imprägnierung mit einem flüssigen Präkursor und spätere Kristallisation unterstützen. Im linken Bild oben und unten ist eine glatte helle Schicht zu sehen, die aus dem getrockneten Präkursor besteht und im Randbereich der imprägnierten Probe als Überschuss verblieb.

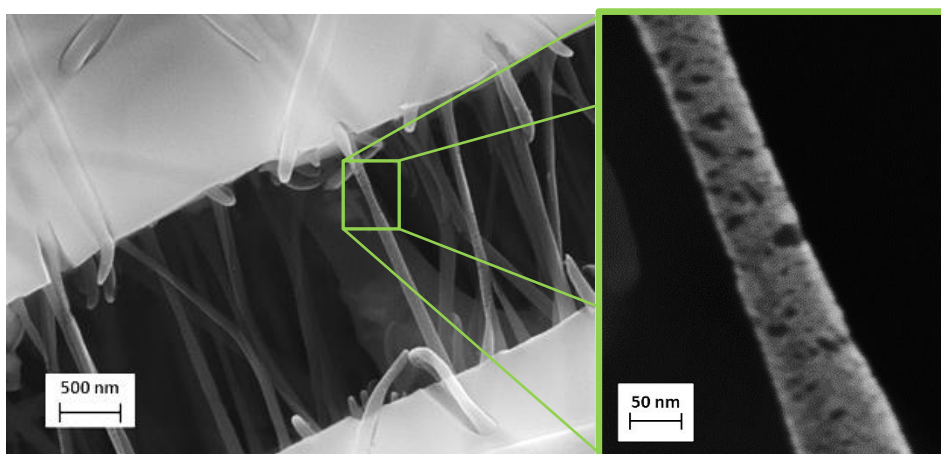


Abbildung 48. REM-Aufnahme einer imprägnierten PAN-PVP-Polymerfaser nach der Karbonisierung.

Die Abbildung 49 zeigt ein Stück der elektrogewebenen Schicht nach der Karbonisierung. Das linke Bild zeigt sowohl die flache Oberfläche der Probe, in der die Fasern in der Ebene liegen und die Kante, markiert mit einem Pfeil, zu der die Fasern senkrecht verlaufen. Erkennbar ist, dass die Kante aus Schichten von aufeinander liegenden Fasern besteht und eine Dicke in der Größenordnung um 1 μm aufweist. Das rechte Bild zeigt einen Ausschnitt aus der Oberflächenschicht der Probe. Sie besteht aus Fasern, deren Oberfläche regelmäßig mit sehr feinen Kristalliten bedeckt ist. Die Beladung mit der aktiven Phase war dennoch gering. Somit war die elektrochemische Aktivität der so entstandenen Elektrode zu gering, um weitere Versuche in diese Richtung zu unternehmen.

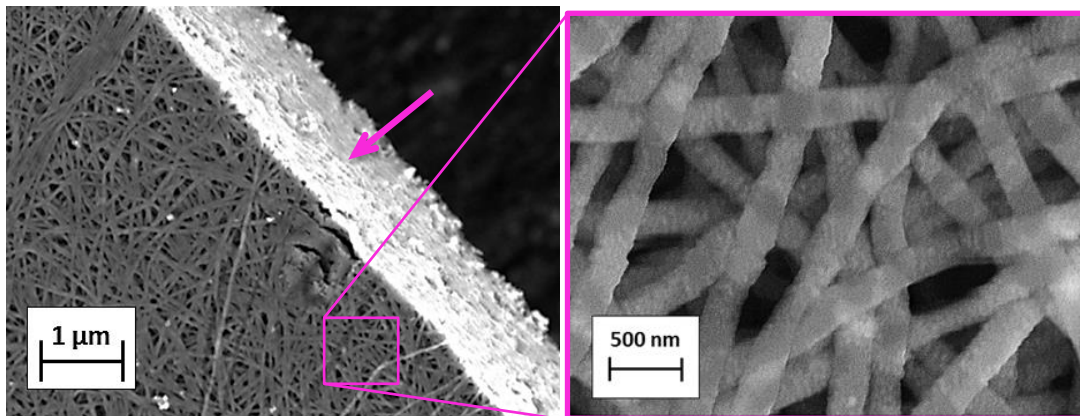


Abbildung 49. REM-Aufnahme einer imprägnierten PAN-PVP-Polymerfaser nach der Karbonisierung.

Anhand der in den Vorversuchen gesammelten Erfahrungen wurden folgende Entscheidungen getroffen bzw. weitere Ziele ins Auge gefasst:

- Ersetzen der wasserlöslichen Polymere durch ein nicht wasserlösliches Polymer, das bekannt für gute Kohlenstoffausbeute und Formstabilität beim Karbonisieren ist.
- Erhöhen der Konzentration der aktiven Phase auf einem neuen Weg
- Beschränkung oder Eliminieren der Entstehung von unerwünschten Phasen.

Zum Erreichen dieser Ziele wurde das Beimischen der aktiven Phase in Nanopulverform in die zu verspinnende Trägerpolymerlösung verfolgt. Dabei wurden Versuche mit zwei vielversprechenden Polymeren durchgeführt, Polyanilin (PANI oder PANi) und Polyacrylnitril (PAN). Das erste Polymer kann auf einem chemischen Weg zu einer elektronenleitenden Variante umgewandelt werden [Chiang J.-C., 1986], das zweite Polymer ist bekannt als Vorstufe zur Herstellung hochfester Karbonfasern [Goodhew, 1975], [Huang, 2009].

Das Polymer PANI lässt sich nur in wenigen Lösungsmitteln lösen und da es schlecht löslich ist, sind nur geringe Konzentrationen möglich. Eines der Lösungsmittel ist DMF (N,N-Dimethylformamid). Die höchste Konzentration von PANI in DMF beträgt ca. 5 Gew.%, die Viskosität der Lösung ist dabei relativ gering. Ein Electrospinning-Versuch mit dieser Lösung zeigte, dass die Electrospinnbarkeit gering ist. Wie im Bild 50 zu sehen ist, sind nur sehr kurze Faserabschnitte und Tropfen in Folge von Electrospaying entstanden.

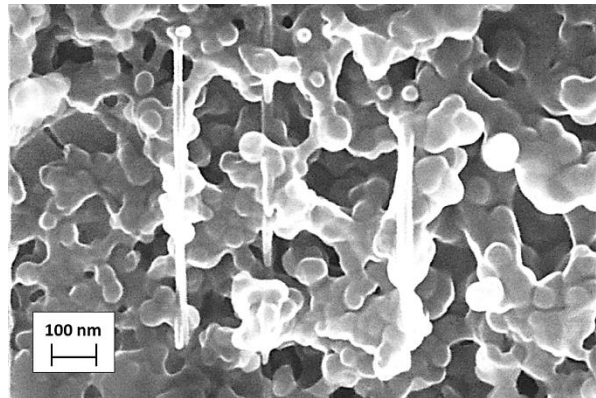


Abbildung 50. Eine poröse PANI-Schicht entstanden durch Electrospaying.

Daher wurde zu dieser Lösung ein weiteres Polymer, PAN, als Trägerpolymer beige-mischt. Aus der Lösung mit einer Konzentration von 10% PAN in DMF und 10% PANI in DMF ließen sich Fasern herstellen. Die Abbildung 51 zeigt eine REM-Aufnahme der Fasern. Die Electrospinningparameter waren dabei:

$U = 10 - 12 \text{ kV}$, $L = 12 \text{ cm}$, $v = 0,1 \text{ mL/h}$, $T = 35^\circ\text{C}$ und 10% Luftfeuchtigkeit.

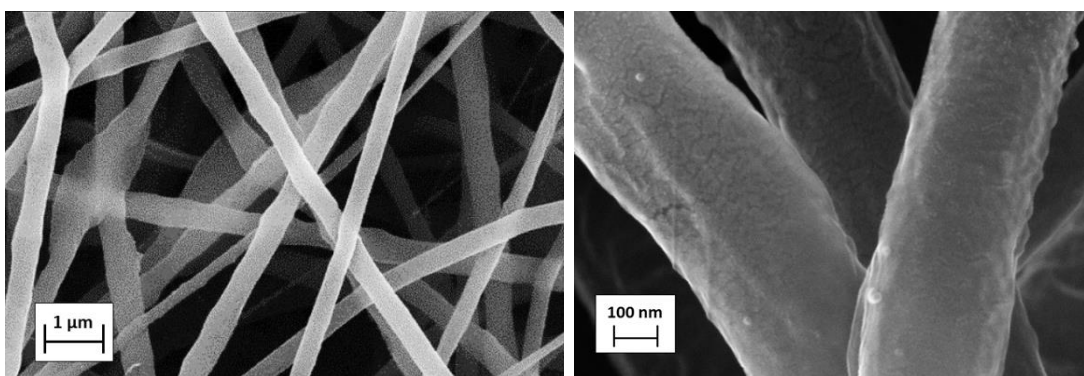


Abbildung 51. Fasern elektrogesponnen aus einer PAN-PANI-Polymermischung [Poster UECT 2012].

Die hergestellten Gewebestücke wurden chemisch behandelt (s.u.), um sie leitfähig zu machen. Die leitfähige Form von Polyanilin ist nicht löslich. Sie lässt sich aus der löslichen Form durch Reaktion mit protonischen Säuren (Hydrogenieren) herstellen. Die Leitfähigkeit steigt dabei um 10 Größenordnungen an [Chiang J.-C., 1986].

Polyanilin kann in unterschiedlichen Oxidationsstufen synthetisiert werden, als voll reduzierte Leukoemeraldin-Base (LEB), halb oxidierte Emeraldin-Base (PANi-EB) und voll oxidierte Pernigranilin-Base (PNB). Von diesen drei Formen ist PANI-EB die stabilste und sie lässt sich als einzige durch Dotierung leitfähig machen. Die elektronische Leitfähigkeit steigt dabei von 10^{-10} S/cm bis auf 100 S/cm. Die isolierende Form, PANI-EB, und die leitfähige Form, Emeraldin-Salz (PANI-ES) sind im Bild 52 dargestellt. Die Protonen verbinden sich mit den -N= Gruppen, die Polymerkette bleibt dabei unverändert.

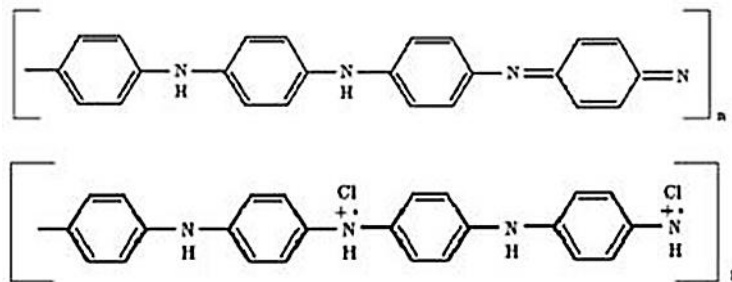


Abbildung 52. Isolierendes PANI-EB (oben) und der leitfähige PANI-ES emeraldin Salz [Chiang J.-C., MacDiarmid, 1986].

Für Polymermischungen, wie z.B. für PANI-PEO, wurden Leitfähigkeiten von ca. 0.7 S/cm berichtet [MacDiarmid, 2001], was im Vergleich zu Graphit oder Aluminium zu gering für eine Anwendung in der Batterie ist.

Die Proben, hergestellt aus der reinen PANI-Lösung und der PANI-PAN-Mischung, (PANI-EB), wurden dafür in Salzsäure (HCl) bei erhöhter Temperatur (50°C) über Nacht nachträglich behandelt. Zum Einsatz kamen auch andere Säuren, wie z. B.:

0.1 M H_2SO_4 , 1 M H_2SO_4 , 0.4 M HAc. In der Literatur gab es keine Berichte über eine nachträgliche Behandlung. Daher wurde die Möglichkeit einer oberflächlichen Dotierung der nanoskaligen Fasern geprüft. Ein Unterschied in der Leitfähigkeit vorher und nachher konnte jedoch nicht nachgewiesen werden, beide waren isolierend. Dieser Ansatz wurde nicht weiter verfolgt.

Daher wurde für die weitere Arbeit das Polymer PAN gewählt, das für eine große Kohlenstoffausbeute bekannt ist und bei den geringeren Karbonisierungstemperaturen eine ausreichende elektronische Leitfähigkeit gewährleistet (ca. $4,8 \times 10^2 \Omega$) [Khanderi, 2009].

Elektrospinning mit Suspensionen

Die Versuche mit flüssigen Vorstufen haben gezeigt, dass die Prozesse und Reaktionen auf dem Herstellungsweg über Präkursoren schwer zu kontrollieren sind. Der Herstellungsweg über Präkursoren hat den Vorteil, dass eine einsatzbereite „fertige“ Elektrode in einem „one-step“-Prozess, dadurch kostengünstig, durch Erhitzen hergestellt werden kann. Allerdings bedarf diese Herstellungsrouten Optimierung und einer besseren Prozess-Kontrolle, um Nebenreaktionen und die Bildung von Fremdphasen zu eliminieren. Als eine Alternative erscheint der Herstellungsweg über fertige Pulver, die der Elektrospinninglösung beigemischt werden.

Daher wurde dieser alternative Herstellungsweg mit den schon beschriebenen aktiven Materialien beschriftet. Die Abbildung 53 zeigt die bei diesem Herstellungsweg auftretenden Probleme: ungleichmäßige Verteilung in den Fasern und Auftreten von zum Teil sehr großen Agglomeraten. Auf der technischen Seite verursachen größere Agglomerate das Verstopfen der Metallkanüle der Spritze im Elektrospinner. Die größten Agglomerate im Bild wurden mit roten Ellipsen markiert. Die Herstellung von Suspensionen für Elektrospinning bedarf daher der Optimierung. Wie schon im Kapitel „Experimentelles“ erwähnt, wurde Ultraschall verwendet sowie oberflächenaktive Tenside, beispielweise (TTAB), um die Bildung von Agglomeraten zu minimieren. Dies funktioniert jedoch bei magnetischen Partikeln nicht. Die rechte REM-Aufnahme in der Abb. 53 zeigt Agglomerate von LiFeMnSiO_4 -Nanopartikeln. Da sie leicht magnetische Eigenschaften aufwies, konnte die Agglomeration der Partikel nicht verhindert werden. Die Fasern blieben dabei in überwiegenden Abschnitten unbesetzt. Aus diesem Grund wurden Versuche mit diesem Material nicht weiter verfolgt.

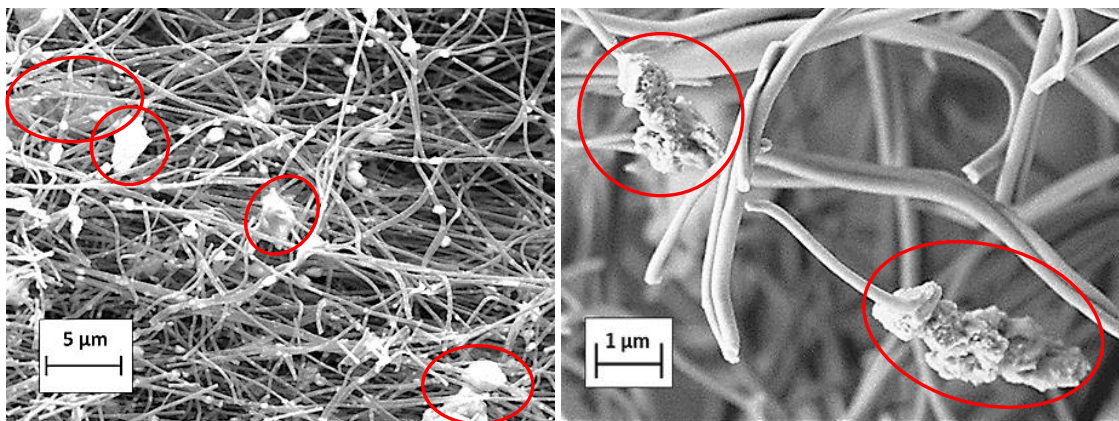


Abbildung 53. Agglomerate und ungleichmäßige LFMS-Partikelverteilung in den Fasern.

Im folgenden Abschnitt werden die Versuche mit Suspensionen von Präkursor-Pulvern und fertigen Titanat-Partikeln beschrieben. Die Ergebnisse sind in den folgenden Abbildungen und Diagrammen dargestellt. Zunächst wurde das getrocknete Präkursorgemisch verwendet, das zum feinen Pulver gemörsert wurde. Das Pulver wurde mit der Polymerlösung vermischt. Die Lösung bestand aus 8% PAN (Polyacrylnitril mit Mv. 140.000 mg/mol) gelöst in DMF. Die Elektrospinningparameter waren: Spannung $U = 12 - 14 \text{ kV}$, Abstand $L = 15 \text{ cm}$, Pumpgeschwindigkeit $v = 0,02 \text{ mL/h}$, Temperatur $T = 27^\circ\text{C}$ sowie Luftfeuchtigkeit $\text{H}_2\text{O}\% = 15\%$.

Das elektrogesponnene Gewebe aus PAN mit dem LFT-Präkursorpulver wurde an Luft bei einer Temperatur von 250°C über 3 Stunden stabilisiert. Ein Stück des stabilisierten Gewebes wurde zur Charakterisierung mit Thermogravimetrie entnommen. Darauf folgte die Karbonisierung unter Argon bei einer Heizrate von $4^\circ\text{C}/\text{min}$. und einer Halte-Temperatur von 800°C über 2 Stunden.

Die folgende Abbildung 54 zeigt zwei TEM-Aufnahmen des Gewebes nach der Karbonisierung. Die hellen Punkte entlang der Fasern sind die Titanat-Partikel. Die Durchmesser der Fasern betragen durchschnittlich zwischen 100 und 500 nm, die Partikel sind im Gewebe homogen dispergiert und 20 - 50 nm groß.

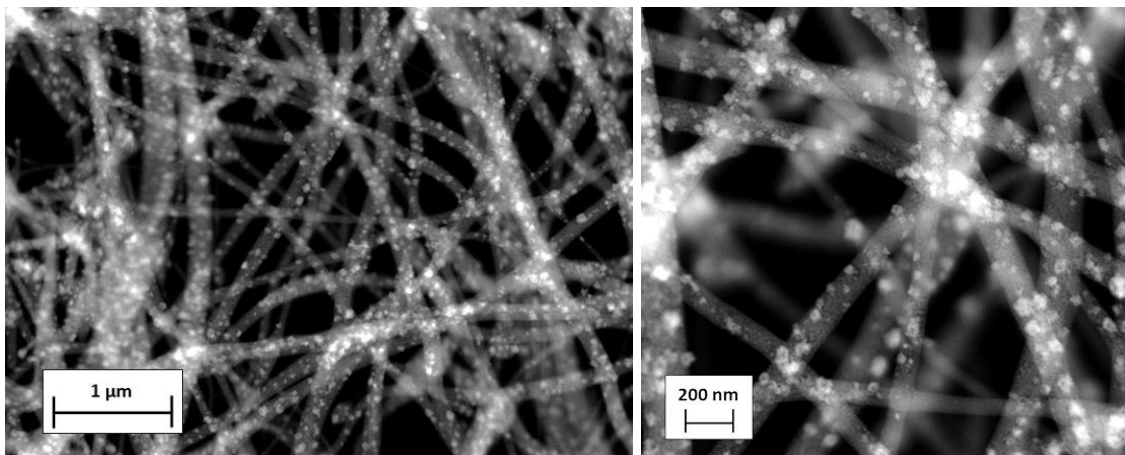


Abbildung 54. REM und TEM Aufnahmen des elektrogesponnenen Fasernetzwerks aus PAN-Lösung mit beigemischtem trockenem LFT-Pulver.

Diese vielversprechend aussehende Probe wurde in eine elektrochemische Testzelle eingebaut. Eine elektrochemische Aktivität konnte jedoch nicht bestimmt werden, aufgrund von nicht ausreichender elektronischer Leitfähigkeit der Elektrode. Eine darauffolgende XRD-Messung zeigte einen sehr großen amorphen Phasenanteil und einige sehr breite Reflexe, die kaum vom Untergrund zu unterscheiden waren. Daher musste der Karbonisierungsprozess für das Polymer PAN optimiert werden. Hierfür wurde eine Thermogravimetriemessung durchgeführt.

Die Diagramme 5 und 6 zeigen die bei der Differenziellen Thermoanalyse (DTA) am stabilisierten Gewebe aufgenommenen Messkurven. Der Diagramm 5 zeigt die Messkurve der Dynamischen Wärmestromdifferenzkalorimetrie (DSC). Die rote Kurve im Diagramm 5 zeigt den Wärmefluss in der Probe gegenüber der Zeit, die gelbe den Temperaturverlauf. Der Diagramm 6 zeigt die Thermogravimetriemessung, die schwarze Kurve zeigt den Massenverlust, bzw. die verbleibende Masse der Probe in Prozent. Die gelbe Kurve in beiden Diagrammen zeigt den Temperaturverlauf während der Messung. Der Wärmefluss entspricht der Wärme, die von der Probe abgegeben oder absorbiert wird, infolge von Reaktionen, die exo- oder endotherm sein können.

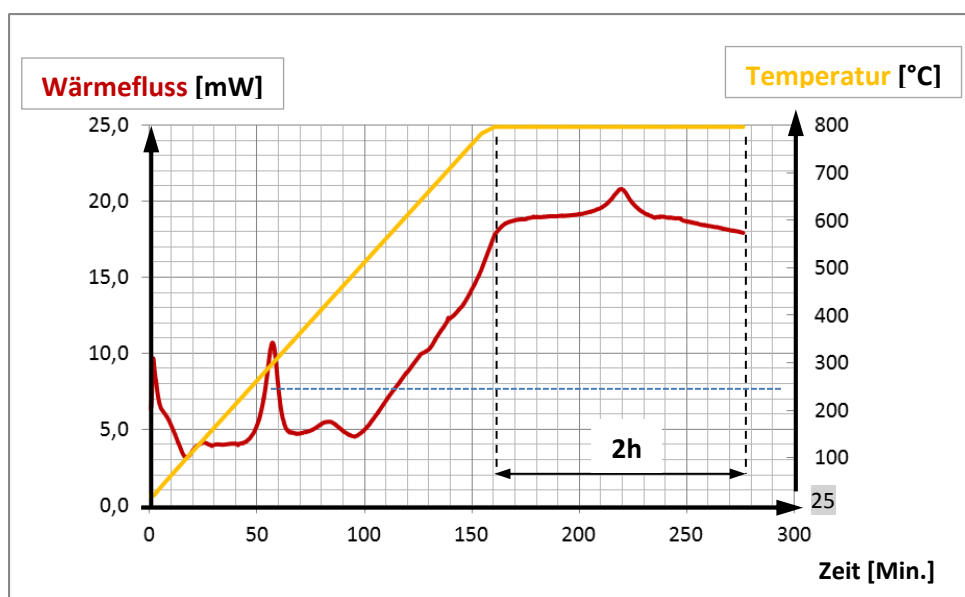


Diagramm 5. Temperatur der Probe und Wärmefluss vs. Zeit.

Der aufgezeichnete Wärmeflussverlauf lässt sich gut erklären. Von der Raumtemperatur bis zur ca. 100°C entspricht er der Wärme, die von der Probe aufgenommen wird, infolge der endothermen Wasserverdampfung. Der steile Anstieg bei der Temperatur um 250°C ist charakteristisch für die exotherme Reaktion bei der Stabilisierung von PAN. Offensichtlich war die Stabilisation nach 3 Stunden noch nicht abgeschlossen. Der folgende Kurvenverlauf bis zur Temperatur von ca. 500°C scheint den Ringbildungsreaktionen von PAN zu entsprechen. Danach folgt sie dem Temperaturverlauf, bis im Bereich der konstanten Temperatur erneut ein exothermer Anstieg nach ca. 1 Stunde Haltezeit auftritt, der von einem leichten Kurvenabfall gefolgt wird. Dieser scheint den Reaktionen zu entsprechen, in denen der Präkursor zum Titanat umgewandelt wird.

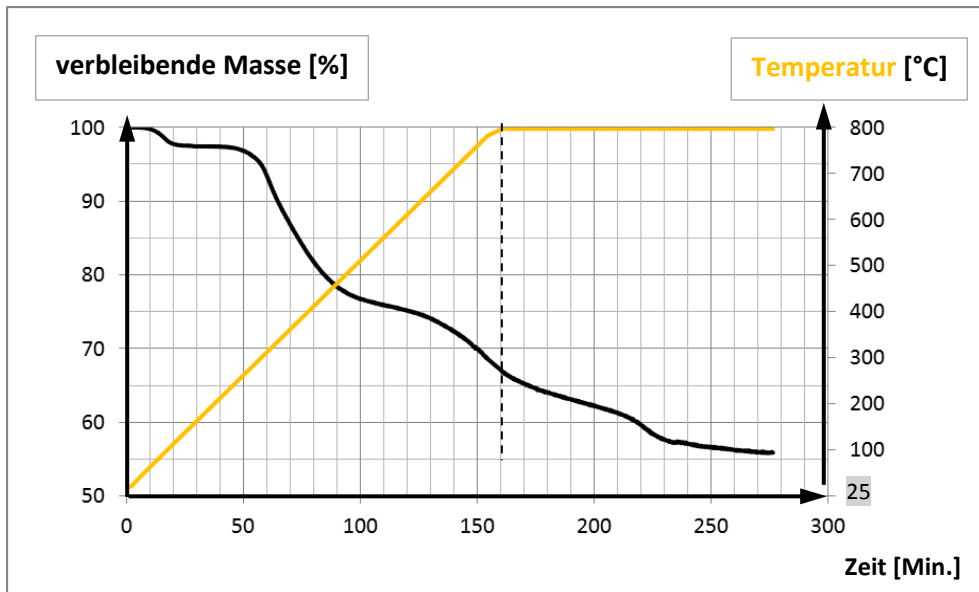


Diagramm 6. Temperatur der Probe und Massenverlust vs. Zeit.

Im Diagramm 6 wurde die Abnahme der Masse der Probe während der Karbonisierung dargestellt. Der Wasserverdampfung entspricht nur ein kleiner Masseverlust von wenigen Prozent. Bis zur Stabilisierungstemperatur des PAN tritt kein Masseverlust auf, danach nimmt die Masse bis zur Temperatur von ca. 500°C stark ab. In diesem Temperaturbereich findet die Dehydrogenierung und Abspaltung von CN-Gruppen, Stickstoff und Wasser statt, wie aus der Literatur bekannt [Rahaman, 2007]. Diese Prozesse scheinen während der weiteren Wärmezufuhr weniger stark weiter abzulaufen, weil die Masse bis zum Erreichen des Temperaturprogramm-Endes weiter abnimmt. Dies scheint zu beweisen, dass der Stabilisierungsprozess nicht vollständig abgelaufen war, da vollständig karbonisiertes PAN während der Karbonisierung nicht mehr als 30% der Masse verliert, während es in diesem Fall beinahe 45%-Masseverlust waren. Dies unterstreicht die Notwendigkeit der vollständigen Durchführung der Stabilisierung, um die Karbonisierung mit einer großen Kohlenstoffausbeute und guten Leitfähigkeit zu erhalten, wie sie schon in den Arbeiten von [Rensler, 1989] und [Pan, 1992] postuliert wurde. Deshalb wurde die Prozessdurchführung der PAN-Stabilisierung aus dieser Arbeit für weitere Versuche übernommen.

Die weiteren Versuche wurden ausschließlich mit fertigen Kathodenmaterialien durchgeführt. Das Durchführen und Kontrollieren von zwei gleichzeitig ablaufenden Prozessen, der Kristallisation und der Karbonisierung, und das Erhalten von phasenreinen Kathodenmaterialien gleichzeitig mit einer ausreichenden Leitfähigkeit der Karbonfasern erwies sich als relativ kompliziert, aber nicht unmöglich. Im Laufe der Arbeit wurden

erfolgreiche Tests mit fertigen Pulvern durchgeführt, und weil dieser Herstellungsweg erfolgreich war, wurde er für die weiteren Versuche verwendet. Die Abbildung 55 zeigt REM-Aufnahmen des Fasernetzwerkes elektrogenesponnen aus LFT-Nanopartikeln in einer 8-prozentigen PAN in DMF-Lösung. Die Elektrospinningparameter waren: Spannung $U = 12 - 14$ kV, Abstand $L = 15$ cm, Pumpgeschwindigkeit $v = 0,1$ mL/h, Temperatur $T = 30^\circ\text{C}$ sowie Luftfeuchtigkeit $\text{H}_2\text{O}\% = 11\%$.

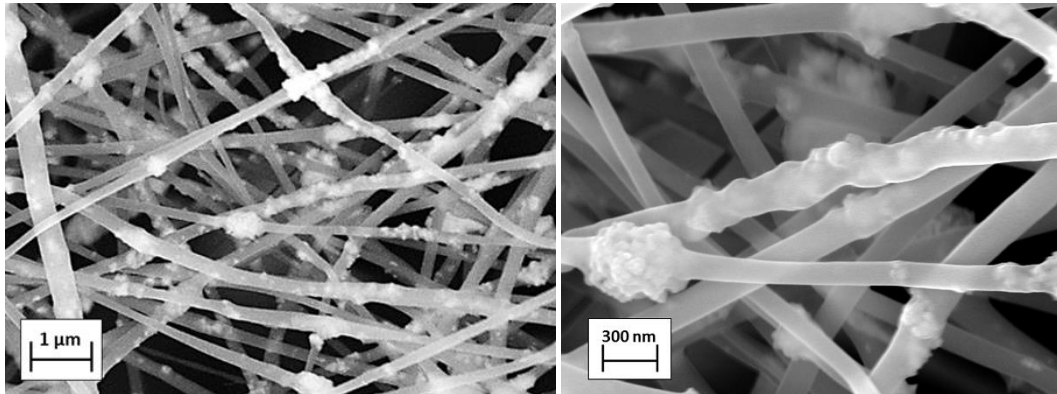


Abbildung 55. REM-Aufnahmen des elektrogenesponnenen Gewebes mit LFT-Nanopulver.

Die Abbildung 56 stellt die REM-Aufnahme und die Verteilung der Elemente im elektrogenesponnenen Gewebe dar. Die Elemente C und N sind entlang der im REM-Bild (links oben) sichtbaren Fasern gruppiert. Hingegen sind die Elemente Ti, Fe und O, anders als im Falle der homogenen Präkursor-Polymer-Mischung, klar gruppiert (untere Bilderreihe).

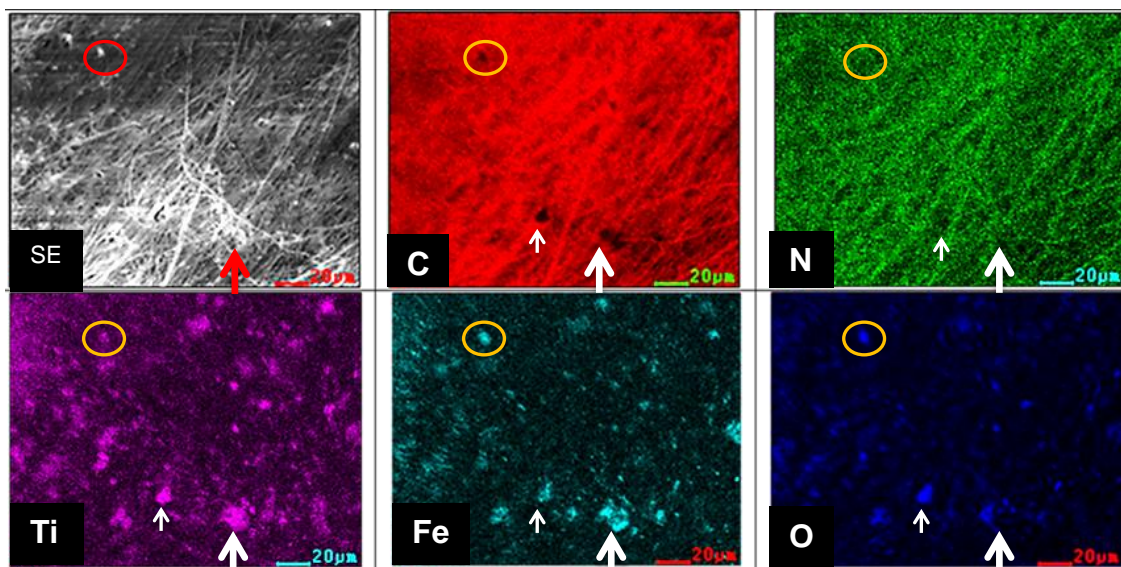


Abbildung 56. REM-Aufnahme und Verteilung der Elemente bestimmt für Elektrode hergestellt aus dem LFT-Präkursor beigemischt als Pulver.

Einige größere Agglomerate wurden mit weißen Pfeilen und gelben Kreisen markiert. Die Signale von Eisen und Titan, markiert mit Pfeilen, überlappen fast vollständig, al-

lerdings nicht mit dem Signal von Sauerstoff (großer Pfeil). Die gelben Kreise markieren Partikel bzw. ein Agglomerat. Die Signale von O und Ti sind am stärksten und das von Eisen scheint schwächer zu sein. Dies kann ein Hinweis auf Bildung von Phasen sein, die nicht der von LiFeTiO_4 entsprechen. Allerdings ist die Ortsauflösung der energiedispersiven Röntgenanalyse EDXS relativ ungenau, da die für jedes Element charakteristische Röntgenstrahlung einem Bereich entstammt, der größer ist als der die Elemente anregende Elektronenstrahl. Daher wurden weitere Charakterisierungsmethoden ergänzend verwendet.

Die Abbildung 57 stellt zwei Diffraktogramme dar, eins des reinen LFT-Pulvers (blaue Kurve) und eins des LFT-Pulvers nach der Karbonisierung des Polymers, in dem das Pulver eingeschlossen war. Die ursprüngliche Phase blieb erhalten, allerdings konnte eine Bildung von Nebenphasen wie z.B. Fe, Ti oder TiO_2 bei der hohen Temperatur nicht vermieden werden. Die Karbonisierungstemperatur wurde auf 700°C herabgesetzt und die Haltezeit betrug 3 Stunden. Das Polymer wurde trotzdem leitfähig, da die Stabilisierung langsam und über Nacht geführt wurde: $1^\circ\text{C}/\text{Minute}$ und 12 Stunden Haltezeit bei 250°C .

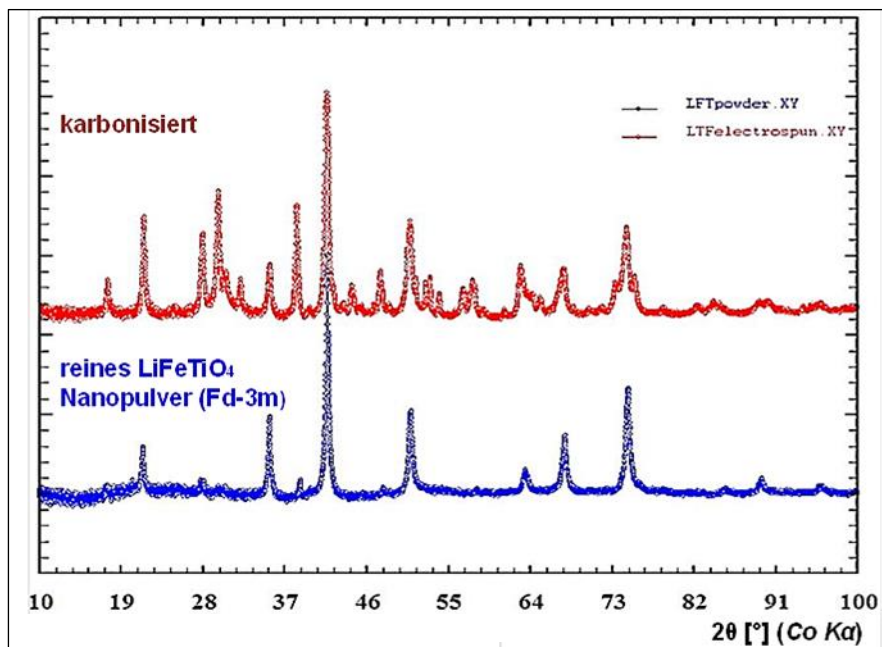


Abbildung 57. Diffraktogramm von LFT vor und nach der Karbonisierung. Die blaue Kurve unten entspricht dem ursprünglichen LiFeTiO_4 Pulver, die rote Kurve oben dem elektrospinnenen Geweben mit dem LFT-Pulver, nach Karbonisierung.

Der elektrochemische Test war erfolgreich und die Elektrode zeigte die erwartete Aktivität. Nach einigen Optimierungsschritten wurde ein Vergleich zwischen der elektrogenen und einer konventionell hergestellten Kathoden mit dem gleichen Ausgangsmaterial durchgeführt. Direkt nach dem Einbau in die elektrochemische Testzelle wiesen die Proben ein OCV von 3,2 V auf. Nach einer Wartezeit von einer Stunde im Klimaschrank bei 25°C wurden die Zellen zwischen 1,5 V und 4,8 V zyklisiert. Ein Test mit verschiedenen Stromdichten wurde durchgeführt. Die Stromdichte verdoppelte sich nach jeweils 5 Zyklen. Die Anfangskapazitäten wurden auf 100% normiert, um einen direkten Vergleich zu ermöglichen. Den Vergleich zwischen den zwei Kathodenarten zeigt die Abbildung 58. Die elektrogenen Elektrode scheint eine bessere Zyklenstabilität aufzuweisen. Ihr Kapazitätsverlust bei hohen Strömen scheint kleiner zu sein als im Falle der konventionellen Elektrode. Weiterhin ist der Unterschied zwischen der Lade- und Entladekapazität für die elektrogenen Elektrode geringer, was auf niedrigere Überspannungen zurückschließen lässt. Dieses positive Ergebnis ermutigte zu weiteren Untersuchungen an diesen Kathoden.

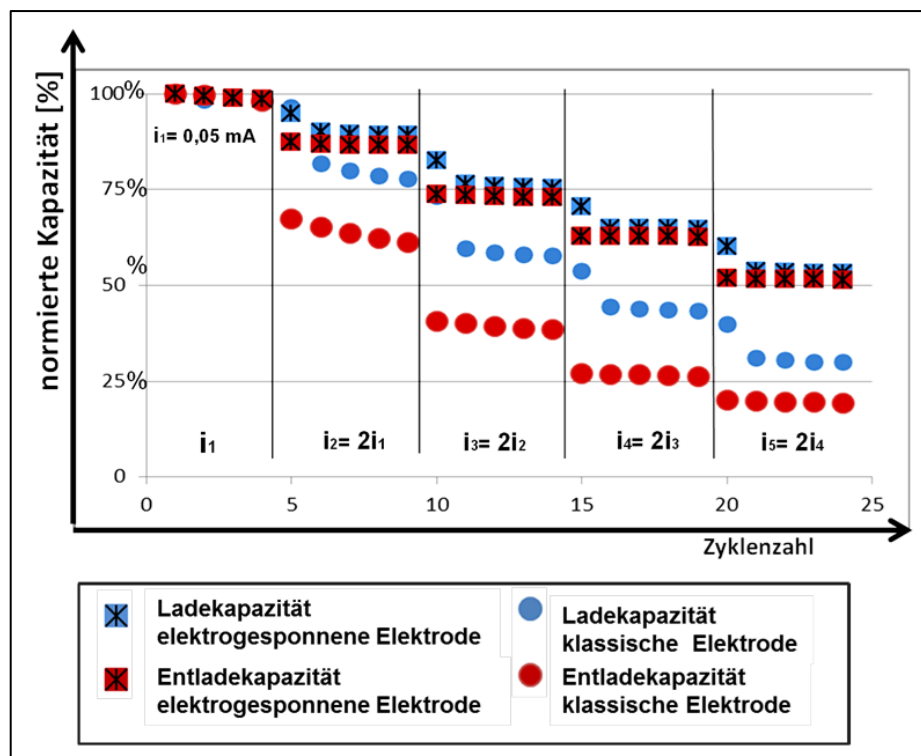


Abbildung 58. Vorversuch zum Vergleich zwischen konventionellen und elektrogenen LFT-Elektroden, die Anfangskapazität wurde auf 100% normiert.

Für weitere Messungen wurden Elektroden mit ähnlichen Beladungen mit Aktivmaterial hergestellt. Die Elektrospinninglösung wurde aus 350 mg LFT-Pulver, 280 mg PAN und 3 ml DMF hergestellt, was eine Lösung mit 10% PAN in DMF und mit 55% an LFT-Pulver in der Mischung ausmachte. Nach der Karbonisierung verringerte sich der Anteil des Polymers aufgrund des Massenverlustes während der Karbonisierung. Der Aktivmaterialanteil wurde mittels Elementaranalyse auf $(65 \pm 5)\%$ bestimmt. Der Schlicker für die Folienbeschichtung wurde daraufhin mit einem 60% Anteil an Aktivmaterial hergestellt. Den Rest machten der Leitruß und das Binderpolymer PVP aus. Die Zusammensetzungen der beiden Elektrodenarten mit den verschiedenen Phasenanteilen, angegeben in Gewichtsprozent, sind in der Tabelle 13 zusammengefasst.

Elektrodenart	aktives Material	leitfähige Phase	Anderes
konventionell	60%	30% (Ruß)	10% Binderpolymer
elektrogesponnen	ca. 60%	35% (Karbonfasern)	5% Dispersionstabilisierer

Tabelle 13. Zusammensetzung der LFT-Elektroden.

Die Abbildung 59 zeigt einen Vergleich zwischen einer konventionellen und einer elektrogesponnenen LFT-Elektrode, in dem die spezifische gravimetrische Kapazität angegeben wurde.

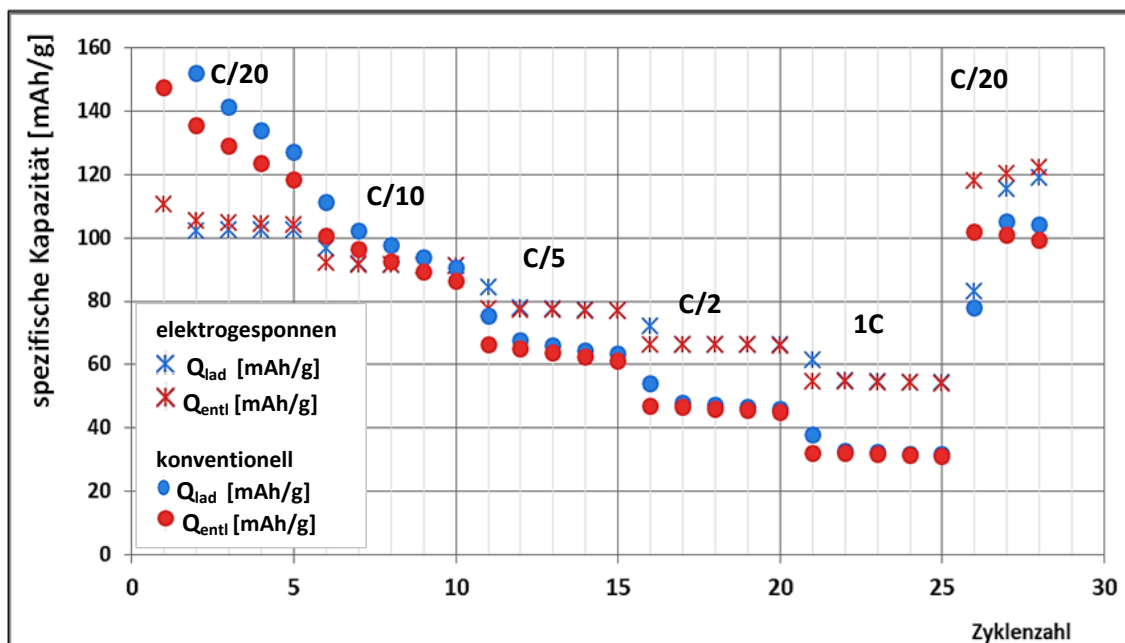


Abbildung 59. Der Stromratenfestigkeitstest. Ein Vergleich zwischen konventionellen (markiert mit Kreisen) und elektrogesponnenen LFT-Elektroden (markiert mit Sternchen).

Die elektrochemische Messung mit konstanten Strömen (GCPL) wurde nach einer Wartezeit von einer Stunde im Klimaschrank bei 25°C gestartet. Die Zellen wurden zwi-

schen 1,5 V und 4,8 V zyklert. Der Test wurde mit verschiedenen C-Raten durchgeführt, die sich jeweils nach 5 Zyklen änderten. Die C-Rate für die ersten 5 Zyklen war C/20, für die folgenden Zyklensequenzen waren es C/10, C/5, C/2, 1C und wieder C/20, um die Anfangskapazität mit der Endkapazität zu vergleichen. Diese Art von Testmessungen dient zur Bestimmung der sogenannten Stromratenfestigkeit. Beide Elektrodenarten haben die theoretische Kapazität nicht erreicht. Die maximal erreichte Kapazität liegt bei etwa 150 mAh/g bei einer C-Rate von C/20 für die konventionelle Elektrode und ca. 120 mAh/g für die elektrogewebene. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass die Aktivmassenangabe für die elektrogewebene Elektrode relativ ungenau ist und somit ist der Kapazitätswert mit einem großen Fehler von ± 10 mAh/g, behaftet. Die Kapazitäten der beiden Elektroden werden durch die Einzelheiten des Herstellungsprozesses stark beeinflusst. Das Optimieren dieser Herstellungsschritte ermöglicht das Erreichen von höheren Werten, dies bedarf jedoch weiterer langwieriger Forschung. Die in diesem Versuch erreichten Kapazitätswerte liegen dennoch nicht weit von den in der Literatur berichteten Werten für konventionelle Elektroden. In der Literatur zu dieser Materialienklasse wird von ähnlichen erreichten Kapazitäten berichtet. Küzma et al. berichten von 123 mAh/g bei C/20 und 60 °C. Das entspricht 83% der theoretischen Kapazität für 1-Elektronen- bzw. 1-Lithium-Ion-Austausch. Für $\text{Li}_2\text{FeTiO}_4$ entspricht dieser Prozess einer Kapazität von 148 mAh/g [Küzma, 2009]. Bruno et al. haben hingegen von 153 mAh/g bei einer C-Rate von C/5 berichtet, allerdings für eine andere, dem $\text{Ca-Fe}_2\text{O}_4$ entsprechenden Kristallstruktur [Bruno, 2015]. Chen et al. berichtet wiederum von einer reversiblen Kapazität von etwa 250 mAh/g bei C/20 und 140 mAh/g bei 1C, sowohl für den Spinell LiFeTiO_4 wie für die Kochsalzstruktur $\text{Li}_2\text{FeTiO}_4$ [Chen, R., 2013], [Chen, R., 2014], [Chen, R., 2015]. Dies entspricht maximal 1,6 Li^+ pro chemische Formeleinheit. Dies übersteigt die Kapazität einer 1-Elektron-Reaktion zwischen dem Red-Ox Paar $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, die einem Wert von 154 mAh/g entspricht.

Die Kapazitäten bei den elektrochemischen Messungen lagen für das Kathodenmaterial LiFePO_4 viel näher an der theoretischen Kapazität als im Falle von früher verwendeten Kathodenmaterialien LMT oder LMS (mit M = Übergangsmetall wie Fe, Ni, Mn und/oder Co).

Deshalb scheint eine Kathode mit LFP als Aktivmaterial weniger Optimierung zu benötigen, um die Kapazitätswerte ihrer aktiven Phase völlig auszuschöpfen. Die Materialklasse der Olivine scheint daher sich am besten dazu zu eignen Elektrospinning Versuche und weiterführende Untersuchungen daran durchzuführen.

Einer der elektrochemisch aktiven Vertreter der Klasse der Olivine ist Lithium-Mangan-Phosphat LiMnPO_4 . Das LMP weist zwar sehr schlechtere elektronische und ionische Leitfähigkeit und einen niedrigeren Potential gegenüber Li als das LiFePO_4 auf, dafür erweist es als ideal um den positiven Einfluss von Morphologie auf die elektrochemische Eigenschaften zu überprüfen. Die Abbildung 60 zeigt das Material in seiner Ausgangsform, direkt nach der Herstellung mit der Solvothermalsynthese [Dai, 2013], [Qin, 2012] und die Abb. 61 zeigt es integriert in das elektrogenesponnene Carbonfaser-Netzwerk. Im Bild 61 kann der Einfluss der Partikelform des beigemischten Pulvers auf die entstandene elektrogenesponnene Struktur erkannt werden. Die einzelnen Partikeln reihen sich aneinander an wie Glieder einer Kette, Längsachsen nahezu parallel zur der Längsachse der Fasern. Dies erklärt sich durch eine Ausrichtung der Partikeln während des Elektrosinnens. Partikeln mit einer länglichen Form werden von den Polymerketten während des Mischens und des Elektrosinnens besser umschlossen und als Plättchen mit einer vergleichbar großen Fläche bauen sie mehr Kontakt zum Trägerpolymer auf. Dadurch entstehen Fasern die viel gleichmäßiger mit Aktivmaterial besetzt sind als wie es im Falle von rundlichen oder gar magnetischen Partikeln ist. Ebenso dadurch wird die Agglomeratenbildung unterbunden. Dies wirkt sich positiv auf die erreichbare Energiedichten auf.

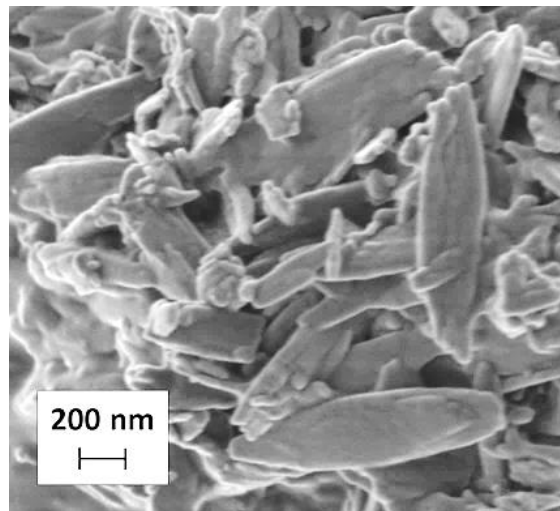


Abbildung 60. LMP-Nanopulver Ausgangsmaterial in Form länglicher Plättchen.

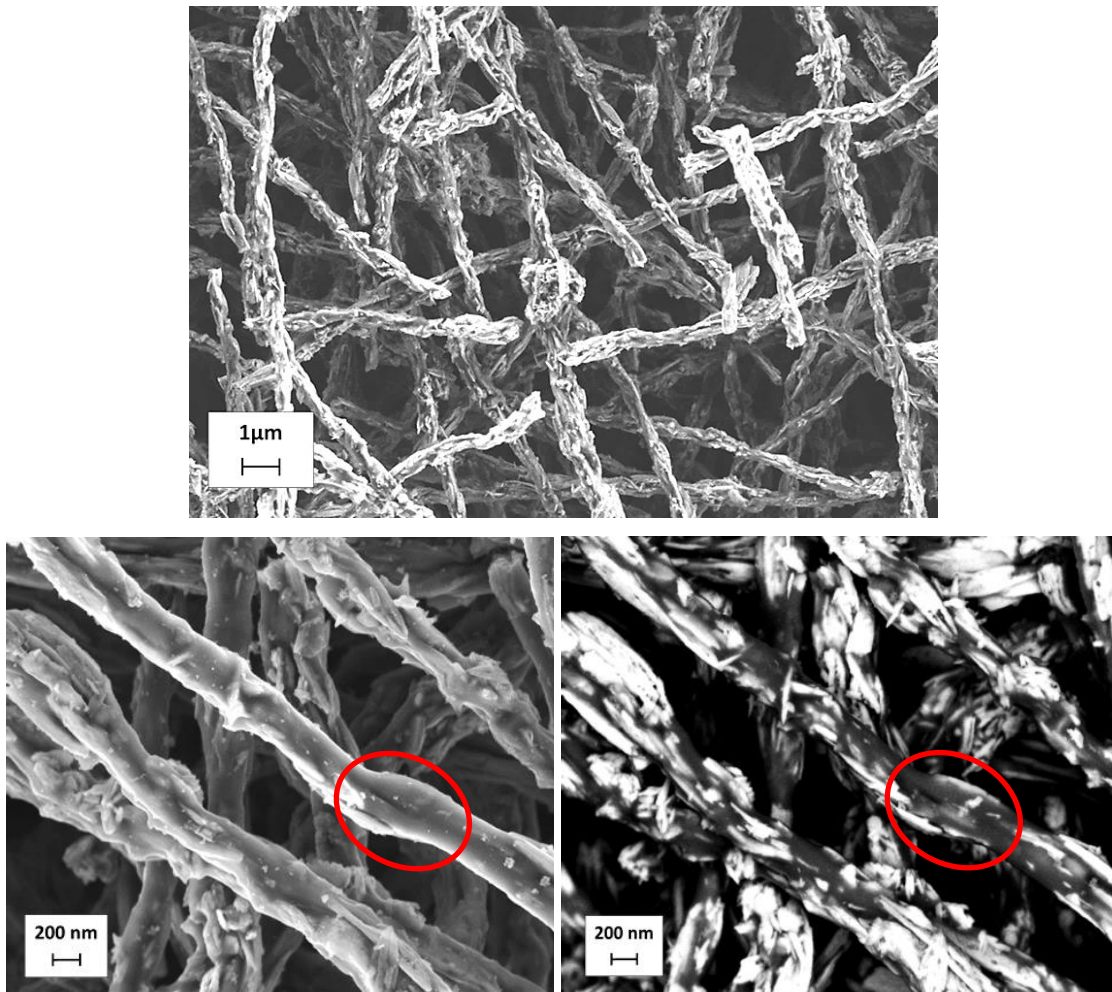


Abbildung 61. Die elektrogesponnene Struktur mit LMP-Plättchen nach Karbonisierung. Unten zwei REM-Aufnahmen aufgenommen mit unterschiedlichen Detektoren: links mit In Lens und rechts mit EsB Detektor. Zwei gleiche Stellen wurden mit Kreisen markiert.

In folgenden Kapiteln zur Funktionsweise und zur Degradation von elektrogesponnenen Elektroden wird LiFePO_4 als Modellmaterial verwendet. Alle weiteren Versuche wurden im Vergleich mit konventionell hergestellten Elektroden aus dem gleichen Ausgangsmaterial hergestellt.

Die Herstellungsparameter für diese Elektroden wurden anhand von in diesem Kapitel beschriebenen Versuchen optimiert und wenn nicht ein anderes abweichender Herstellungsweg gewählt wurde, dann gilt für die Elektrospinningparameter $T = 30^\circ\text{C}$ und 10% H_2O , weil dann die größte Fläche der Sammelelektrode am gleichmäßigsten mit Fasern bedeckt wird, $v = 1 \text{ ml/h}$, weil bei kleineren Pumpraten dauert das Erhalten von größeren Mengen von Vließ sehr lange und bei höheren steigen die Faserdurchmesser ins Mikrometerbereich an. Bewiesen haben sich Spannung von 12 bis 14kV bei einem Abstand von 15 cm.

4.2. Funktionsweise der elektrogenesponnenen Elektrode

In diesem Kapitel werden Untersuchungen zur Funktionsweise der elektrogenesponnenen Elektrode beschrieben sowie die Optimierungsschritte im Herstellungsprozess und Elektrodenaufbau, die aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse gemacht werden konnten.

Für die Untersuchungen zur Funktionsweise der elektrogenesponnenen Elektrode und zur Erfassung der Unterschiede zu ihrem klassischen Pendant wurden verschiedene konventionelle und elektrogenesponnene Elektroden hergestellt. Als aktives Material wurde Lithium-Eisenphosphat verwendet. Der Grund dafür war die geringe Beeinflussung durch den Karbonisierungsprozess im Vergleich zu den anderen Kathodenmaterialien. Sie unterschieden sich aufgrund von Variationen der Herstellungsparameter und der Einzelheiten der Prozessschritte. Die Hauptunterschiede betreffen:

- Porosität und Dichte
- Leitfähigkeit bzw. Karbonisierungsgrad
- Schichtdicke
- Faserdurchmesser
- Verknüpfung und Vernetzung der Fasern
- Oberflächeneigenschaften
- Anteil der aktiven Phase

Daraus folgen unterschiedliche sowohl mechanische als auch elektrochemische Eigenschaften, der jeweiligen Elektroden. Sie werden am Ende des Kapitels zusammengefasst. In den Tabellen 14 und 15 sind die Zusammensetzungen von unterschiedlich hergestellten konventionellen und elektrogenesponnenen Kathoden aufgelistet. Es wurden 3 Arten von konventionellen und 6 Arten von elektrogenesponnenen Elektroden hergestellt. Jede Art entspricht dabei einem konkreten Herstellungsweg mit gewählten konstanten Parametern. Als Aktivmaterial wurde in allen Fällen das kommerzielle „EQ-Lib-LFPO“ verwendet.

Elektroden	Aktivmaterial [%]	Karbon [%]	Andere [%]
konventionell, nicht kalandriert	60%	30%	10%
konventionell, gepresst mit 8t	60%	30%	10%
konventionell, gepresst mit 8t	80%	10%	10%

Tabelle 14. Zusammensetzung der Elektroden.

Bei der Herstellung der 3 Arten der konventionellen Elektroden wurde die gleiche Beschichtungspaste angewendet und die gleichen Trocknungsparameter. Unterschiedlich waren die Dicke der nassen Beschichtung und der Kalandrierungsschritt. Es wurden 2 Schichten hergestellt, mit 350 μ m und 180 μ m Schichtdicke (im nassen Zustand). Nach der Trocknung betragen die Schichtdicken 320 μ m und 150 μ m (\pm 10 μ m). Aus der Folie mit der 150 μ m Beschichtung wurden 12 mm-Proben ausgestanzt, ein Teil davon wurde kalandriert, mit einem Pressdruck von 8t pro 12 mm² Fläche, der andere nicht. Es wurden keine Variationen im Kalandrierungsdruck gemacht, da in der Literatur viele Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen Dicke, Dichte und Kalandrierungsdruck für konventionelle Elektroden zu finden sind [Zheng, 2012], [Tagawa, 2010]. Die gewählten Parameter – Schichtdicke und Druck – wurden so gewählt, um die Unterschiede zwischen den elektrogenesponnenen und klassischen Elektroden am stärksten hervorzuheben. Dies wird in den weiteren Abschnitten ausführlich diskutiert.

Elektroden	Aktivmaterial [%]	Karbon [%]	Andere [%]
elektrogenesponnen, nicht gepresst	40%	60%	-
elektrogenesponnen, gepresst 0,5t	64%	30%	6%
elektrogenesponnen, gepresst 1t	64%	30%	6%
elektrogenesponnen, dünn	80%	20%	-
elektrogenesponnen, sehr dick	80%	20%	-
elektrogenesponnen, nachbehandelt	80%	20%	-

Tabelle 15. Zusammensetzung der elektrogenesponnenen Elektroden.

Die unterschiedlichen Arten der elektrogenesponnenen Elektroden wurden durch Variation der Parameter bei der Herstellung der Elektrospinninglösung und dem Elektrospinning-Prozess sowie durch Nachbehandlung des elektrogenesponnenen Vlieses erhalten.

Die Kathoden für die jeweiligen Vergleichstests wurden in elektrochemischen Zellen gleichen Typs gemessen, mit gleichem Separator und gleichem Elektrolyt (LP30 in EC:DMC, 1:1) zyklisiert. Für den elektrochemischen Vergleich wurde die elektrochemische Messung mit konstanten Strömen (GCPL) angewendet. Diese Art von Testmessungen diente zur Bestimmung der sogenannten Stromratenfestigkeit. Die Zellen wurden nach einer Wartezeit von einer Stunde im Klimaschrank bei 25°C gestartet und zwischen 2,3 V und 4,3 V zyklisiert. Die folgenden Diagramme 7 bis 9 zeigen ausgewählte Testergebnisse eines elektrochemischen Tests, durchgeführt mit einer C-Rate von C/10.

Die Tabelle 16 zeigt die genauen Zusammensetzungen der klassischen und elektrogesponnenen Elektroden für diesen Test.

Test-Elektroden	LFP-Anteil [Gew. %]	Kohlenstoff [Gew.%]	andere [Gew.%]	Gesamtmasse [mg]	Anpressdruck und Zeit
LFP Ref.	60	20	20% PVdF	150	10t/cm ² , 1 min
LFP E-1	64	30	6% N	1,8	0,5t/cm ² , 1 min
LFP E-2	64	30	6% N	1,3	1t/cm ² , 1 min

Tabelle 16. Zusammensetzung der konventionellen Testelektroden.

Die Zusammensetzung der elektrogesponnenen Elektroden wurde auf 60% geschätzt, die ergänzende Elementaranalysemessung ergab einen LFP-Anteil von 64%, den Rest machten 30% Kohlenstoff und 6% Stickstoffanteil N aus. Auf diesen Wert des LFP-Anteils wurde die Berechnung der Kapazitäten bezogen. Allerdings ist zu beachten, dass die Elementaranalyse bei 2 wiederholten Messungen eine Abweichung von bis zu 3% zeigte. Daraus kommt eine Abweichung in dem berechneten LFP Gewicht von $\pm 0,05$ mg. Daher ist der Kapazitätswert für die elektrogesponnenen Elektroden mit einem Fehler von bis zu ± 10 mAh/g behaftet.

Der Diagramm 7 zeigt den Kapazitätsverlauf für die konventionelle Elektrode, die als Referenzmessung durchgeführt wurde.

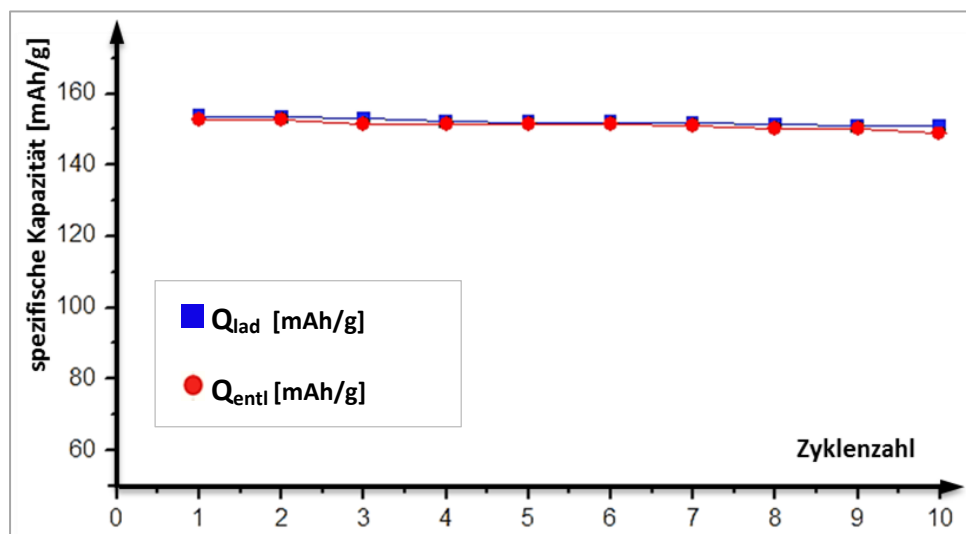


Diagramm 7. Zyklusstabilität der LFP-Pulver Referenzelektrode, spezifische Kapazitäten für die ersten 10 Zyklen bei C-Rate C/10.

Die Anfangskapazität liegt zwischen 150 und 160 mAh/g und fällt leicht mit der Zyklenzahl. Die theoretische Kapazität (170 mAh/g) wurde nicht erreicht, weil es sich in diesem Test um aus einer Pulvermischung gepresste Pellets und nicht um beschichtete Proben handelt. Beschichtete Proben schneiden meistens besser als Pellets ab, weil sie dünner und direkt mit dem Stromsammler verbunden sind. Die Proben für diesen Test wurden in einem Stahlnetz platziert und der elektrische Kontakt wurde durch Zusammenpressen mit dem Netz gewährleistet, um eine bessere Vergleichbarkeit mit den elektrogenen Proben zu erhalten.

Der Diagramm 8 zeigt den Kurvenverlauf für den Stromratefestigkeitstest für eine elektrogenen LFP-Elektrode, die mit einem Druck von $0,5\text{t/cm}^2$ gepresst wurde. Die Ladekapazität wurde mit blauen Rechtecken markiert, die Entladekapazität mit roten Kreisen. Die Lade- und Entladekapazität liegen weit auseinander, was auf eine schlechte Verknüpfung der einzelnen Fasern hindeuten könnte. Ähnliche Unterschiede zwischen Lade- und Entladekapazitäten wurden im Falle von anderen nicht gepressten oder mit nur $0,5\text{t/cm}^2$ gepressten elektrogenen Kathoden beobachtet.

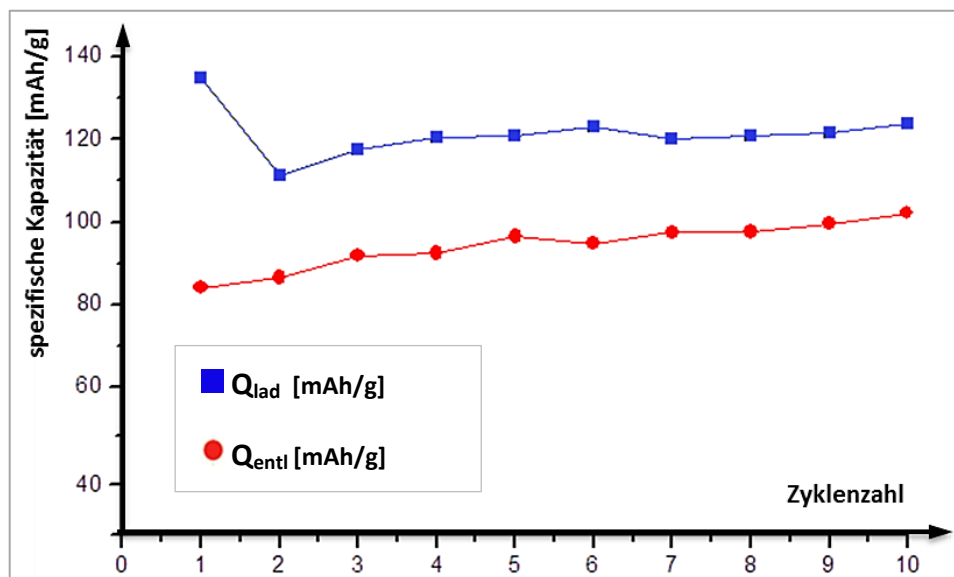


Diagramm 8. Zyklusstabilität der elektrogenen Elektrode, angepresst mit $0,5\text{ t/cm}^2$. Spezifische Kapazitäten für die ersten 10 Zyklen bei C-Rate C/10.

Der Diagramm 9 zeigt den Kurvenverlauf, erhalten beim gleichen Test, für eine elektrogenen Elektrode, die mit einem höheren Druck von 1t/cm^2 angepresst wurde. Äußerlich unterschieden sich die Elektroden, angepresst mit den unterschiedlichen Anpressgewichten, nicht voneinander. Sie zeigten auch keinerlei Anzeichen von Beschädigung, obwohl sie nach der Karbonisierung gepresst wurden. Allerdings zeigten Elektroden, die mit dem höheren Druck gepresst wurden, einen deutlich geringeren Unter-

schied zwischen der Lade- und der Entladekapazität. Interessant ist hierbei, dass alle elektrogesponnenen Elektroden einen Anstieg der Kapazität mit der Zyklenzahl, beginnend von einer Anfangskapazität, die um 60 bis 80 mAh/g kleiner als die theoretische Kapazität (170 mAh/g) ist, zeigten. Bei Weiterführung dieses Tests nahm die Kapazität stetig zu.

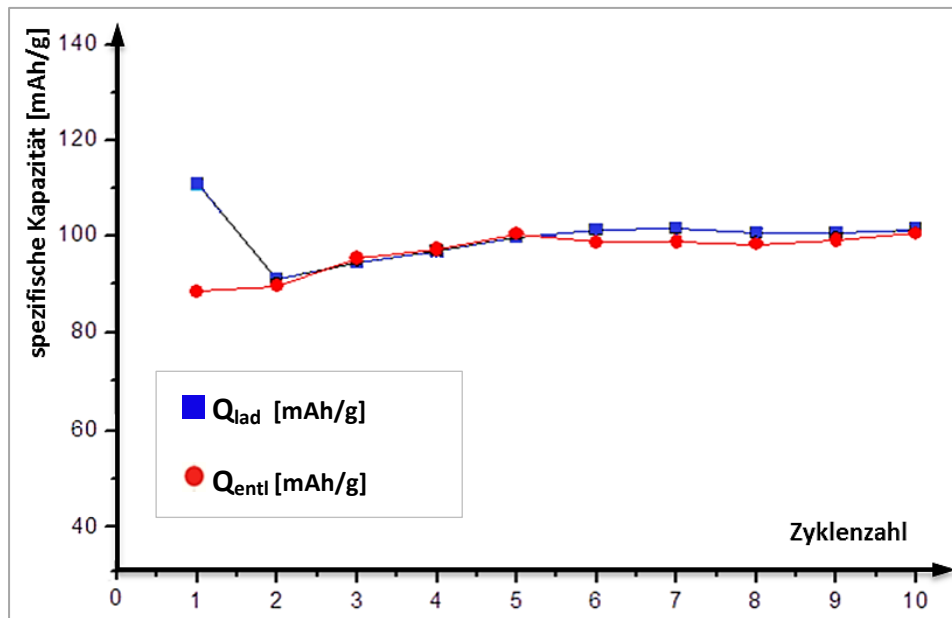


Diagramm 9. Zyklusstabilität der elektrogesponnenen Elektrode, angepresst mit 1 t/cm^2 . Spezifische Kapazitäten für die ersten 10 Zyklen bei C-Rate C/10.

Für die weiterführende elektrochemische Charakterisierung wurden Tests mit verschiedenen C-Raten durchgeführt, mit einer „langsamen“ C-Rate am Anfang und am Ende der Messung und mit „schnellen“ C-Raten dazwischen. Der Grund dafür war, dass das langsame Laden und Entladen eine vollständige Extraktion und Insertion der Lithium-Ionen erlaubt. Somit lässt sich der Wert der maximal erreichbaren Kapazität für die elektrogesponnenen Elektroden bestimmen.

Der Test wurde mit verschiedenen C-Raten durchgeführt. Die C-Rate für die ersten 5 Zyklen war C/20, für die folgenden Zyklensequenzen waren es C/5, dann C/2 und 1C, zum Schluss wieder C/20, um die Anfangskapazität mit der Endkapazität zu vergleichen. Achtung: mit Kapazität ist dabei die spezifische, gravimetrische Kapazität gemeint, bezogen auf die Masse des Aktivmaterials. Sie wird über der Zyklenzahl aufgetragen. Fällt die Kapazität während des Zyklierens ab, deutet dies auf Degradationseffekte hin und darauf, dass immer weniger der Partikel der aktiven Phase an der Insertion und Auslagerung der Li-Ionen teilnehmen. Steigt die Kapazität, ist es ein Zeichen dafür, dass die Elektrode „aktiviert“ wird und immer mehr Partikel aktiv werden.

Der folgende Abschnitt beschreibt die Ergebnisse dieses Tests in direkter Verbindung mit der Morphologie der gemessenen Elektroden. Die Morphologie wurde mittels REM- und ggf. TEM-Mikroskopie erfasst.

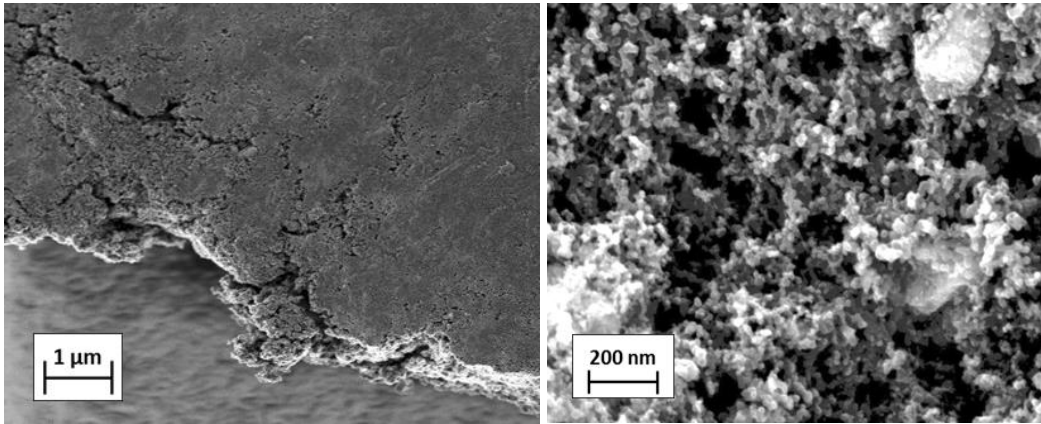


Abbildung 62. REM-Aufnahme der Oberfläche einer konventionellen Elektrode (gepresst).

Die Abbildung 62 zeigt die Oberfläche der konventionellen Elektrode nach dem Kalendrieren. Die Oberfläche ist relativ glatt und die Partikel (Ruß und LFP) liegen in der Schicht kompakt beieinander. Das zu dieser Probe zugehörige Diagramm 10 zeigt den Verlauf der spezifischen Kapazität über der Zyklenzahl. Die Ladekapazität Q_{lad} wurde mit rot und die Entladekapazität Q_{entl} mit blau markiert. Die Anfangskapazität liegt in der Nähe des theoretischen Wertes. Sie fällt leicht während des Zyklrierens mit größeren Stromdichten. Die Endkapazität (ca. 150 mAh/g), gemessen mit der gleichen C-Rate wie die Anfangskapazität, liegt etwas unterhalb des Anfangswertes (ca. 160 mAh/g).

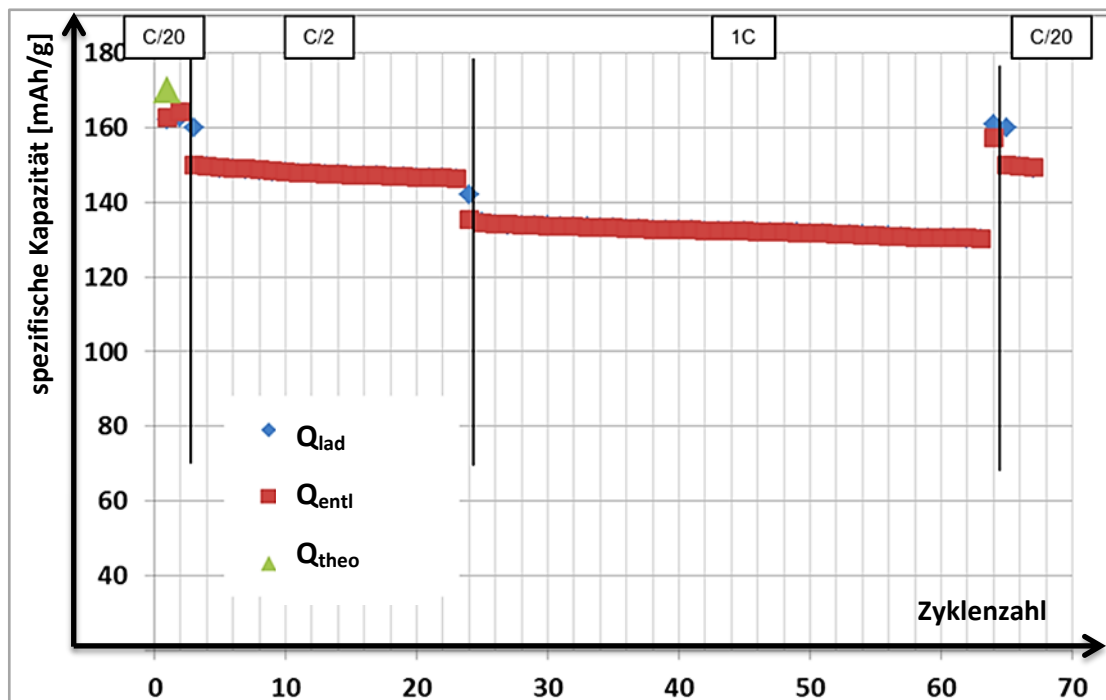


Diagramm 10. Stromratenfestigkeit der konventionellen LFP-Elektrode.

Während die spezifische Kapazität der konventionell hergestellten Elektrode wie zu erwarten in der Nähe der theoretischen Kapazität liegt, weist die erste, nicht verdichtete Variante der elektrogenesponnenen Elektroden eine viel geringere Anfangskapazität auf (Diagramm 11). Allerdings nimmt sie während des weiteren Zyklierens stetig zu, bis sie nach ca. 60 Zyklen an den Anfangs-Kapazitäts-Wert der konventionellen Elektrode herankommt.

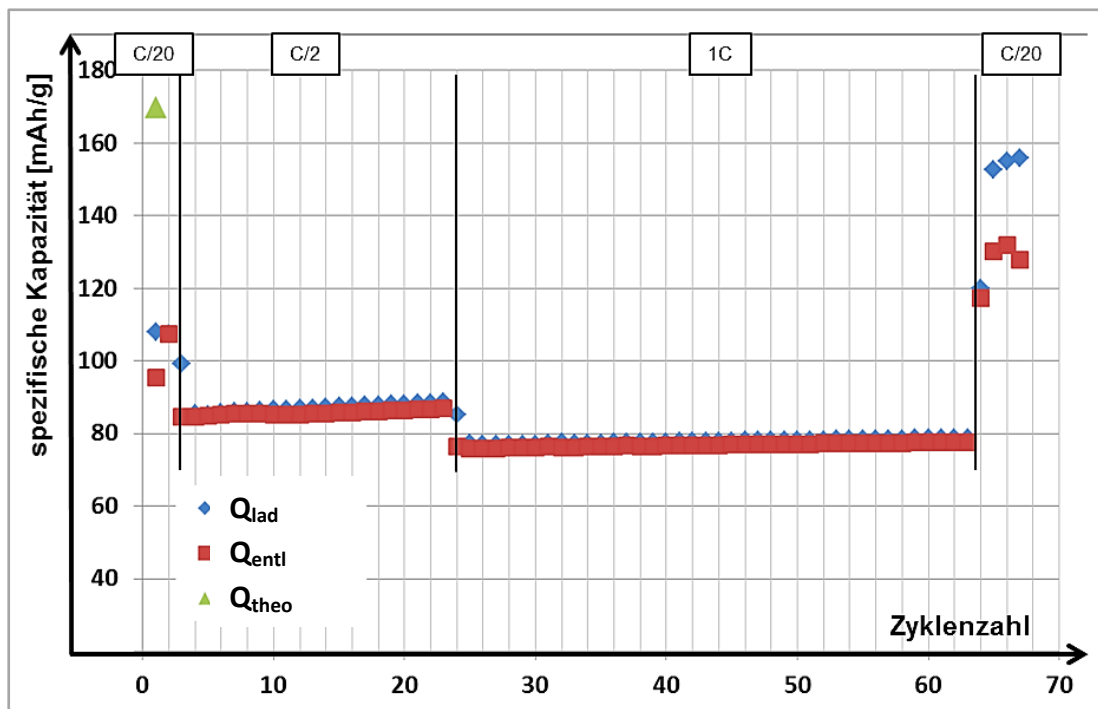


Diagramm 11. Stromratenfestigkeit der nicht verdichteten, elektrogenesponnenen LFP-Elektrode.

Der große Unterschied in der Lade- und Entladekapazität, Q_{lad} und Q_{entl} , bei den letzten Zyklen mit wiederholter C/20 C-Rate kann auf eine verschlechterte Reversibilität der Li-Ionen-Insertion hindeuten. Ein Unterschied von ca. 20 mAh/g zwischen Q_{entl} und Q_{lad} wurde bei wiederholten Tests mit den nicht verdichteten elektrogenesponnenen Elektroden beobachtet. Trotzdem ist eine Zunahme der Kapazität zu beobachten.

Der Grund für den kleineren Unterschied zwischen den Kapazitäten, also kleine Überspannung, ist wahrscheinlich der bessere Kontakt zwischen den einzelnen Fasern und dadurch eine bessere Leitfähigkeit senkrecht zur Elektrodenoberfläche. Dadurch wird die Überspannung, die unter anderen aus einem ohmschen Anteil besteht, minimiert.

Der mögliche Grund für den Kapazitätsanstieg wird anhand von Abbildung 63 diskutiert. Im Bild ist der Ausschnitt einer Karbonfaser mit einem Agglomerat zu sehen. Die Oberfläche zeigt eine Art von Rissen, insbesondere im Bereich des Agglomerates.

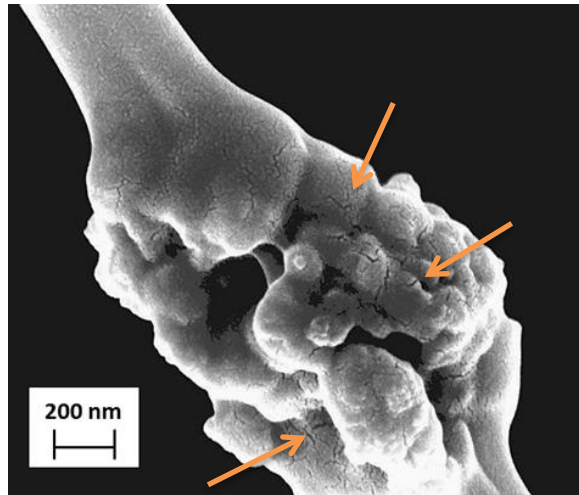


Abbildung 63. REM-Aufnahme der Oberfläche einer Polymerfaserabschnitts mit einem Agglomerat. Kleine Risse und „Nanobrüche“ sichtbar, einige sind markiert mit Pfeilen.

Allerdings ist bei dieser REM-Aufnahme zu beachten, dass die Probe mit Gold bedampft wurde. Die über 10 Sekunden aufgedampfte Goldschichtdicke betrug dabei ca. 2 – 5 nm. Im Falle solch dünner Bedampfungsschichten aus Gold- oder Platin-Gold Targets setzt sich das Metall in Form von kleinen Inseln ab. Bekannt ist jedoch, dass sich durch das ionisierte Argon getragene Metallatome bevorzugt auf Defekten, Kanten und Unebenheiten auf atomarer Skala absetzen. Daraus kann gefolgert werden, dass durch das Bedampfen mit einer sehr dünnen Schicht die Oberflächenbeschaffenheit hervorgehoben wird. Da es aber unmöglich ist, die Schicht von der darunter liegenden Probe zu unterscheiden, kann nur eine Vermutung aufgestellt werden, dass die Risse zu der Probe gehören und nur durch die bevorzugte Abscheidung von Metallatomen auf Defektstellen und Kanten sichtbar geworden sind. Bei einer nicht bedampften Probe des gleichen Gewebes konnten diese „Nanobrüche“ nicht ausgemacht werden. Das bedeutet aber nicht unbedingt, dass es keine Brüche gibt, die außerhalb der Auflösung des Elektronenmikroskops lagen. Für elektrogewebene Proben ist eine Bildung von „Rissen“ oder Poren an der Oberfläche nicht ungewöhnlich und beruht auf dem Verdampfen des Lösemittels aus dem Polymerstrahl während des Fluges zwischen Nadel und Sammelelektrode sowie dem Austrocknen der entstandenen Polymerfaser [Chang, 2009], [Ramakrishna, 2005]. Solche Poren oder „Risse“ sind deutlich sichtbar, auch ohne Goldbedampfung, im Falle von dicken Fasern, in der Größenordnung oberhalb von 1 – 2 μm [Casper, 2004], [Megelski, 2002]. Um dies zu überprüfen und das Kapazitätsanstiegsverhalten zu erklären, wurde eine Elektrode hergestellt, bei deren Herstellung ein zusätzlicher Schritt eingefügt wurde, um die Oberflächen der aktiven Phase von Kohlenstoff zu befreien.

Die Abbildung 64 zeigt die Morphologie der Probe, die nach der Stabilisierung des PAN mit DMF behandelt wurde. Sie wurde durch Eintauchen in DMF oberflächlich leicht aufgelöst. Dieser Schritt wurde an den Herstellungsprozess von Karbonfasern angelehnt. Die Behandlung mit DMF wird in diesem Fall benutzt, um die Oberfläche der Fasern zu glätten und ihre mechanische Festigkeit durch Elimination von Kleinstrissen an der Oberfläche der Fasern zu steigern [Huang, 2009].

Im Falle der elektrogewebten Elektrode war das Ziel das Befreien der Oberflächen der LFP-Partikeln vom Polymer, das den Zugang für die Li-Ionen behindert und eine gesteigerte elektronische Leitfähigkeit durch ein teilweises Verschmelzen der Fasern miteinander. Wie im Bild 64 zu sehen, wurde das Polymer der Fasern tatsächlich teilweise aufgelöst und die einzelnen Fasern wurden miteinander verbunden und teilweise zu dünnen Schichten verschmolzen. Die obenliegenden LFP-Partikel scheinen dafür von dem Polymer ausgewaschen und von einer Polymerschicht auf ihrer Oberfläche befreit, was sich aus den klaren Umrissen der Partikel schließen lässt.

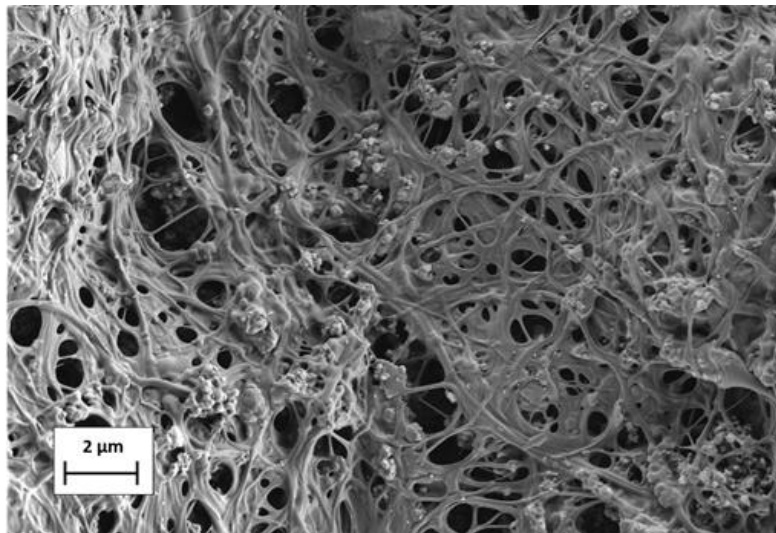


Abbildung 64. Die REM-Aufnahme der Oberfläche der elektrogewebten Probe nach der Behandlung mit DMF und nach Karbonisierung.

Wie im Diagramm 12 zu sehen, führte diese Behandlung tatsächlich zur Verbesserung des Anfangswertes der spezifischen Kapazität. Die Kapazitäten am Anfang und am Ende der Messung sind fast identisch und erreichen beinahe den theoretischen Wert. Die Lade- und Entladekapazitäten überlagern sich. Dies scheint ein Beweis für die erwähnte Annahme zu sein, dass ein großer Anteil der Partikel der aktiven Phase zunächst mit einer Karbonschicht vom Elektrolyten abgeschirmt ist und erst von der Schicht befreit werden muss, entweder durch Zyklieren in der Batterie oder mit einer anderen Methode.

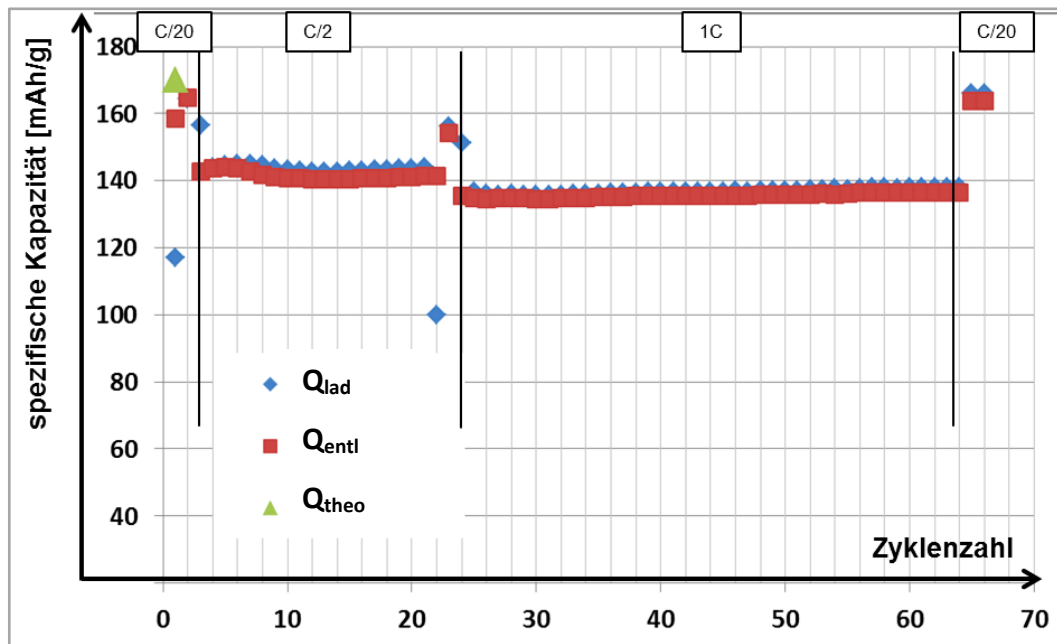


Diagramm 12. Stromratenfestigkeit der nicht verdichteten, elektrogenesponnenen LFP-Elektrode, die vor der Karbonisierung mit DMF behandelt wurde.

Die Behandlung mit DMF führte jedoch auch zur schnellen Degradation. Eine GCPL-Messung, durchgeführt direkt im Anschluss an die gezeigte Messung zur Stromratenfestigkeit, zeigt einen raschen Kapazitätsabfall für beide gemessenen Elektroden. Der Grund dafür könnte sein, dass die Elektrodenstruktur durch das „Verschmelzen“ der Fasern versteift wurde. Das verhindert eine Relaxation von Spannungen, die durch Volumenänderung während der Lithium-Ionen-Ein- und Auslagerung verursacht werden. Die REM-Aufnahme der Probe nach der Zyklisierung zeigt, dass die ursprüngliche elektrogenesponnene Faser-Struktur kaum erhalten blieb.

Weitere Stromratenfestigkeitsmessungen mit verschiedenen C-Raten an elektrogenesponnenen Elektroden haben ähnliche Ergebnisse erbracht und das beschriebene Verhalten bestätigt. Das Diagramm 13 zeigt die Potentialprofile der Zyklen, aufgenommen bei diesen Messungen. Das Potential ist gegen die Zeit aufgetragen. Für die ersten und letzten Zyklen wurde wieder eine „langsame“ C-Rate von C/20 gewählt. Nach den ersten Zyklen folgten zehn Zyklen mit C/10, zehn Zyklen mit C/2, zehn Zyklen mit 1C und zwanzig Zyklen mit erneut C/10. Die Potentialprofile am Anfang und am Ende der Messung weisen Unterschiede auf, obwohl sie bei der gleichen C-Rate gemessen wurden. Die Plateaus der ersten Zyklen sind kürzer als die letzten. Das ist mit der Kapazitätzunahme verbunden. Im Diagramm 14, einem Ausschnitt aus dem gesamten Diagramm, sind die ersten und die letzten 2 Zyklen gezeigt. Die ersten zwei Zyklen unterscheiden sich relativ stark voneinander.

Der erste Zyklus zeigt Merkmale einer Reaktion mit dem Elektrolyten, die Bildung der SEI (solid-electrolyte-interphase) bzw. der CEI (cathode electrolyte interphase). Die letzten Zyklen sehen fast identisch aus und zeigen eine etwas geringere Überspannung als bei den ersten Zyklen. Die Überspannung ist umso größer, je höher die C-Rate ist. Am größten also in diesem Fall bei der Messung mit 1C und beträgt ca. 0,2 mV.

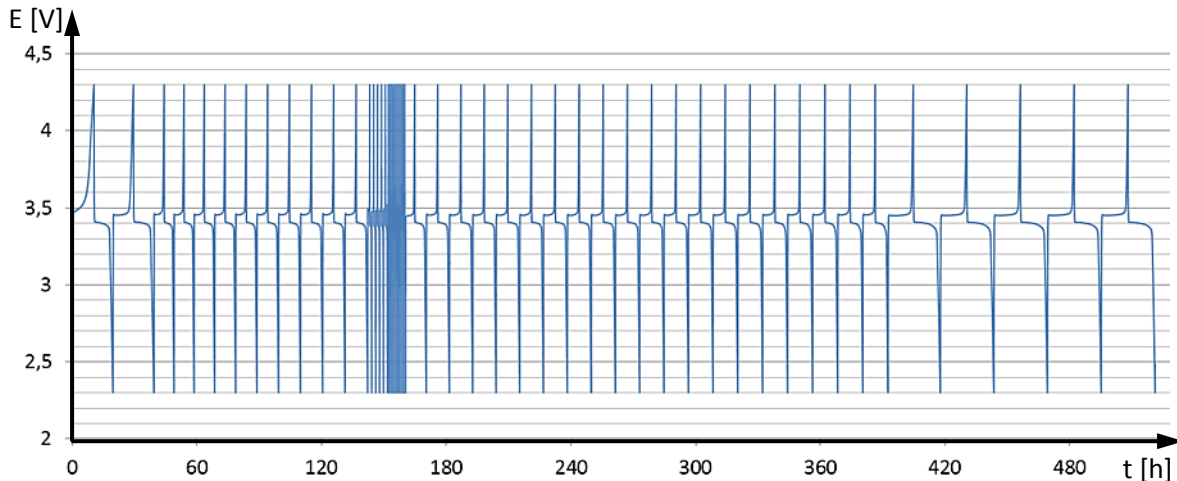


Diagramm 13. Das vollständige Diagramm der Stromratenfestigkeits-Messung. Gezeigt ist der Kurvenverlauf bei der Messung der elektrogenen Elektrode für die C-Raten C/20, C/10, C/2, 1C und C/20.

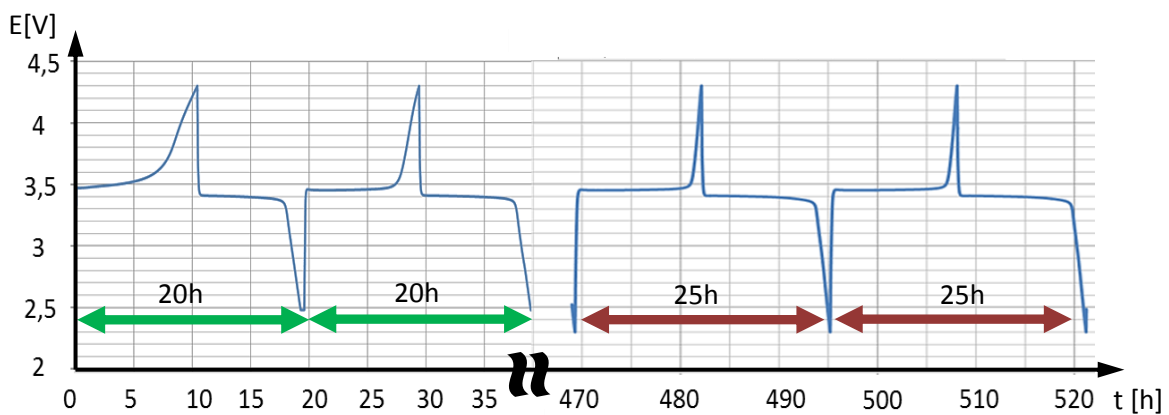


Diagramm 14. Ausschnitte aus Diagramm 13: zwei Anfangszyklen und zwei Endzyklen.

Die gleiche Messung wurde mit gleichen Einstellungen für die konventionellen Elektroden wiederholt. Die Diagramme 15 und 16 zeigen den gesamten Verlauf der Messung und die ersten und letzten zwei Zyklen. Die letzten Zyklen weisen Zeichen der Degradation auf.

Im Vergleich zu der elektrogenesponnenen Elektrode zeigt die konventionelle Elektrode also im gewissen Sinne einen umgekehrten Trend auf. Dies kommt dadurch zustande, dass die elektrogenespinnene Elektrode zuerst aktiviert wird und erst dann degradiert, während die konventionelle Elektrode zumeist keine Aktivierung aufweist und die Degradation direkt nach den ersten Zyklen startet.

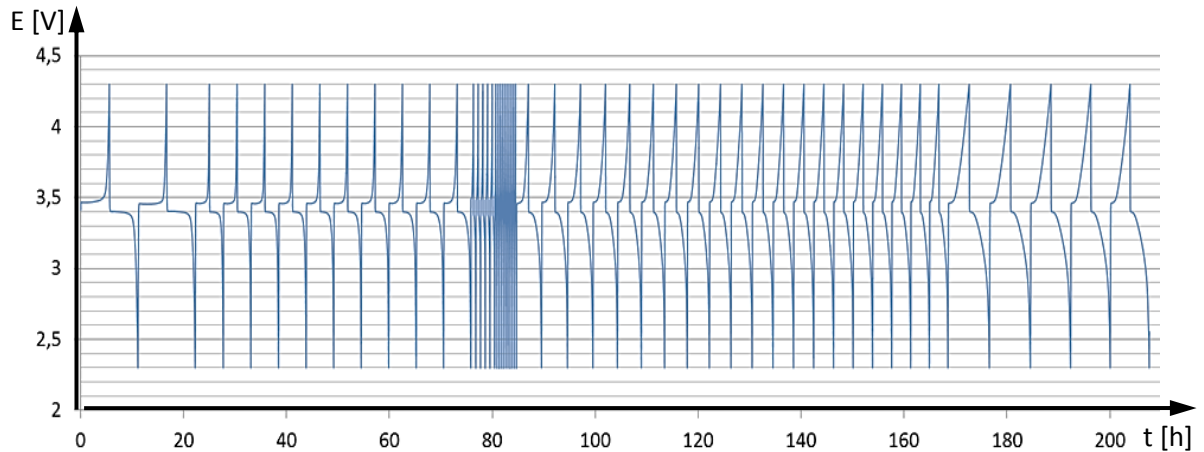


Diagramm 15. Das vollständige Diagramm der Stromratenfestigkeits-Messung. Gezeigt ist der Kurvenverlauf bei der Messung der konventionellen Elektrode für die C-Raten C/20, C/10, C/2, 1C und C/20. Die letzten Zyklen zeigen deutliche Anzeichen der Degradation.

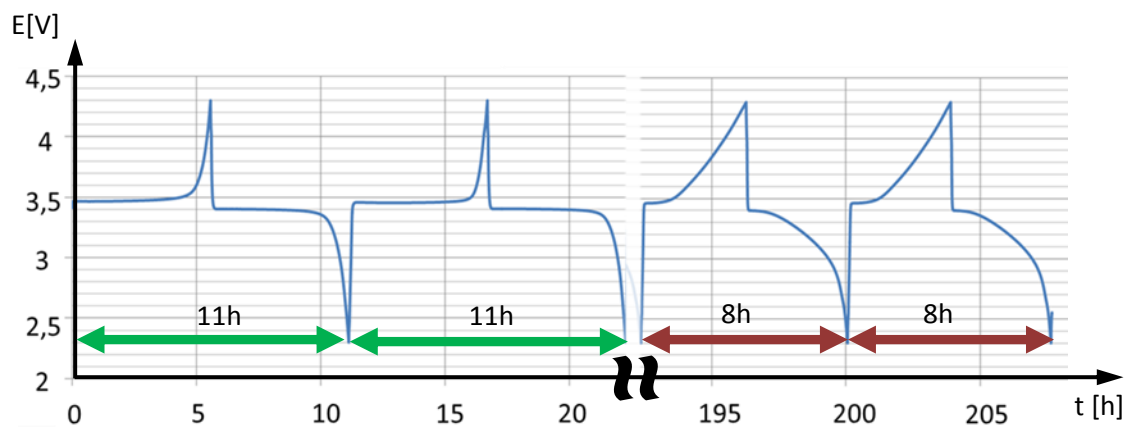


Diagramm 16. Ausschnitte aus Diagramm 15: zwei Anfangszyklen und zwei Endzyklen.

Daraus folgte die Notwendigkeit der Durchführung von länger dauernden Messungen für den Fall der elektrogenesponnenen Elektroden, um die Zyklenzahl zu bestimmen, bei der eine maximale Kapazität erreicht wird und nach der die Degradation anfängt. Diese Messungen wurden in Verbindung mit verschiedenen in-situ und ex-situ Charakterisierungsmethoden durchgeführt, wie REM, TEM und XRD. Dies wird im dritten Kapitel 4.3. „Alterung der elektrogenesponnenen Elektroden“ beschrieben.

Die Abbildungen 65, 66 und 67 zeigen Querschnitte von Proben, welche repräsentativ für den konventionellen und elektrogesponnenen Elektrodentyp sind. Das Bild 65 zeigt die Oberfläche (a) und den Querschnitt (b) einer konventionell hergestellten LFP-Elektrode mit Aluminium-Stromsammler und mit angezeigten Leitungswegen der Elektronen (blauer Pfeil) und der Lithium-Ionen (roter Pfeil) [Stefan Klink, 2013].

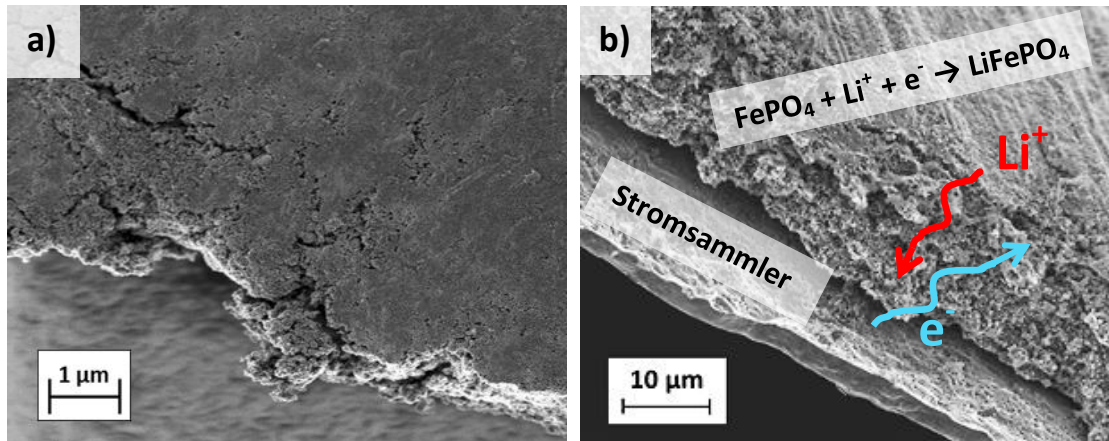
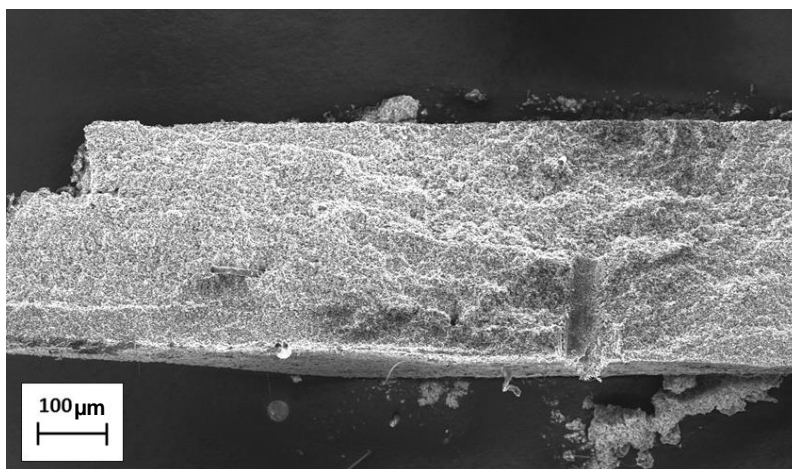


Abbildung 65. Querschnitt einer konventionellen Elektrode.

Anhand des Bildes kann leicht verstanden werden, dass die Verdichtung der Pulverschicht einen entscheidenden Einfluss auf die elektronische Leitfähigkeit hat und dass die Schicht nicht beliebig dick aufgetragen werden kann. Die Porosität ist begrenzt und kann nicht größer als 50% sein, da ansonsten die Partikel den mechanischen und elektrischen Kontakt zueinander verlieren. Der Elektrolyt kann im Falle von sehr dicken Pulverschichten das Material, das direkt an dem Stromsammler liegt, nicht erreichen. Das Bild 66 zeigt den Querschnitt einer elektrogesponnenen Kathode.



**Abbildung 66. Querschnitt einer elektrogesponnenen Elektrode.
Rechts unten ist der Abdruck eines Spatels erkennbar.**

Sie wurde aus mehreren elektrogewebenen Schichten hergestellt, durch Zusammenpressen nach der Stabilisierung mit $0,5 \text{ t/cm}^2$ vor der Karbonisierung. Sie zeigt keine der beschriebenen Nachteile, die eine konventionelle Elektrode hat. Die Porosität ist offen und nahezu beliebig steuerbar, beispielweise durch Anpressen mit unterschiedlichen Anpressgewichten und kann von 90% bis 20% reichen. Die aktiven Partikel verlieren dabei den elektrischen Kontakt nicht, da sie über kontinuierliche Leitungspfade verbunden sind.

Die Ergebnisse der Vorversuche, die durchgeführt wurden um eine optimale Porosität für die elektrogewebene Elektroden, aus mechanischer Sicht zu ermitteln, wurden in der Tabelle 17 zusammengefasst. Sie stellt die unterschiedlich verdichteten elektrogewebenen Proben aus stabilisierten PAN und die daraus resultierende Porosität und mechanischen Eigenschaften nach der Karbonisierung zusammen.

PAN Gewebe, unterschiedlich verdichtet	Porosität	Eigenschaften nach Karbonisierung
$0,1 \text{ t / cm}^2$	ca. 85%	kein Unterschied zu einer nicht verdichteten Probe festzustellen
$0,5 \text{ t / cm}^2$	ca. 70%	eine geringe Verdichtung der Struktur feststellen, Struktur völlig intakt
1 t / cm^2	ca. 50%	Fasern teilweise verformt und ineinander gepresst
2 t / cm^2	ca. 30%	Faserstruktur immer noch erhalten, aber teilweise beschädigt (Faser gerissen, Brüche)
5 t / cm^2	-	Struktur in Fragmente zerfallen oder stark verformt während der Schrumpfung

Tabelle 17. PAN Gewebe, unterschiedlich verdichtet. Die Porosität wurde mittels Quecksilberporosimetrie ermittelt und die Morphologie mittels REM charakterisiert.

Durch die charakteristische für elektrogewebene Strukturen offene Porosität kann der Elektrolyt alle Partikel in jedem Punkt der Probe erreichen. Die Verteilung der Elemente in der Probe ist dabei homogen über die ganze Elektrodendicke. Die Elementverteilung gemessen mit EDXS ist in der Abbildung 67 sichtbar, die eine REM Aufnahme des

Querschnitts einer dicken elektrogewonnenen LFP Elektrode zeigt. Die Dicke der Probe ist nur durch die Diffusion von Lithium-Ionen im flüssigen Elektrolyten limitiert. Die Massentransport-Überspannung begrenzt die anwendbare C-Rate. Bei geringen C-Raten ist das kein Problem, da die Lithium-Ionen genug Zeit haben, um durch die Elektrode zu diffundieren. Das Ergebnis einer *in situ* Messung mit einer sehr dicken Elektrode (0,5 mm) wird im weiteren Abschnitt gezeigt.

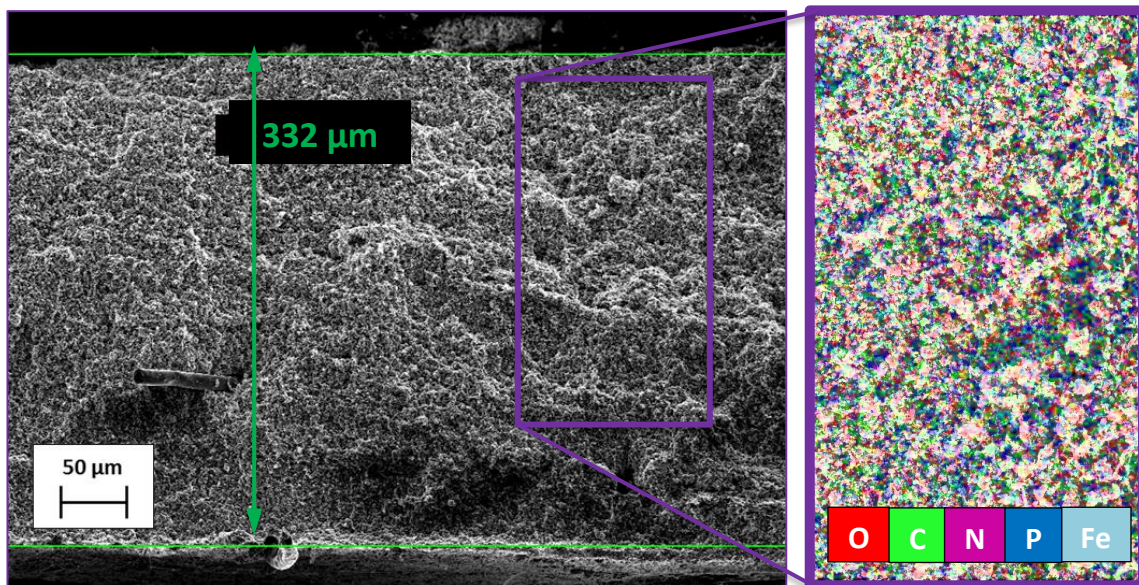


Abbildung 67. Querschnitt einer elektrogewonnenen Elektrode mit einer Dicke von ca. 300 µm (links) und die Elementverteilung gemessen mit EDXS (rechts).

Die am ALBA Synchrotron durchgeführte *in situ* XRD-Messung der dicken Elektrode zeigt die erwünschte Phasenumwandlung zwischen LiFePO_4 und FePO_4 . Die Probe wurde vor der *in situ* XRD-Messung über 20 Zyklen aktiviert. Die Phasenumwandlung zeigt eine gute Reversibilität, obwohl nicht die gesamte Probe an den Insertion-Extraktion-Reaktionen teilgenommen hat, wie die nachträgliche Auswertung zeigt (siehe Tabelle 18).

Die Abbildung 68 zeigt als Übersicht alle während der Messung aufgenommenen Diffraktogramme. Mit blau wurde der Anfangszustand vor der Lithium-Ionen Extraktion markiert und mit lila der vollgeladene Zustand nach der vollständigen Li-Ionen Extraktion gezeigt, der dem höchsten Potential von 4,5 V entspricht. Im Bild kann das Verschwinden und Wiederkehren einiger Reflexe während des elektrochemischen Zyklirens beobachtet werden. Dies ist charakteristisch für die Phasenumwandlung der Olivine, hier zwischen LiFePO_4 und FePO_4 . Die Lithiierung und De-Lithiierung der Olivine

findet in einem 2-Phasen Umwandlungsprozess statt, indem eine Phasengrenze sich innerhalb der Kristallite verschiebt. Aus der Abb. 68 kann eine gute Reversibilität dieses Prozesses beobachtet werden.

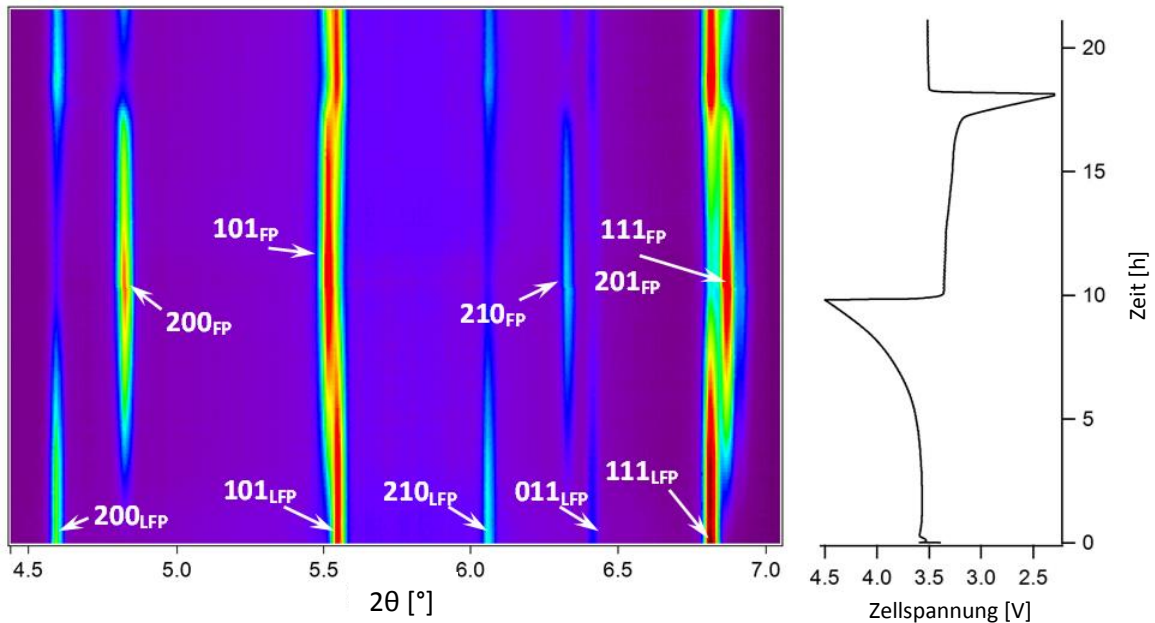


Abbildung 68. *in situ* XRD: Das Laden und Entladen einer elektrogespannenen LFP-Elektrode mit C/10 (links). Rechts sind die korrelierenden elektrochemischen Lade- / Entladekurven eingeblendet.

Das Verschwinden und Wiederauftauchen von für Olivine charakteristischen Reflexen und das Auftauchen neuer Reflexe ist deutlich in Bilder 68 und 69 sichtbar. Die für die Phasenumwandlung zwischen LFP und FP charakteristischen, sich verändernden Reflexe sind vor allem 200, 101, 210 und 111 der beiden Phasen.

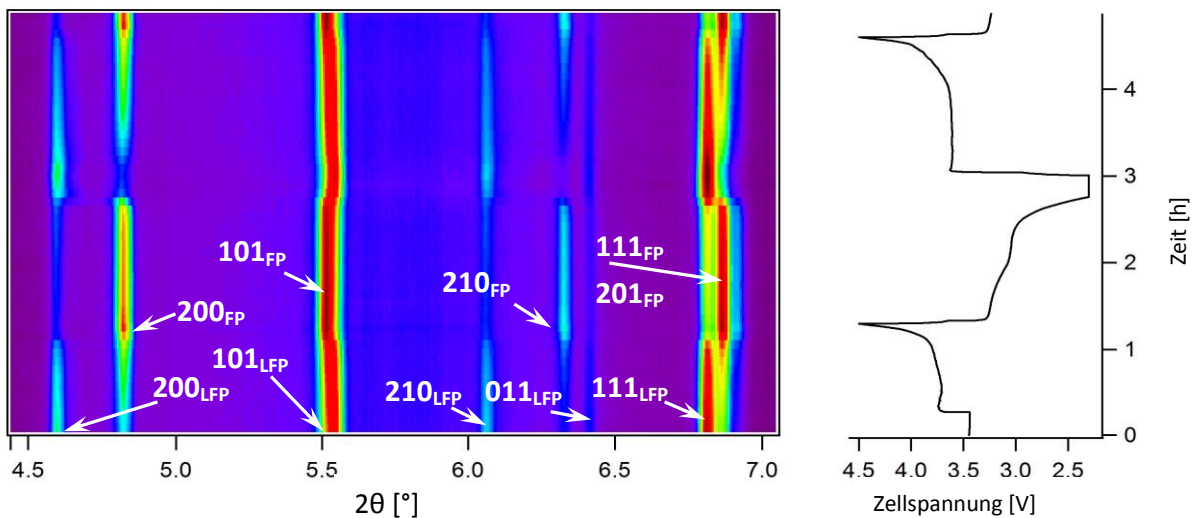


Abbildung 69. *in situ* XRD: Das Laden und Entladen einer elektrogespannenen LFP-Elektrode (links). Rechts sind die korrelierenden elektrochemischen Lade- / Entladekurven eingeblendet.

Zur Auswertung wurden Diffraktogramme ausgewählt, die dem Anfangszustand, dem vollgeladenen Zustand, dem vollständig entladenen Zustand und dem Zwei-Phasen-Zustand entsprechen. Dieses Vorgehen wurde für das Zyklieren mit den C-Raten C/2 und C/10 wiederholt. Der Diagramm 17 zeigt die ursprüngliche Phasenzusammensetzung der Probe (100% LFP) und den vollgeladenen Zustand gemessen bei der C-Rate von C/10. Einige der Miller-Indizes der zwei Phasen LFP und FP wurden im Bild den entsprechenden Reflexen zugeordnet. Im Diagramm 18 ist zu erkennen, dass bei der maximalen Spannung von 4,5 V die ursprüngliche Phase nicht vollständig verschwunden ist. Bei der C-Rate C/10 beträgt die Menge der verbleibenden Phase 22% und im Falle der schnelleren C/2 C-Rate 27%.

Die Tabelle 18 beinhaltet die ermittelten Phasenanteile für das Zyklieren mit C/2 und C/10.

Zustand	C-Rate	LiFePO ₄ [%]	FePO ₄ [%]
Anfangszustand (3,4 V)	-	100	0
Geladen (4,5 V)	C/10	22	78
Entladen (2,3 V)	C/10	82	18
Ruhepotential (3,4 V)	-	74	26
Geladen (4,5 V)	C/2	27	73
Entladen (2,3 V)	C/2	68	32

Tabelle 18. Phasenanteile in der Probe in Abhängigkeit vom Ladungszustand.

Die Auswertung der in der *in-situ* XRD-Messung gesammelten Daten zeigt, dass ein Teil der aktiven Partikel der Probe nicht an dem Lade-/Entlade-Prozess teilgenommen hat und dass deren Anteil von der verwendeten C-Rate abhängig ist. Sowohl für die schnelle als auch für die langsame C-Rate sind es über 70% der Partikel der aktiven Phase, die elektrochemisch aktiv sind. Für eine elektrogewebene Probe mit einer Dicke von 0,5 mm, die für diese *in situ* XRD-Messung über nur 20 Zyklen aktiviert wurde, ist dieses Ergebnis zufriedenstellend.

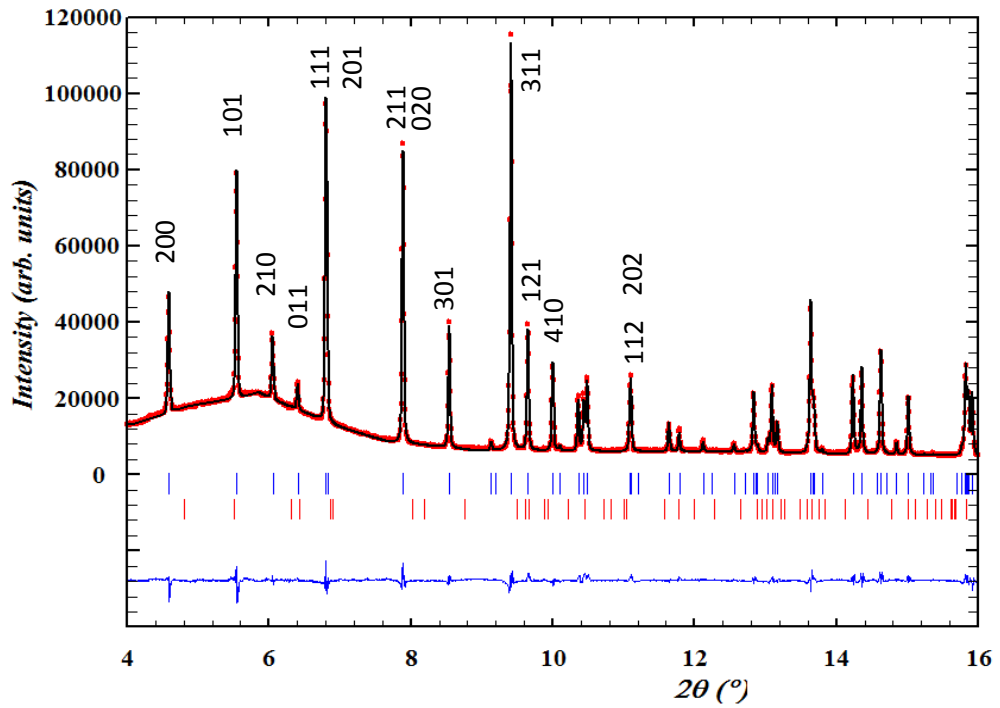


Diagramm 17. Die LFP Elektrode im Anfangszustand (100% LiFePO_4).

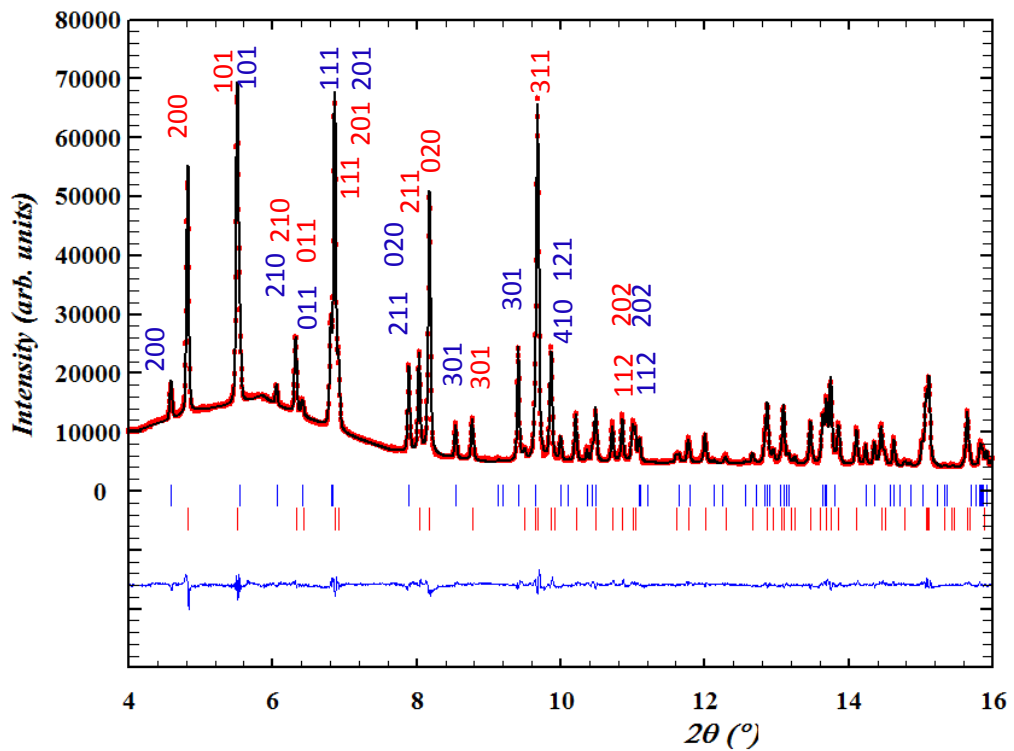


Diagramm 18. Die LFP Elektrode im vollgeladenen Zustand. Blau wurden die Miller-Indizes der ursprünglichen LFP Phase markiert, rot die der aufgetretenen FP Phase.

Die Ergebnisse und Hauptaussagen der in diesem Kapitel beschriebenen Experimente zur Funktionsweise der elektrogenen Elektroden wurden in den folgenden Tabellen 19 und 20 zusammengefasst. Die Tabelle 19 beschreibt die äußeren Merkmale und Eigenschaften der unterschiedlich hergestellten Elektroden und die daraus folgenden Vorteile und Nachteile. Die konventionellen Elektroden wurden mit „K“ und die elektrogenen mit „E“ abgekürzt. Die Tabelle 20 stellt eine Zusammenfassung der elektrochemischen Eigenschaften, resultierend aus dem Elektrodenaufbau, dar.

Elektrode	Elektrodeneigenschaften	Vorteile	Nachteile
K ungepresst	dünne 150 µm Beschichtung auf einer Al-Folie, raue Oberfläche, Partikel locker zusammengehalten.	lässt sich mit der Alu-Folie verbiegen	kann Abplatzen, wenig Materialbeladung pro Volumeneinheit
K gepresst mit 8t/cm ²	dünne 100 µm Beschichtung auf einer Al-Folie, relativ glatte Oberfläche, Partikel verdichtet.	lässt sich mit der Alu-Folie verbiegen und zusammenrollen, gute Haftung	Kalandrieren zur guten Materialhaftung notwendig.
E ungepresst	dünne 150 µm Schicht bestehend aus locker verflochtenen , dünnen Fasern, durchschnittlich Ø 200 nm	lässt sich bedingt biegen	wenig Materialbeladung pro Volumeneinheit
E gepresst mit 1t/cm ²	dünne 150 µm Schicht bestehend aus verdichteten , dünnen Fasern, durchschnittlich Ø 200 nm	größere Energie- bzw. Leistungsdichte. lässt sich bedingt biegen	Kalandrieren zur Steigerung der Materialbeladung pro Volumeneinheit notwendig.
E dünne Schicht	dünne Schicht 50 µm bestehend aus dicken Fasern, durchschnittlich Ø 500 nm	lässt sich bedingt biegen	spröde
E sehr dicke Schicht	dicke Schicht 500 µm bestehend aus dicken Fasern, durchschnittlich Ø 500 nm	sehr große Elektrodendicke möglich (bis 1mm)	steif und spröde, kein Verbiegen möglich
E nachbehandelt	Fasern miteinander „verschmolzen“ durch einen Zwischenschritt mit DMF – Behandlung	hohe Kapazität gleich am Anfang	steif und spröde, altert schneller

Tabelle 19. Morphologie und mechanische Eigenschaften der verschiedenen Elektroden.

Elektrode	Morphologie	Elektrochemische Eigenschaften
K ungepresst	dünne 150 µm Beschichtung auf einer Al-Folie	Kapazität um die 120 mAh, geringe Zyklenstabilität (Diagramm 15)
K gepresst	dünne 150 µm Schicht bestehend aus locker verflochtenen, dünnen Fasern, durchschnittlich Ø 200 nm	Kapazität nah am theoretischen Wert, verbesserte Zyklenstabilität. (Diagramme 7 und 10)
E ungepresst	dünne 150 µm Schicht bestehend aus locker verflochtenen , dünnen Fasern, durchschnittlich Ø 200 nm	sehr gute Zyklenstabilität, sehr geringe Anfangskapazität, geringe Energiedichte, hohe Überspannung. (Diagramm 8)
E gepresst	dünne 150 µm Schicht bestehend aus verdichten , dünnen Fasern, durchschnittlich Ø 200 nm	Kapazität nah am theoretischen Wert, verbesserte Zyklenstabilität. (Diagramme 9 und 11)
E dünn	dünne Schicht 50 µm bestehend aus dicken Fasern, durchschnittlich Ø 500 nm	gutes C-Raten Verhalten (Zyklenstabilität, Diagramm 9)
E dick	dicke Schicht 500 µm bestehend aus dicken Fasern, durchschnittlich Ø 500 nm	geeignet gut nur für relativ langsame C-Raten. Kinetische Begrenzung durch Diffusion (Tabelle 18)
E nachbehandelt	Fasern miteinander „verschmolzen“ durch einen Zwischenschritt mit DMF – Behandlung	Kapazität nah an theoretischen Wert, schlechtere Zyklenstabilität und kurze Lebensdauer. (Diagramm 12)

Tabelle 20. Morphologie und elektrochemische Eigenschaften der verschiedenen Elektroden.

Anhand der gesammelten Daten und Erfahrungen lassen sich Rückschlüsse auf eine optimierte Herstellungsrouten für elektrogewebene Elektroden ziehen. Eine optimale Elektrode wäre demzufolge eine leicht verdichtete ($0,5$ bis 1 t/cm^2) mit einer Porosität um 60% , in der die Fasern gut elektronisch miteinander kontaktiert sind und dennoch eine gewisse Flexibilität aufweisen, also nicht gänzlich miteinander verschmolzen sind. Um eine zufriedenstellende Energiedichte zu erhalten, sollten möglichst dünne Kohlenstofffasern mit möglichst viel Aktivmaterialbeladung verwendet werden. Anhand dieser Arbeit scheinen Faserdurchmesser um 150 nm und eine Beladung mit Aktivmaterial bis zu 90% im Rahmen des Möglichen zu liegen. Elektroden mit Schichtdicken bis 300 µm lassen sich auch bei hohen C-Raten mit gutem Resultat anwenden, während Elektroden mit Dicken bis zu 2 mm für niedrige C-Raten geeignet sind. Um den Aktivierungsprozess näher zu untersuchen und das Alterungsverhalten der elektrogewebenen Elektroden zu erforschen, wurde entschieden weitere Experimente durchzuführen, die im folgenden Kapitel 4.3. „Alterung der elektrogewebenen Elektroden“ beschrieben sind.

4.3. Alterung der elektrogenesponnenen Elektroden

In diesem Kapitel werden Untersuchungen zur Aktivierung und Degradationsmechanismen von elektrogenesponnenen Elektroden beschrieben.

Um den Mechanismus der Aktivierung und der Alterung zu untersuchen, wurden Messungen an den elektrogenesponnenen LFP-Elektroden in verschiedenen Alterungszuständen durchgeführt. Die Proben wurden vor und während der Zyklisierung, während des Kapazitätsanstiegs bei maximalen Kapazitätswerten und während des Kapazitätsabfalls mit REM und TEM sowie mit XPS charakterisiert. Die mikroskopischen Methoden dienen dazu, die Änderungen in der Morphologie und auf den Oberflächen der Proben während des Zyklisierens zu erfassen. XPS wurde als oberflächensensitive Methode zur Untersuchung der CEI-Bildung verwendet.

Für die Tests wurden elektrogenespinnene Proben mit 3 versch. Aktivmaterialanteilen verwendet. Ihre Zusammensetzungen und die an ihnen durchgeführten Messungen sind in der Tabelle 21 aufgelistet. Die genauen Herstellungsparameter der jeweiligen Elektrode werden bei der Beschreibung des entsprechenden Experiments erwähnt.

Elektroden	Experimente
LFP 40%	Alterungstest 1: GCPL + CV → SEM GCPL → SEM + XPS
LFP 70%	
LFP 80%	Alterungstest 2: TEM + STEM + XPS

Tabelle 21. Die unterschiedlichen Elektrodentypen, die für die Alterungstests verwendet wurden.

Die Kathoden wurden für die Messungen unter Schutzgasatmosphäre in einer Glovebox aus den zerlegbaren Swagelok-Testzellen entnommen. Die Proben wurden nach Entnahme aus der Zelle unterschiedlich lange mit DMC gewaschen, um Elektrolytreste zu entfernen. Als Elektrolyt wurde eine EC:DMC (1:1)-Mischung mit dem Leitsalz LiPF₆ verwendet. Daher eignete sich DMC, um die Elektrolytreste zu beseitigen. Für die REM-Untersuchungen wurden die Elektroden mindestens 5-mal mit frischem DMC ausgespült oder nach Bedarf zusätzlich über Nacht in einem Becherglas mit 5 ml EC gelagert. Die Elektrodenpräparation für die TEM Messungen („Alterungstest 2“) ist im entsprechenden Abschnitt beschrieben.

Alterungstest 1. Das Bild 70 zeigt die REM-Aufnahme einer Elektrode mit 40% LFP in ihrer Gesamtheit, die aufgenommen wurde, um die gleiche Stelle auf der Elektrode bei den darauffolgenden Messungen wiederfinden zu können. Die Suspension von LFP-Pulver mit 7% PAN in DMF wurde mit Ultraschall über 10 Min. behandelt. Elektrospinningparameter waren $T = 27^{\circ}\text{C}$, 12% H_2O , $U = 15\text{kV}$, $L = 17\text{ cm}$, $v = 0,2\text{ ml/h}$. Die Proben wurden über 6h stabilisiert bei 250°C und karbonisiert bei 750°C über 3h.

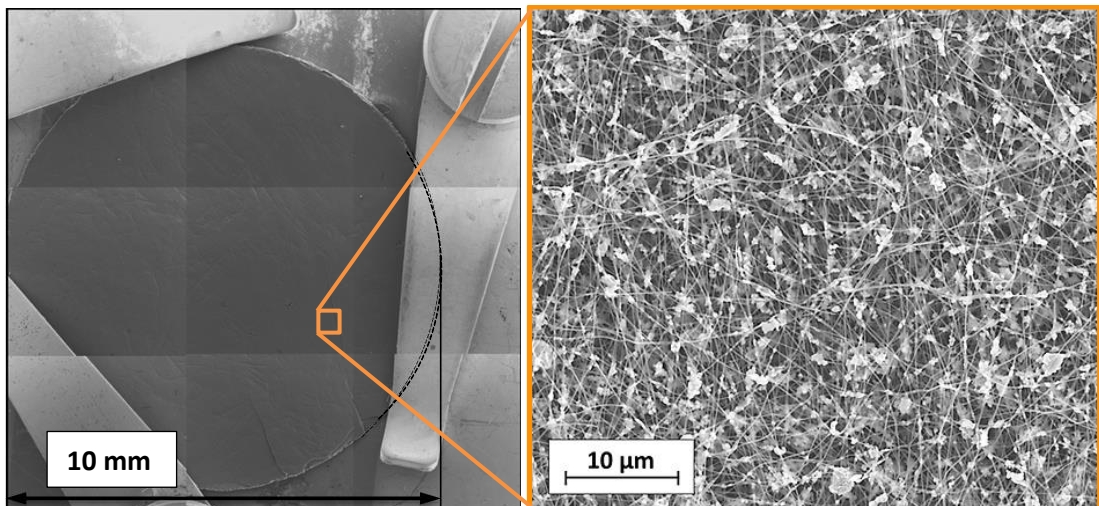


Abbildung 70. Das REM-Bild einer elektrogesponnenen Elektrode mit 40% LFP. Das Bild links besteht aus einzelnen Aufnahmen, die mit Hilfe des Mosaik-Programms „ATLAS“ zusammengesetzt wurden. Rechts die Vergrößerung eines Bereichs der Elektrodenoberfläche.

Das Diagramm 19 zeigt ein Zyklovoltammogramm der Elektrode mit 40% LFP. Die Zyklen wurden mit einer Potentialänderungsrate von 100 mV/min , also relativ langsam, durchgeführt. Beim ersten Zyklus sind die Stromwerte bei Potentialen, die für die Reduktion/Oxidation von LFP charakteristisch sind (etwa $3,5\text{ V}$ relativ klein).

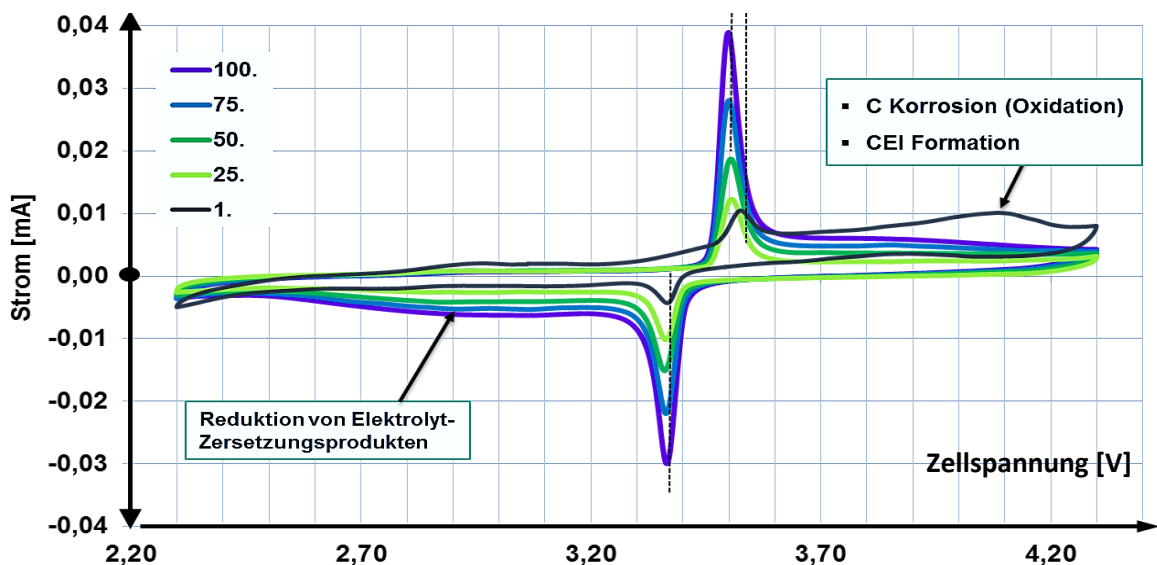


Diagramm 19. Zyklovoltammogramm einer Elektrode mit 40% LFP.

Beim Potential von 4,1 V scheint es eine Seitenreaktion zu geben, die nach ca. 10 Zyklen verschwindet und die vermutlich mit dem hohen Kohlenstoffanteil verbunden ist. Mit jedem weiteren Zyklus werden die Austauschströme und somit der Anteil an Lithium-Ionen, die an der Interkalation oder Extraktion teilnehmen, immer größer. Dies bestätigt das Diagramm 20, das eine GCPL-Messung an einer der Elektroden mit 40% LFP zeigt. Nach 100 Zyklen wurde die Messung gestoppt und die Elektrode für die REM-Charakterisierung ausgebaut (im Diagramm 20 mit einem Kreis angedeutet).

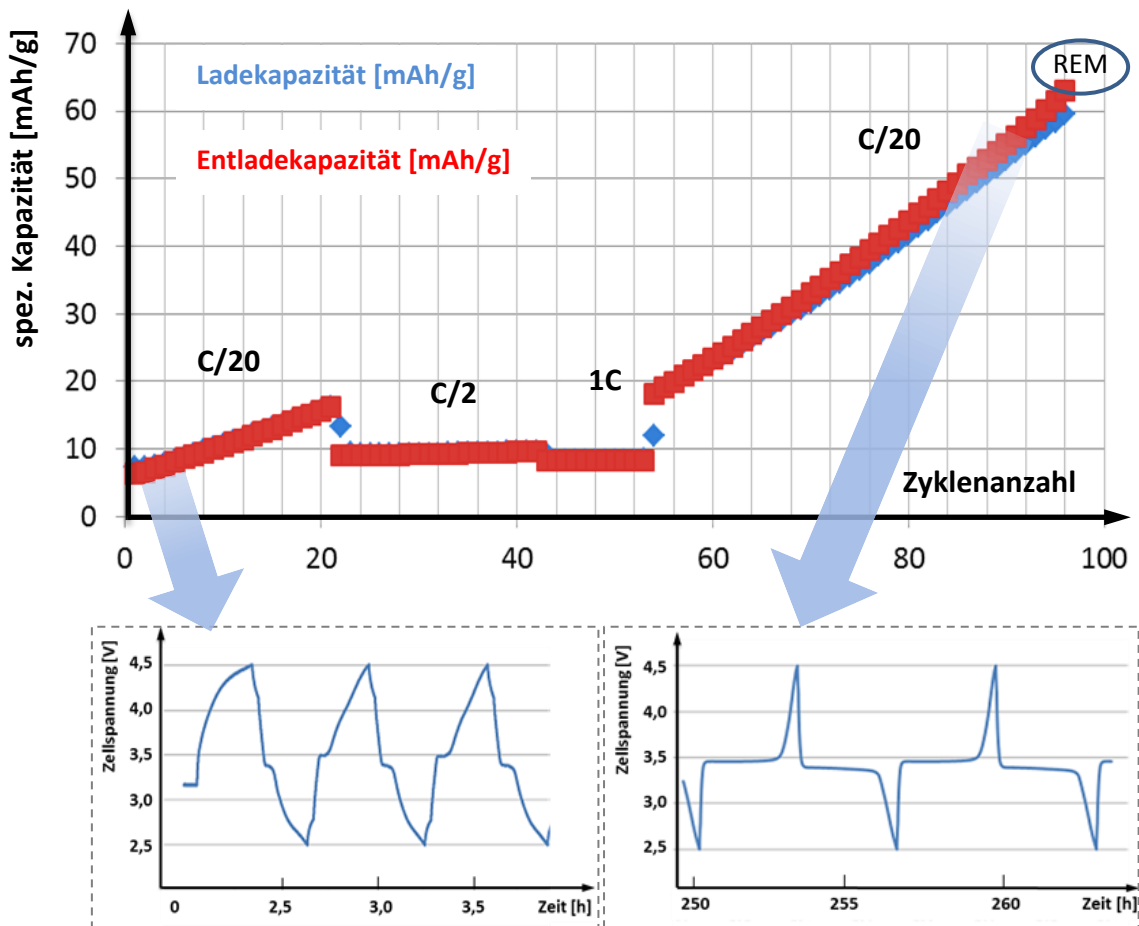


Diagramm 20. Elektrogespinnene Elektrode mit 40%LFP, erstes Zyklieren, von 0 auf 100 Zyklen mit verschiedenen C-Raten.

Die aus den ersten Zyklen berechnete Kapazität beginnt bei sehr geringen Werten und steigt im Laufe der Zyklierung an. Der Kapazitätsanstieg ist bei dem langsamen Zyklieren mit einer Rate von C/20 deutlich sichtbar. Bei den „schnellen“ C-Raten ist der Anstieg kaum feststellbar. Die im Diagramm 20 eingebundenen Zyklen zeigen die Potentialverläufe als Funktion der Zeit am Anfang und am Ende des Tests. Die ersten Zyklen haben eine deutlich von den letzten Zyklen unterschiedliche Zyklusdauer. Der erste Zyklus zeigt kaum die charakteristischen Plateaus für die Phasenumwandlung von LiFePO_4 zu FePO_4 . Bei den höheren Potentialen zwischen 3,4 und 4,5 V ist der Verlauf der Kurve überraschend flach, was auf Elektrolytzersetzung und somit CEI-Bildung

schließen lässt. Das Gleiche gilt für Potentiale beim Entladen der Zelle im Potentialfenster zwischen 3,4 und 2,5 V, was einer Formierung der Elektroden entsprechen könnte. Die Zyklen am Ende der Messung weisen ausgeprägte, für LFP charakteristische, Plateaus und einen steilen Verlauf bei 4,5 V auf. Allerdings wird die Überspannung zum Ende der Messung größer. Dies kann auf Degradation hindeuten oder auf Elektrolytverlust. Die verwendeten Swagelok-Testzellen sind nicht vollkommen dicht, deshalb entweicht bei langen Messungen immer eine kleine Menge des Elektrolyten. Dadurch steigt der Innenwiderstand der Zelle und somit der ohmsche Verlust.

Unter einem Rasterelektronenmikroskop wird der Unterschied zwischen den Zuständen vor und nach dem Zyklieren sichtbar. Die Abbildung 71 zeigt zwei Übersichts-REM-Aufnahmen der gleichen Stelle an der Elektrode, vor und nach dem elektrochemischen Test. Kontrast und Fokus unterscheiden sich in den Bildern, da die Bilder aus dem automatischen Scan der ganzen Elektrodenoberfläche stammen. Dabei gibt es Abweichungen in der Bildqualität in den kleinen Bereichen der Probe.

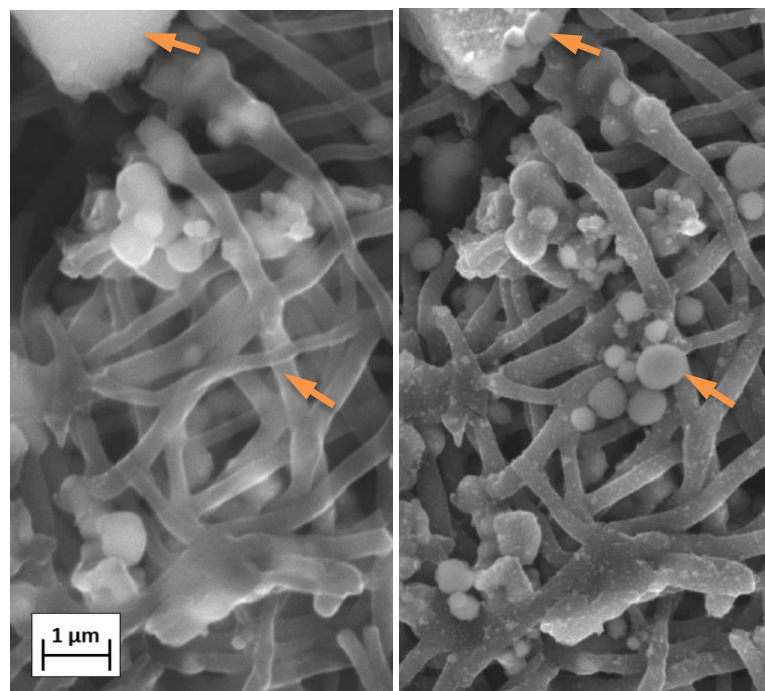


Abbildung 71. Die 40%-LFP-Elektrode vor dem Zyklieren (links) und nach 100 Zyklen mit verschiedenen C-Raten (rechts).

Trotzdem ist deutlich zu sehen, dass die Oberflächen der Elektrode vor dem elektrochemischen Test (links) glatter sind, als die gleichen Oberflächen nachher (rechts). Im rechten Bild sind auf den Oberflächen der Fasern helle Punkte zu erkennen. Ebenso sind im rechten Bild kugelförmige Ablagerungen zu erkennen, die sich an manchen Oberflächen und zwischen den Fasern abgesetzt haben. Einige entsprechende Stellen wurden mit Pfeilen markiert. Es handelt sich in diesem Fall um Reste des Leitsalzes LiPF_6 und

des Lösungsmittels EC, die beide bei Raumtemperatur in festem Zustand auftreten und sich nicht vollständig auswaschen lassen [Xu, 2004] (siehe Tabelle 22).

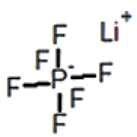
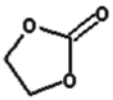
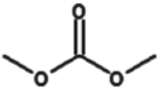
Struktur	Name	Eigenschaften	
	Lithium Hexafluorophosphat LiPF_6	Leitfähigkeit 10,7 [mS/cm] (in 1M EC:DMC)	Einziges kommerziell verwendetes Leitsalz, bei Elektrolytzersetzung formt es nicht leitfähige isolierende feuchtigkeitssensitive LiF Kristallite in der SEI
	Ethylencarbonat EC	Viskosität $\eta = 1,9$ (40°C)	Feststoff bei Raumtemperatur, schlechte Benetzung, hohe Viskosität, hohe dielektrische Konstante
	Dimethyl carbonat DMC	Viskosität $\eta = 0,59$ (20°C)	Gute Benetzung, niedrige Viskosität, niedrige dielektrische Konstante

Tabelle 22. Eigenschaften von Bestandteilen eines üblich (kommerziell) verwendeten Elektrolyten [Park, 2010], [Xu, 2004].

Die Bilder wurden mit einem SE (secondary electron) – Detektor aufgenommen. Er wird vor allem angewendet, um die Topographie der Probe abzubilden. In REM-Bildern, die mit dem SE-Detektor aufgenommen wurden, erscheinen Elemente und Verbindungen, die schlecht elektrisch leitfähig sind, hell. Es kann dabei nicht unterschieden werden, ob die hellen Punkte und kugelförmigen Gebilde aus einem gleichen Material oder aus unterschiedlichen Verbindungen, z.B. LFP und Elektrolytresten, bestehen.

Eine Unterscheidung mit Hilfe von EDX ist für ausreichend große Partikel möglich. Allerdings erweist sie sich auch dann als schwierig, weil sich die Bereiche überlagern und von der gleichen Stelle Signale von Fluor und Phosphor als Bestandteile des Elektrolyten und Signale von Eisen, Phosphor und Sauerstoff als Bestandteile des LFP kommen. Deshalb wurde ein ESB Detektor verwendet, um einige Stellen der Probe mit REM abzubilden. Der ESB Detektor (ESB steht für energy selective backscattered) ermöglicht, einen Materialkontrast in Nanometerskala zu erhalten. Dabei kann zwischen Materialien

mit unterschiedlicher Masse unterschieden werden (sog. Ordnungszahl oder Z-Kontrast) und dank der Selektion der Energie, entsprechend dem gewählten Element, kann die Verteilung dieses Elements besonders gut sichtbar gemacht werden [Cid, 2016].

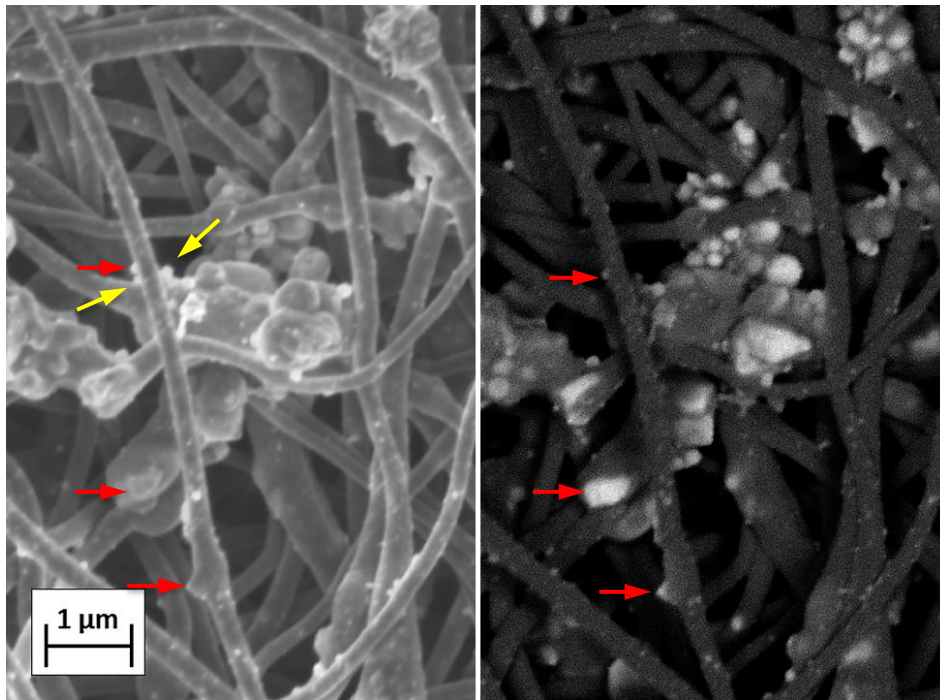


Abbildung 72. Probe nach 100 Zyklen. Links das SE-Bild, rechts das ESB-Bild. Gelbe Pfeile markieren Elektrolytreste, rote Pfeile das LFP.

Die Abbildung 72 zeigt zwei Bilder der Probe nach 100 Zyklen: links das SE-Bild, rechts das ESB-Bild. Im linken Bild können einige helle Punkte erkannt werden. Sie lassen sich aber nicht eindeutig dem LFP, welches durch Zyklieren freigesetzt worden ist, oder den Elektrolytresten oder einer durch Zyklieren gebildeten CEI zuordnen. Im rechten Bild, aufgenommen mit dem ESB-Detektor, erscheinen am hellsten Elemente und Verbindungen, die am schwersten sind. Das schwerste Element in der Elektrode ist Eisen, das in den LFP-Partikeln gebunden ist. Somit lassen sich LFP-Partikel erkennen, die im SE-Bild mit gut leitfähigem Kohlenstoff bedeckt und nicht sichtbar waren. Im ESB-Bild sind die LFP-Partikel und ihre Verteilung in der Probe und in Agglomeraten gut sichtbar. Einige der hellen Punkte scheinen den Elektrolytresten zu entsprechen, weil sie nur auf dem SE-Bild sichtbar sind. Sie wurden mit Pfeilen markiert (gelb für Elektrolytreste, rot für LFP).

Das Bild 73 zeigt ein Agglomerat und einige Fasern bei 200.000-facher Vergrößerung. Die Oberflächen sind mit hellen Punkten bedeckt, die sich jedoch nicht als LFP-Partikel identifizieren lassen. Sie sind sternförmig oder haben eine verzweigte Form und scheinen eine dünne Ablagerung an der Oberfläche zu bilden. Einige der hellen „Inseln“ wurden mit Pfeilen markiert. Diese Inseln überlappen sich oft mit den LFP-Partikeln,

was bei einer CEI-Bildung charakteristisch ist. Sie wird während der Formierung in direkter Nähe der Partikel des aktiven Materials gebildet [Chattopadhyay, 2012]. In folgenden Aufnahmen von Elektroden nach weiteren elektrochemischen Tests konnte gezeigt werden, dass diese Inseln sich vergrößern, bis sie am Ende zusammenwachsen und eine Schicht auf der ganzen Elektrode bilden.

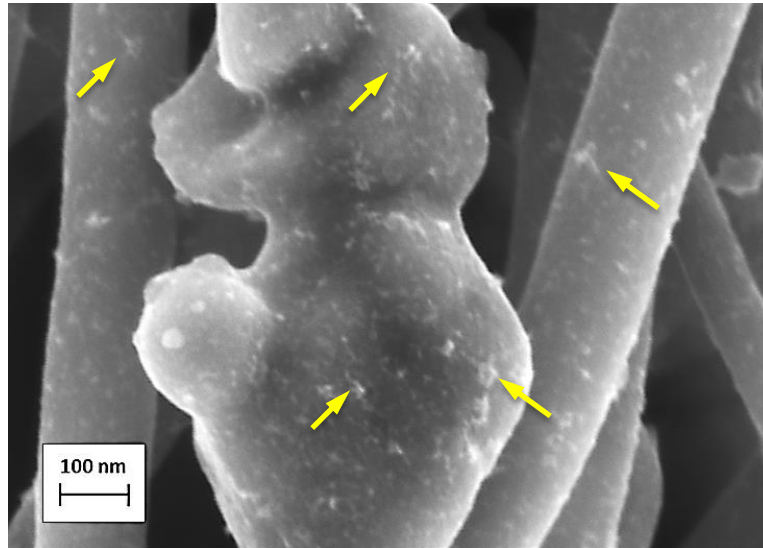


Abbildung 73. Die Oberfläche eines Agglomerates nach 100 Zyklen. Die gelben Pfeile markieren helle „Inseln“, die LFP oder Elektrolytreste sein können.

Das Diagramm 21 zeigt den Kapazitätsverlauf beim weiteren elektrochemischen Zyklieren mit gleichen Einstellungen: C-Rate C/20 bei Anfangszyklen, dann Zyklieren bei C/2 und 1C und wieder Zyklieren bei C/20.

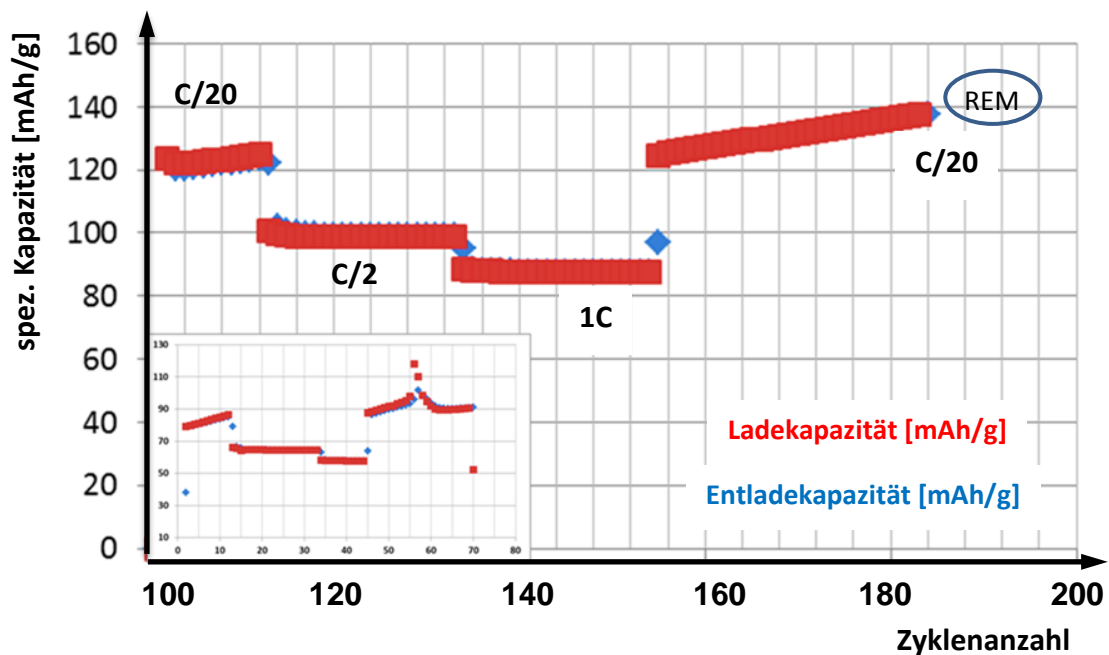


Diagramm 21. Weiteres Zyklieren der Elektrode von 100 Zyklen auf 180 Zyklen.

Bei den elektrochemischen Lade-/Entlade Zyklen, die nach dem 100-sten Zyklus durchgeführt wurden, steigt die Kapazität nicht mehr so rapide mit der Zykluszahl wie bei dem ersten Zyklentest an. Das Verhalten bei der zweiten Kathode, die parallel mit gleichen Bedingungen gemessen wurde (eingebündelt im Diagramm) zeigt eine Unregelmäßigkeit. Ein Entlade- und ein Ladezyklus sind länger ausgefallen als die vorigen und nachfolgenden Zyklen. Beide Kathoden zeigten jedoch einen ähnlichen Kapazitätsanstieg am Anfang der Messung und einen leichten Kapazitätsabfall bei den Zyklen mit schnellen C-Raten. Anhand des Diagramms 21 lässt sich jedoch trotzdem aussagen, dass sich eine „Sättigung“ bei den Kapazitätswerten andeutet. Die Diagramme dienen aber vor allem der Zuordnung zu den im REM sichtbaren Änderungen der zwei Elektroden mit 40% LFP, d.h. zu den während der elektrochemischen Ladung und Entladung stattfindenden Prozessen. Ihre Aufgabe ist es, Trends in der Zu- oder Abnahme der Kapazität zu zeigen. Der 40%-Anteil der aktiven Phase wurde zum einen mithilfe von Elementaranalyse und EDXS abgeschätzt und weiterhin ging nach jeder REM-Messung ein Teil der spröden Probe beim Ein- und Ausbau der Elektrode verloren. Daher ist jeder Kapazitätswert mit einer großen Unsicherheit behaftet.

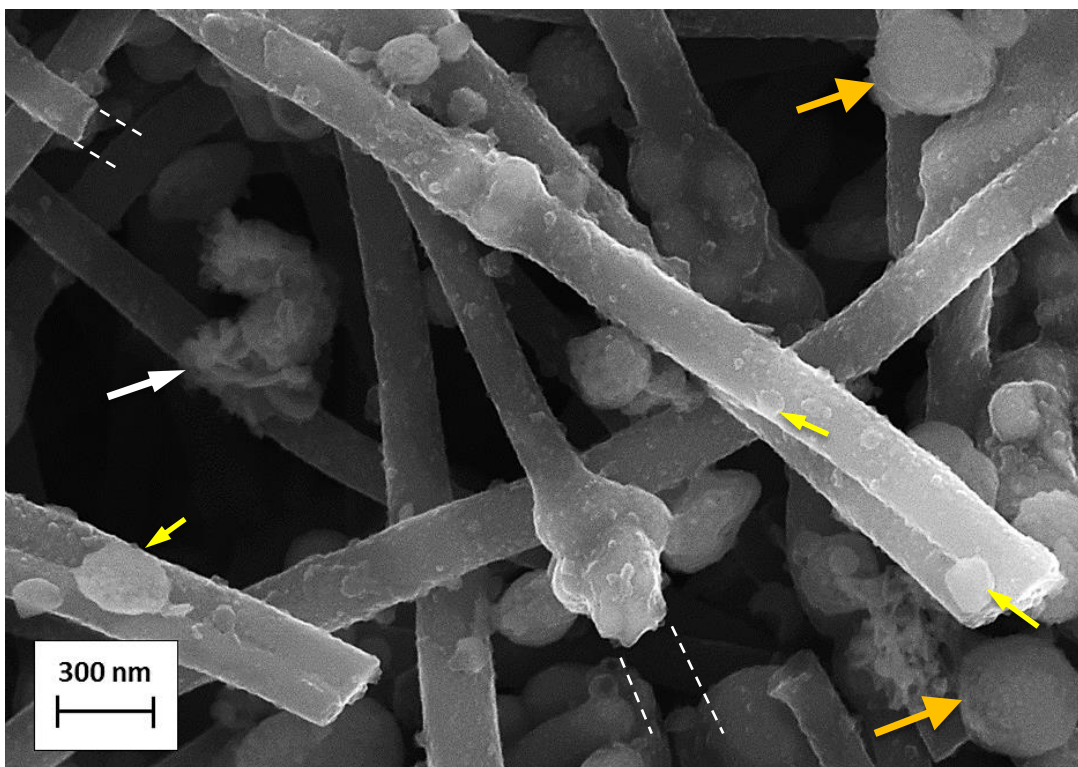


Abbildung 74. Die Oberfläche der 40%-LFP Probe nach 200 Zyklen. Die Pfeile sind im Text erklärt.

Das Bild 74 zeigt die Oberflächen derselben Elektrode (vergl. z.B. Abb. 73) nach 200 Zyklen in 100.000-facher Vergrößerung. Im Vergleich zu den Bildern nach 100 Zyklen ist deutlich zu erkennen, dass die ursprünglichen hellen Punkte und Inseln gewachsen sind. Einige davon wurden mit kleinen gelben Pfeilen markiert. Mit großen gelben Pfeilen wurden kugelförmige Elektrolytreste markiert. Der weiße Pfeil zeigt ein Gebilde an, das wahrscheinlich aus Elektrolytzersetzung entstanden ist. Eine weitere Möglichkeit ist, dass es sich um Fragmente des Separators handelt. Erkennbar ist auch, dass einige der Fasern abgebrochen sind. Ihr ursprünglicher Verlauf wurde mit gestrichelten weißen Linien angedeutet. Eine der Fasern ist deutlich direkt am Ansatz der Karbonfaser an einen Agglomerat gebrochen. An einigen weiteren Stellen der Elektrode wurden ähnliche Brüche quer durch ein Agglomerat oder an der Verbindung zur Karbonfaser beobachtet.

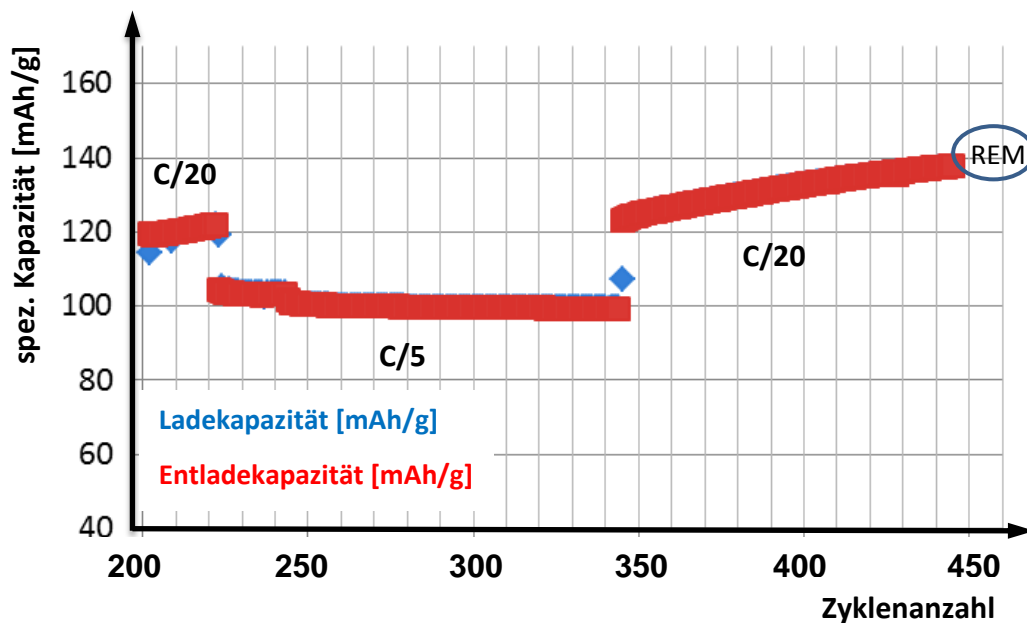


Diagramm 22. Weiteres Zyklieren der Elektrode über 250 Zyklen, das mit den vorigen Zyklen eine Gesamtzahl von ca. 500 Lade-/Entladezyklen ausmacht.

Das Diagramm 22 zeigt den weiteren Kapazitätsverlauf nach 200 Zyklen. Nach ca. 250 Zyklen scheint die Kapazität ein Plateau, also ihr Maximum zu erreichen. Extrapolierend, wird das Kapazitätsmaximum bei ca. 500-600 Zyklen erreicht. Die maximale spezifische Kapazität muss unterhalb der theoretischen Kapazität von 170 mAh/g liegen. Die Kapazitätswerteangabe in diesem Diagramm ist durch Verlieren eines Teils der Probe verfälscht (Masseverlust der Probe zieht in der Berechnung die Kapazitätswerte nach oben).

Außerdem, wie in Abb.75 zu erkennen, sind viele elektronische Leitungspfade abgebrochen, sodass ein signifikanter Anteil von Aktivmaterialpartikel den elektrischen Kontakt mit der Elektrode verloren hat und damit elektrochemisch inaktiv verbleibt.

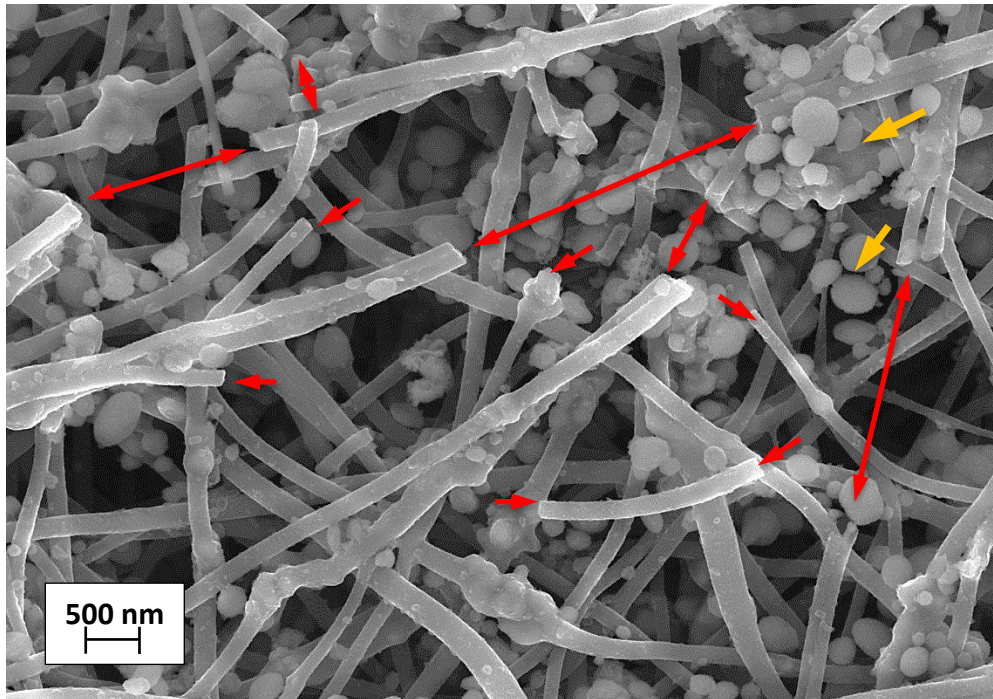


Abbildung 75. Die Oberfläche der 40%-LFP Probe nach 200 Zyklen. Mehrere Fasern sind gebrochen (Abbruchstellen und Weiterverlauf sind mit roten Pfeilen markiert), EC-Reste sitzen in der Elektrodenstruktur fest (gelbe Pfeile).

Das weitere Zyklieren nach 500 Zyklen zeigt deutlich, dass die Kathode bereits in Degradation übergegangen ist. Das Diagramm 23 zeigt eindeutig einen Kapazitätsabfall. Am Ende der Messung bei den letzten 40 Zyklen ist ein großer Unterschied zwischen der Lade- und Entladekapazität bemerkbar, der am größten direkt nach dem Übergang vom schnellen Zyklieren mit C-Rate $C/2$ ist.

Um die sich während des Zyklierens ausbildenden Schichten zu untersuchen, wurde Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) als extrem oberflächensensitive Charakterisierungsmethode angewendet. Die Elektroden wurden vor und nach dem Zyklieren mit XPS gemessen. Die gezeigten in Diagrammen 24 und 25 XPS-Spektren wurden an einer Elektrode mit 70% LFP gemessen, die im gleichen Potentialfenster zyklisiert wurde.

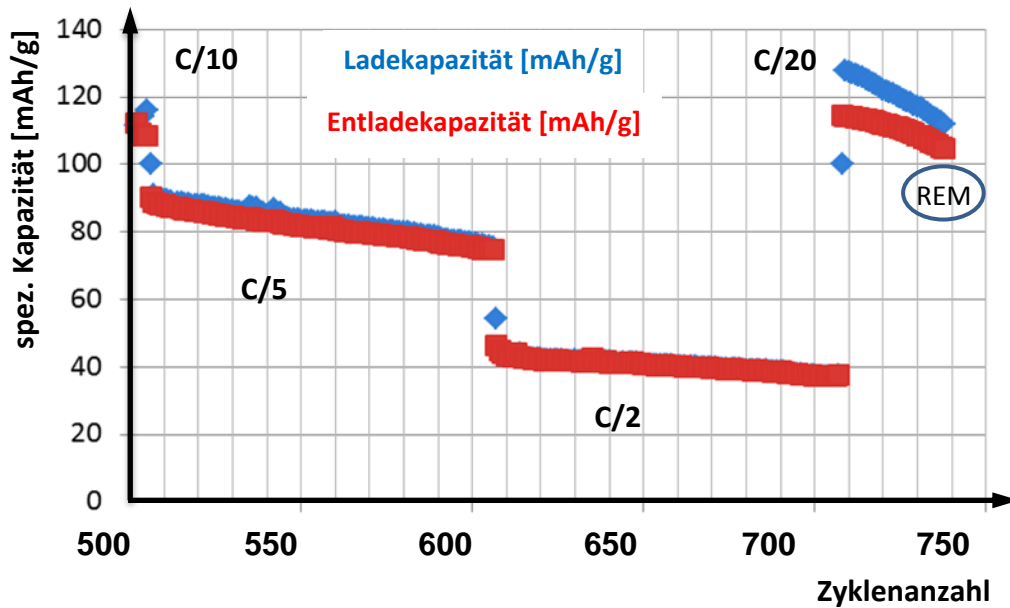


Diagramm 23. Weiteres Zyklieren der Elektrode nach 500 Zyklen bis ca. 700 Zyklen.

Die zyklisierten Proben wurden unterschiedlich lange mit DMC gespült oder absichtlich nicht gespült gemessen. Somit ließ sich die Zusammensetzung der Schicht ermitteln und eine Art Tiefen-Profil der CEI erstellen. Somit ermöglicht XPS die Untersuchung der beobachteten Ablagerungen.

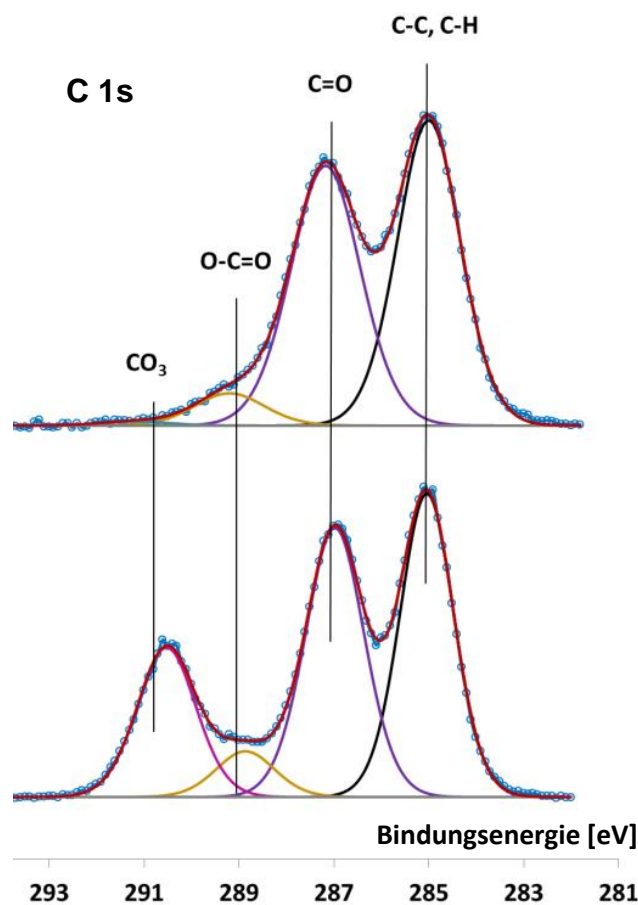


Diagramm 24. Röntgenphotoelektronenspektren für LFP nach Zyklieren (mit CEI): Zusammensetzung der Ablagerungen. Oben gewaschen mit DMC, unten nicht gewaschen.

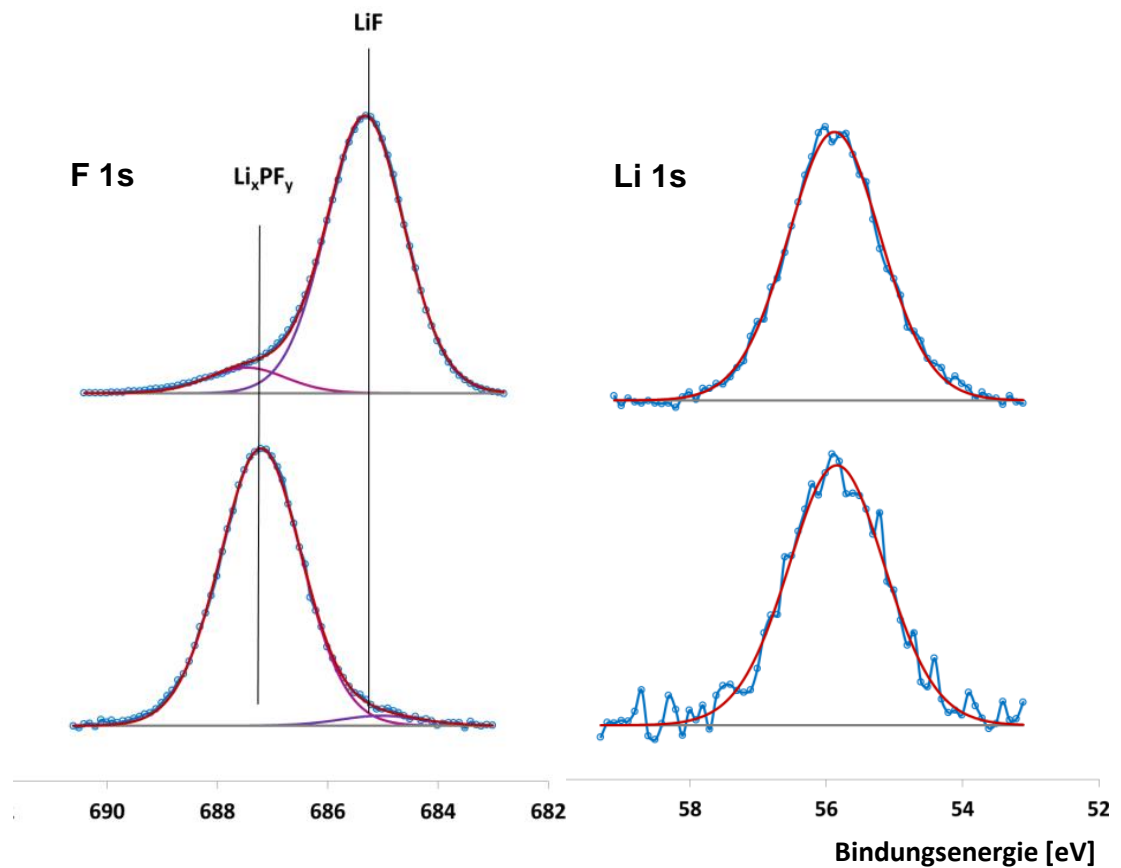


Diagramm 25. Röntgenphotoelektronenspektrum für LFP nach Zyklieren (mit CEI): Zusammensetzung der Ablagerungen. Oben gewaschen mit DMC, unten nicht gewaschen.

Als Ergebnis der Analyse kommt eine Elementen-Zusammensetzung von 50% Li und 50% F (siehe XPS Spektren in Diagrammen 24 und 25). Das ist charakteristisch für eine SEI geformt aus der Zersetzung von LiPF_6 (siehe Tabelle 22).

Die Abbildung 76 zeigt die vollständig mit Elektrolytzersetzungsprodukten bedeckten Oberflächen der elektrogenannten Elektrode mit 70% LFP, auf der die XPS Messung durchgeführt wurde. Die Elektrode wurde weit über 700 Zyklen zyklisiert (fast bis 1000 Zyklen).

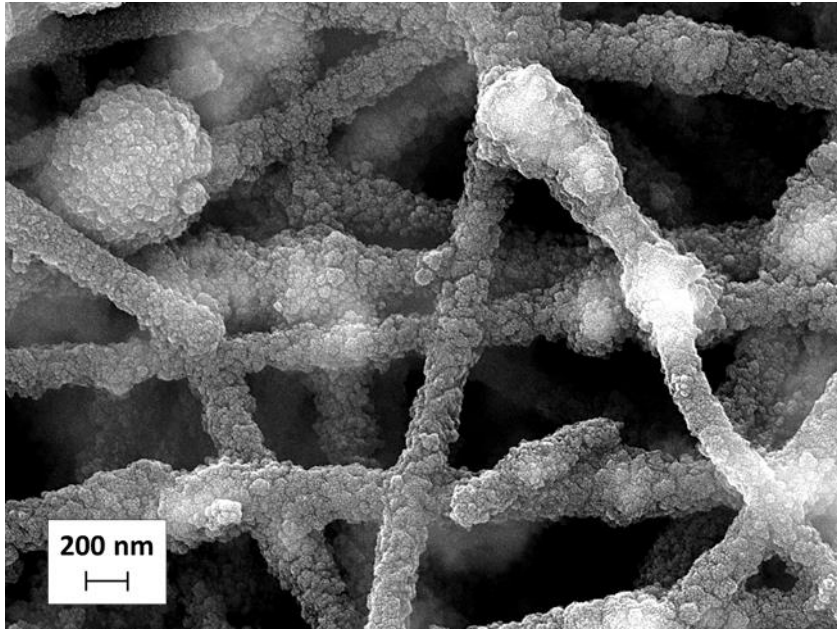


Abbildung 76. Oberfläche der Kathode nach über 700 Zyklen. Die ganze zugängliche Fläche ist mit Elektrolytzersetzungsprodukten bedeckt (Elektrode nicht gewaschen, nur kurz gespült und getrocknet vor der REM-Aufnahme).

Zusammenfassend: Während des Zyklierens kommen eindeutig LFP-Partikel zum Vorschein (Vergleich ESB und SE Bilder). Gleichzeitig findet eine Abscheidung/Formation von CEI in Form von Inseln statt. Sie wirkt sich zunächst positiv auf die Funktion der Elektrode aus. Nach dem Erreichen einer Schichtdicke von ca. 20 nm und nach Bildung einer geschlossenen Schicht hat die CEI einen negativen Einfluss auf die Leistung der Zelle.

Ergänzend zu den oben aufgeführten Messungen mittels REM, XPS und des elektrochemischen Zyklierens wurden TEM-Messungen durchgeführt. Die höhere Auflösung ermöglicht es mehr Details zu erkennen und somit die Mechanismen der Aktivierung und Alterung der Elektroden besser zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Messungen werden im nächsten Abschnitt beschrieben (entspricht dem „Alterungstest 2“ von der Tabelle 21).

TEM-Untersuchung zur Aktivierung und Alterungserscheinungen.

Alterungstest 2. Die Elektroden mit 80% LFP-Anteil wurden elektrogewoben aus einer Suspension von LFP-Pulver in 8% PAN im DMF, behandelt vorher mit Ultraschall über ca. 15 Min. Elektrogewebungsparameter waren $T = 30^{\circ}\text{C}$, 10% H_2O , $U = 14 \text{ kV}$, $L = 15 \text{ mm}$, $v = 0,8 \text{ ml/h}$. Die Proben wurden stabilisiert über 6h bei 240°C und über 6h bei 280°C und anschließend karbonisiert bei 750°C über 2h.

Die folgende Abbildung 77 zeigt ein HAADF STEM Z-Kontrast Bild (high-angle annular dark-field scanning transmission microscopy) einer LFP-Elektrode bestehend aus 80% des aktiven Materials. Abgebildet wurde der Zustand vor dem Zyklieren. Das Bild wurde im Dunkelfeldmodus aufgenommen. Die LFP-Partikel erscheinen dabei hell und die Karbonfasern grau und halbtransparent. Gut sichtbar ist die Partikelverteilung in einer Schicht aus Fasern (links) und innerhalb einer einzelnen Faser (rechts). Die Oberflächen der Karbonfasern erscheinen dabei geschlossen und glatt.

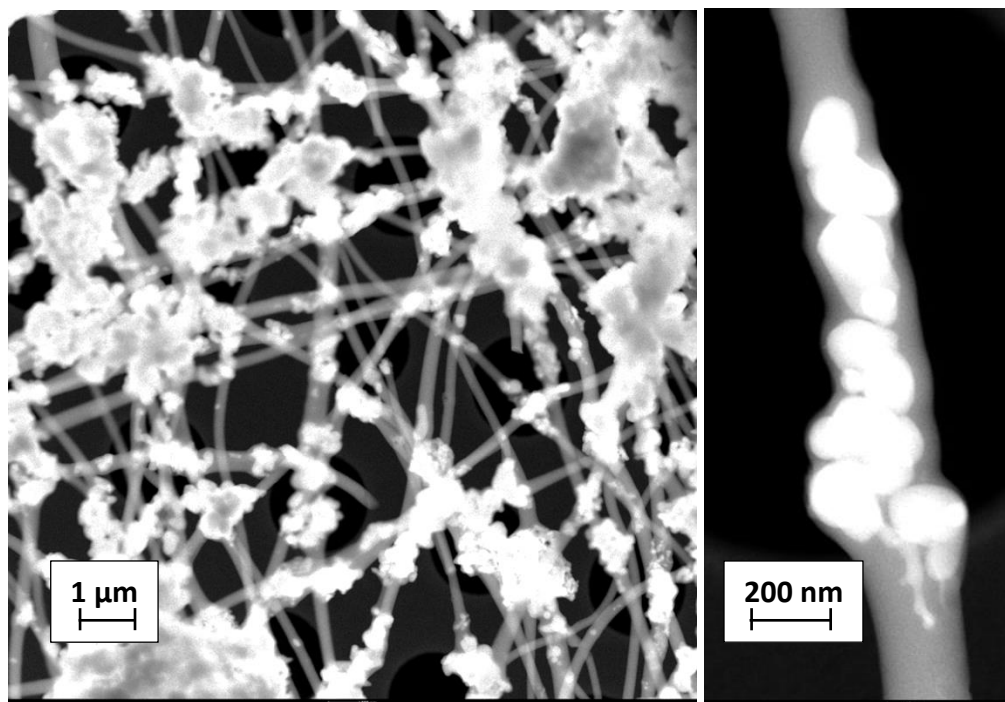


Abbildung 77. HAADF-STEM Z-Kontrast Bild der Elektrode mit 80%LFP, vor Alterung.

Die Abbildung 78 zeigt ein TEM-Bild aufgenommen im Hellfeldmodus. In diesem Modus erscheinen die Partikel dunkel und für kleine Partikel lassen sich die Kristallebenen abbilden (siehe Pfeil). Es lässt sich an ihnen auch ein Diffraktogramm aufnehmen. Auch in diesem Bild ist zu sehen, dass die Karbonfaser und die Karbonschicht, die das Parti-

kelagglomerat umschließt, eine glatte und nichtporöse Oberfläche aufweisen. Die Schichtdicke beträgt an der dicksten Stelle ca. 20 nm und an der dünnsten Stelle ca. 5 nm. Daher ist das aktive Partikel kaum oder gar nicht zugänglich für die Li-Ionen.

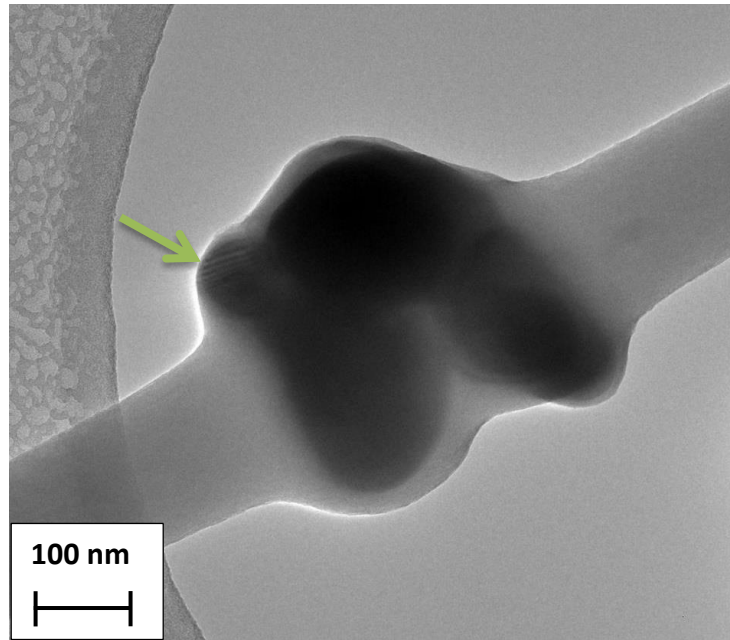


Abbildung 78. LFP-Agglomerat in der Karbonfaser. Die Kohlenstoffschichtdicke beträgt an der dicksten Stelle ca. 20 nm und an der dünnsten Stelle, markiert mit Pfeil, ca. 5 nm.

Im Bild 79 sind LFP-Partikel und die sie umschließende Karbonschicht abgebildet, rechts in höherer Vergrößerung. Erkennbar im Bild ist der kristalline Kontrast im Partikel (sich abwechselnde dunkle und helle parallele Streifen, markiert mit Pfeil) und die Karbonstruktur an der Oberfläche. Ein aufgenommenes Elektronenstrahl-Diffraktionsbild bestätigte die Anwesenheit von LFP.

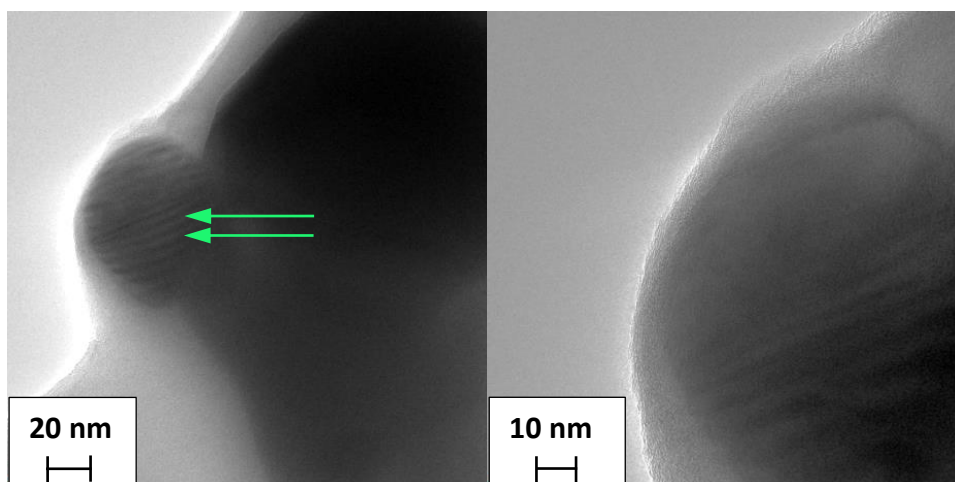


Abbildung 79. TEM-Aufnahme 80%LFP. Vor Alterung.

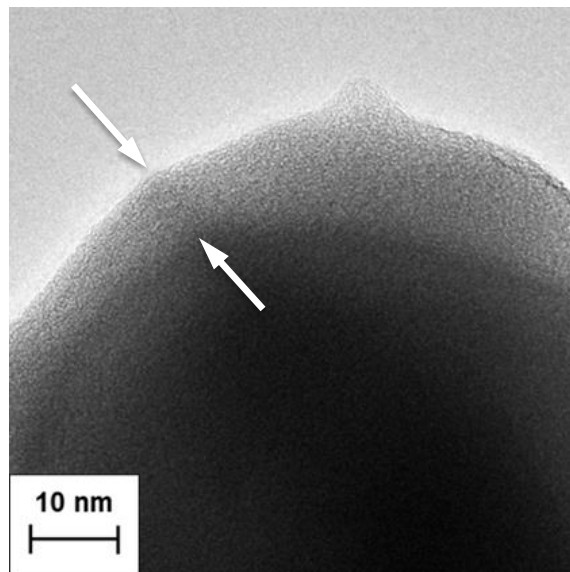


Abbildung 80. Karbonschichtstruktur.

Die Abbildung 80 zeigt eine Vergrößerung der Karbonschicht, in der zunächst keine Porosität feststellbar ist. Die Elektrode wurden anschließend über 300 Zyklen aktiviert. Es ist deutlich im Bild zu erkennen, dass das LFP-Partikel mit einer geschlossenen Kohlenstoffschicht mit einer Dicke von ca. 5 nm umhüllt ist (siehe weiße Pfeile).

Die Abbildung 81 zeigt die aufgeraute Kohlenstoffoberfläche (links) und eine abgeplatzte Karbonschicht auf einem LFP Partikel (rechts, markiert mit Pfeil). Beide TEM-Proben wurden auf gleiche Weise präpariert; ein Einfluss der Probenpräparation ist ausgeschlossen. Beide Elektroden wurden auf 2 unterschiedliche Weisen vorbereitet: in einer Glovebox gemörsert, in Isopropanol oder Ethanol dispergiert und auf das TEM-Netz pipettiert, oder nur dispergiert und auf das Netz pipettiert.

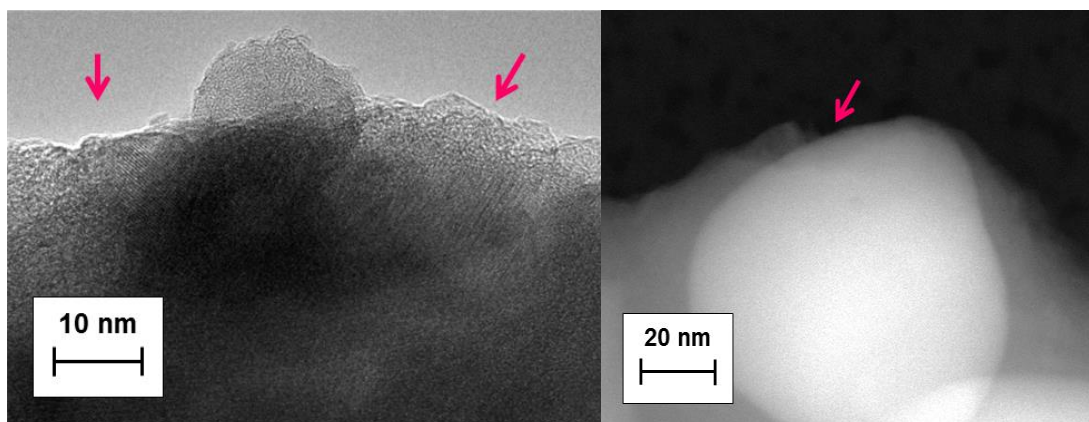


Abbildung 81. aufgeraute Kohlenstoffoberfläche (links) und eine abgeplatzte Karbonschicht auf einem LFP Partikel (rechts, markiert mit Pfeil).

Auch die Abbildung 82 zeigt eine Oberfläche, die nach dem Zyklieren rauer geworden ist. Die gelben Pfeile markieren eine „freigewordene“ Ecke eines LFP Partikels.

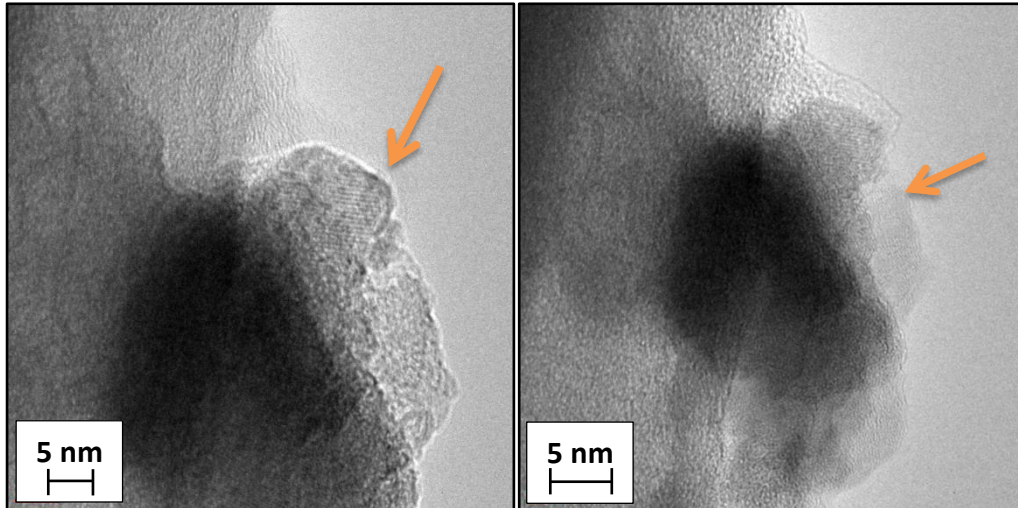


Abbildung 82. Raue Kohlenstoffoberfläche nach dem Zyklieren und die CEI. Gleiche Stelle bei unterschiedlicher Fokussierung und Vergrößerung (markiert mit Pfeil).

Das Bild 83 zeigt ein Fragment der Elektrode, aus dem LFP-Partikel ausgebrochen sind. Die Partikel sind erst durch den Einfluss von Ultraschall ausgebrochen. Dies ist aber durch eine geschwächte Bindung der Partikel an die Kohlenstoffmatrix verursacht.

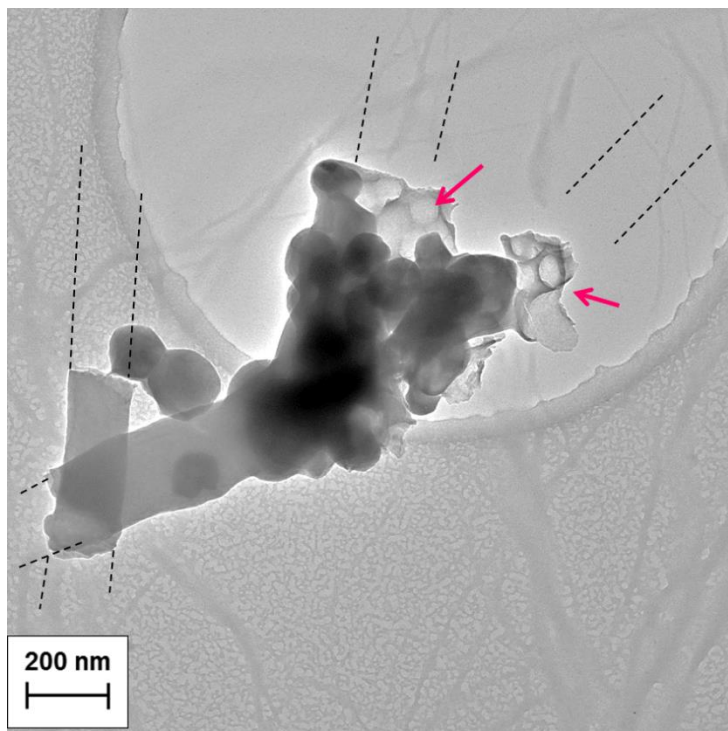


Abbildung 83. Fragment einer Karbonfaser mit herausgefallenen LFP-Partikeln, die leere Stellen sind mit Pfeilen markiert.

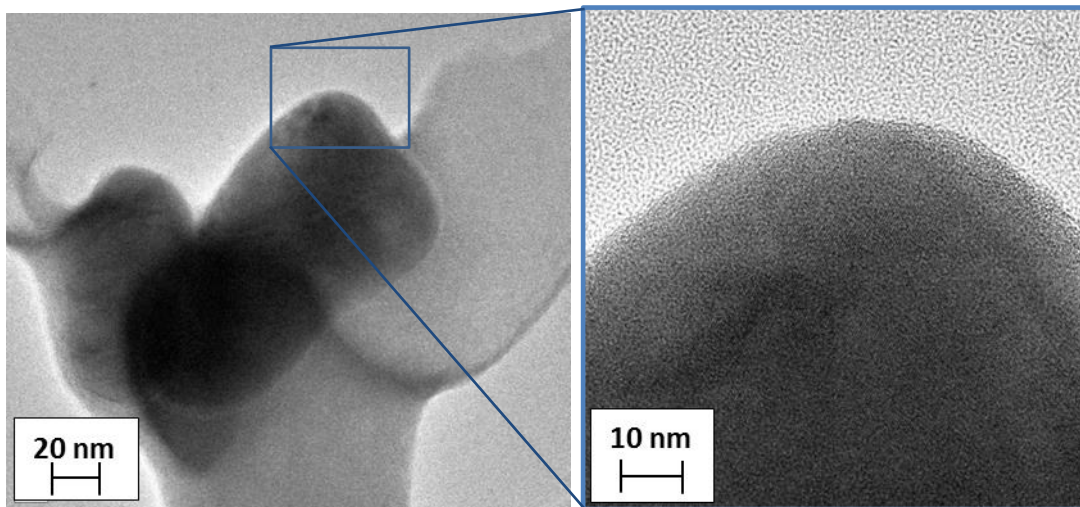


Abbildung 84. Ein „freies“ LFP-Partikel in aufgebrochener Schale (links), befreite Oberfläche der LFP-Partikel (rechts, Bild in voller Größe im Anhang zu finden).

Eine TEM-Aufnahme bei höherer Vergrößerung zeigt Details einer Abbruchstelle einer Faser und ein LFP-Partikel, dessen Oberfläche eindeutig nun frei zugänglich für Li-Ionen ist.

Das Bild 85 zeigt wiederum eine Aufnahme einer Karbonfaser, bei der zwei Stellen sichtbar sind, an denen entweder LFP Partikel gebunden waren oder Überschneidungen mit anderen Karbonfasern ihre Spuren hinterlassen haben.

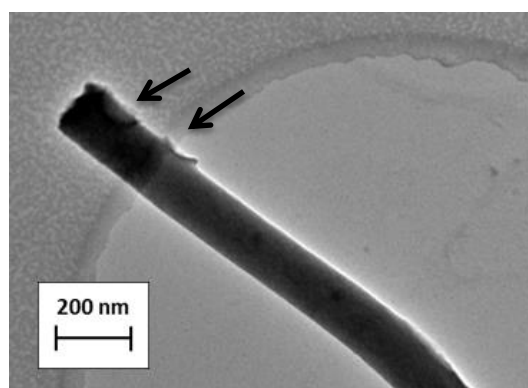


Abbildung 85. Eine Karbonfaser mit Spuren von Kontaktstellen mit anderen Fasern oder eine Anbindungsstelle nach einem rausgefallenen Partikel des Aktivmaterials.

Bild 86 zeigt zwei TEM Aufnahmen einer gleichen Karbonfaser, bei zwei Fokusebenen. Der Elektronenstrahl wurde unterschiedlich fokussiert, um die ein LFP-Partikel (schwarz) umgebende SEI abzubilden. Die SEI bzw. CEI ist teilweise gelöst mit den Lösungsmitteln, die für Probenpräparation benutzt wurde. Die Bestandteile der CEI wurden mit XPS als LiF identifiziert [Xu, 2004], [Nazri, 2008], [Park, 2010], [Chattopadhyay, 2012]. Die CEI hat sich also direkt auf dem LFP Partikel gebildet und in seiner unmittelbarer Nähe.

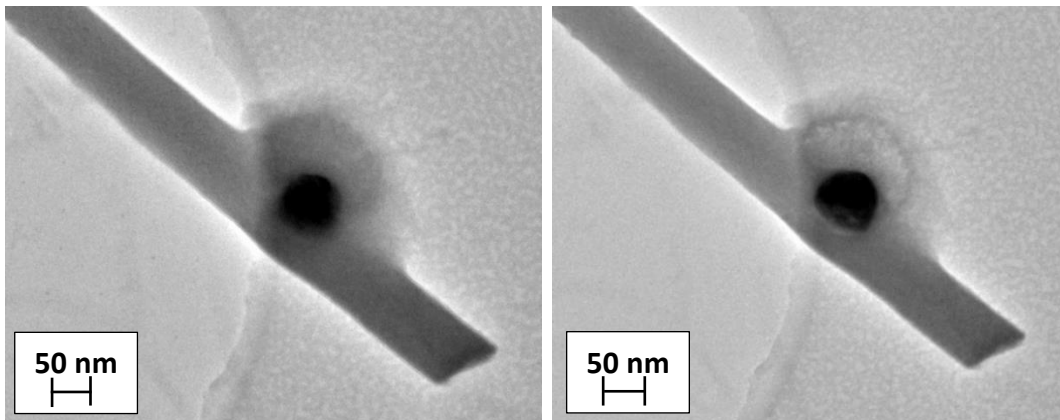


Abbildung 86. LFP Partikel mit einer CEI Schicht drauf. Links und rechts gleiche Stelle bei unterschiedlicher Fokussierung.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die TEM-Messungen der zyklisierten und nicht zyklisierten Elektroden die Hypothesen zu bestätigen scheinen, die bereits im vorigen Paragraph genannt wurden. Durch das Zyklisieren in der Zelle wird die Bindung der aktiven Partikel an die Trägerfasern geschwächt. Gleichzeitig scheint die Kohlenstoffoberfläche zu korrodieren, sie wird rauer. Dies kann auch im Zusammenhang mit der Elektrolytzersetzung während des Zyklisieren stehen. Diese Prozesse werden von der Abscheidung der CEI überdeckt, die sich vorzugsweise in direkter Nähe der Aktivmaterialpartikel ausbildet. Alleine mittels abbildenden Messmethoden lassen sich die gleichzeitig stattfindenden Prozesse von Aktivierung und Alterung durch SEI Schichtdickenzuwachs nicht auseinander halten.

5. Zusammenfassung

Mittels Elektrospinning als Herstellungsmethode lassen sich 3D-strukturierte Schichten erhalten, die in verschiedensten Anwendungsbereichen eingesetzt werden. Die Anwendung in der Kathodenherstellung für Lithium-Ionen-Batterien ist eine der vielversprechenden Möglichkeiten im Bereich der elektrochemischen Energiespeicherung.

Die elektrogewonnenen Elektroden charakterisieren sich durch eine offene Porosität, die sich im Herstellungsprozess in weiten Grenzen steuern lässt. Die mechanische Stabilität ist nicht vergleichbar mit der von konventionellen Elektroden, die aus beschichteten metallischen Folien bestehen. Im Vergleich aber zu gepressten Pellet-Elektroden (verdichtete Pulver mit einem Polymer-Binder, ohne einen metallischen Stromsammler) ist die mechanische Stabilität hervorragend, besonders unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die elektrogewonnenen Elektroden keinen Polymer-Binder beinhalten.

Die offene Porosität ermöglicht die Anwendung von sehr dicken Elektroden, deren Schichtdicken um ein Vielfaches höher ist als die von konventionellen Elektroden. Die Energiedichte ist somit vergleichbar mit den üblichen Energiedichten der konventionellen Elektroden, auch wenn die maximale Aktivmaterialbeladung etwas geringer ist (bis zu 85%-90%, während konventionell bis zu 98% möglich sind). Außerdem sind die elektrogewonnenen Elektroden „selbststehend“ und brauchen keinen Stromableiter als mechanische Stütze.

Dabei scheint das Elektrospinnen von Suspensionen, bestehend aus aktiven Materialien in Form von Pulver mit Korngrößen im Nano- bis Mikrometerbereich und einem Trägerpolymer die einfachste und effektivste und somit kostengünstigste Methode zu sein, die elektrochemisch aktive Phase in die entstehende Elektrodenstruktur zu integrieren. Es konnte dabei auch gezeigt werden, wie sich die Morphologie und/oder z.B. magnetische Eigenschaften des verwendeten Pulvers auf die entstehende elektrogewonnene Struktur auswirken.

Allerdings haben so hergestellte Elektroden auch ihre Schwächen. Sie benötigen eine Aktivierung bzw. eine zusätzliche chemische Behandlung, um ihre volle Kapazität erreichen zu können. Dank der durchgeführten Experimente konnte gezeigt werden, dass die Aktivierung durch Rissbildung während des Zyklierens und somit durch bessere Zugänglichkeit der Ionen zum aktiven Material an den Oberflächen der Faser zustande kommt. Zusätzlich scheint sich die Ausbildung einer CEI anfangs positiv auf die Aktivierung auszuwirken, bis die CEI-Schicht eine zu große Dicke erreicht und nicht mehr

leicht für Li-Ionen passierbar ist. Die Ausbildung der SEI- bzw. CEI-Schichten scheint sich im Falle der elektrogenesponnenen Elektroden anders als im Falle der konventionellen abzulaufen. Die große spezifische Oberfläche der 3-D strukturierten Elektroden wird nach und nach mit Inseln der SEI-Schicht bedeckt.

Tabelle 23 stellt in einer kurzen Übersicht die Potentiale und die Grenzen der Elektrospinning-Methode dar.

Potentiale:	Grenzen:
<ul style="list-style-type: none"> – Sehr dicke Elektroden möglich – Porosität offen und in weiten Grenzen steuerbar – Stromsammler verzichtbar – Partikel fixiert in einer Kohlenstofffasermatrix – Relaxation der Spannungen beim Zyklisieren, daraus folgend gute Zyklenstabilität 	<ul style="list-style-type: none"> – Polymer muss karbonisiert werden, daher nur chemisch und thermisch sehr stabile Kathodenmaterialien möglich – leitfähige Polymere in der Praxis nicht direkt anwendbar, da schlecht elektrospinnbar oder problematisch, weil schwer löslich – Leitfähigkeit der Elektrode von der Karbonisierung und der Art der Verbindung der Fasern untereinander abhängig. – Spröde – Beladung mit Aktivmaterial bis zu max. 85%.

Tabelle 23. Potentiale und Grenzen der Elektrospinning-Methode

6. Ausblick

In diesem Kapitel werden die Herstellungskosten von elektrogewebenen Elektroden abgeschätzt und mit denen konventioneller Elektroden verglichen. Dabei werden nicht nur ökonomische, sondern auch ökologische Aspekte berücksichtigt.

Die Abbildung 87 stellt schematisch die beiden Herstellungswege dar. Betrachtet wurde das Herstellen von sog. Pouch-Zellen, in denen die Elektroden nicht gewickelt, sondern als flache Schichten gestapelt werden. In diesem Fall ist die Sprödigkeit der elektrogewebenen Elektroden kein großer Nachteil mehr. Weiterhin lässt sich die sehr große Dicke der Elektrodenschichten vorteilhaft ausnutzen.

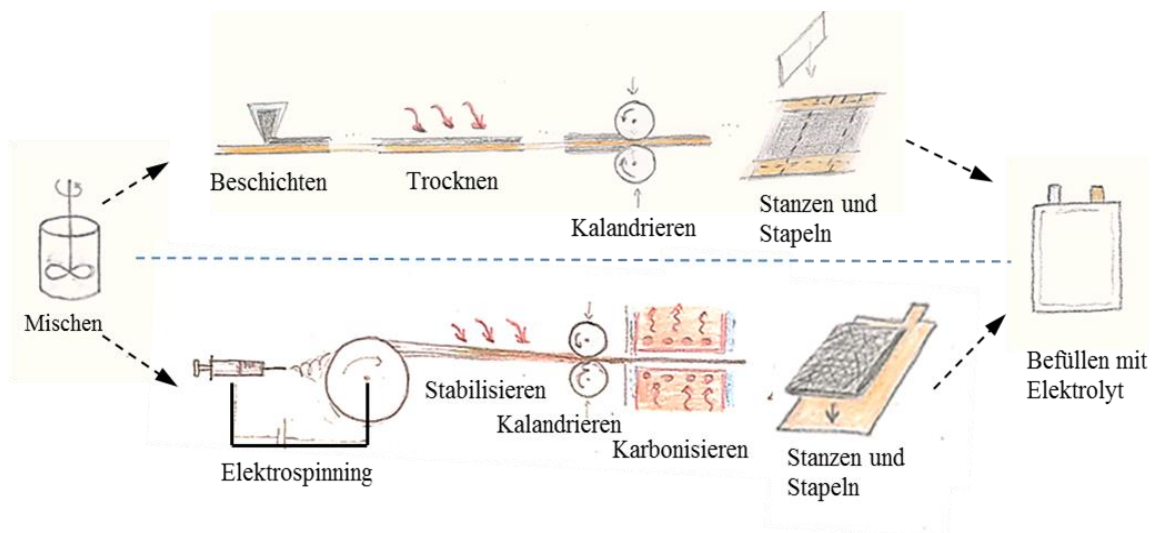


Abbildung 87. Schema der Batterieherstellung, basierend auf [Tagawa, 2010].

Der größte Nachteil für den Elektrospinning-Ansatz sind die 2 Temperaturbehandlungsschritte, die für das Karbonisieren des Polymers PAN notwendig sind. Sie nehmen viel Energie und Zeit in Anspruch, lassen sich auch schlecht verkürzen. Andererseits wird die Carbonfaser-Produktion aus PAN bereits im groß-industriellen Maßstab beherrscht, ist daher kostenoptimiert, und wird verbreitet angewendet. Bekanntlich finden Carbonfaser auch immer verbreiteter ihre Anwendung in der Automobilindustrie, z.B. als leichte Karosserieteile für Renn- und Elektroautos. Es wäre denkbar, dass sich diese Herstellungstechnologie mit der Batterieherstellung mittels Elektrospinning gut kombinieren ließe.

Die Anwendung elektronenleitfähiger Polymere wäre eine Alternative zum Karbonisieren von PAN. Allerdings tauchen auch in diesem Fall Probleme auf, wie z.B. das Altern des Polymers unter Verlust der Leitfähigkeit.

Im folgenden Bild 88 wird die Vision einer vereinfachten und idealisierten Produktionslinie für elektrogesponnene Batterien vorgestellt. Links ist eine industrielle Elektrospinnung-Apparatur zu sehen, die in der Lage ist, gleichzeitig das Kathodenmaterial, Separator und anodenmaterialhaltiges-Gewebe zu elektrospinnen (angedeutet mit Buchstaben „K“, „S“, „A“ und unterschiedlichen Farben). Die Gewebematten werden vorerst gewickelt und gelangen dann zu einem Kalandrierer, der die Schichten miteinander verbindet. Die Schichten werden dann anschließend in 2 aufeinander folgenden Temperaturschritten karbonisiert. Die notwendige Technik und technisches Equipment sind auf dem Markt zugänglich und bereits erhältlich.

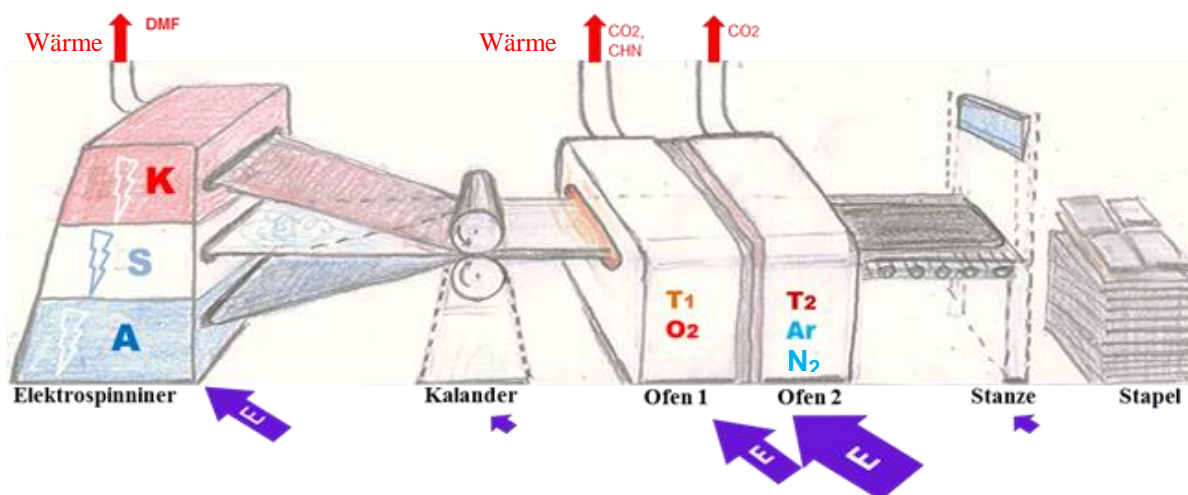


Abbildung 88. Schema einer möglichen Produktionslinie für elektrogesponnene Batterien.

Im Schema sind mit blauen und roten Pfeilen der Energieverbrauch und die Wärmeverluste sowie Neben- und Abfallprodukte (DMF-Lösemittel-Dämpfe, Kohlendioxid bzw. Kohlenmonoxid, Blausäure) angedeutet. Wie in Bild angedeutet, fällt der größte Energieverbrauch bei den thermischen Schritten an. Dabei werden die notwendige hohe Temperatur und das Anwenden eines Inertgases berücksichtigt. Zur Ökobilanz gehört die Berücksichtigung der Kosten für die Neutralisation der Abgase, das Auffangen und Wiederverwenden der Lösemitteldämpfe und das Verwerten der Wärme. Das Auffangen von giftigen Dämpfen wird sowohl bei der üblichen Carbonfaserherstellung mit

DMF wie bei der Herstellung von konventionellen Batterien mit NMP als Lösemittel erfolgreich angewendet.

Ein anderer Aspekt, der bisher kaum berücksichtigt wurde, ist der Aspekt der Toxizität und potentiellen Umweltschädlichkeit von Nanomaterialien. Mehrere Studien [Knaapen, 2004], [Schins, 2002], [Schrand, 2008] haben bisher die Toxizität von verschiedenen nanoskaligen Materialien nachgewiesen. Die verwendeten elektrogesponnenen Fasern befinden sich zum Teil bereits in dem als kritisch angesehenen Faserdurchmesser unterhalb von 100 nm, der z.B. Asbest kanzerogen macht. Das steigert potentiell die Kosten der Produktion, da bei der Herstellung höhere Sicherheitsmaßnahmen herrschen müssten. Es müssen auch Methoden für das Recycling von nanomaterialhaltigen Batterien ausgearbeitet werden, was ein wichtiger Aspekt einer Ökobilanz und eine Aufgabe des Life Cycle Assessment (LCA) darstellt.

Ein bisher nicht berücksichtigter Vorteil vom Elektrosponning-Verfahren zur Herstellung von Batterien und Elektroden ist die Möglichkeit der flexiblen Formgebung, denn die Fasern schmiegen sich beim Elektrosponning an jede Oberfläche an (Bild 89). Die flexible Formgebung könnte das optimale Integrieren von Batterien in eine Konstruktion ermöglichen. Möglicherweise könnten dann Karosserieteile gleichzeitig als Batterien dienen (z.B. unter der Voraussetzung der Verwendung eines Feststoffelektrolytes). Dies wäre eine visionäre, aber vielleicht bald zukunftsfähige Idee!



Abbildung 89. Polymerhaut, Kenneth Chang, “Extreme Textiles”, Come of Age, The New York Times, April 12, 2005

<http://www.epc.com/portfolio/epc-products-technologies/polymere-epc-pan.html>

7. Literatur

Die Literaturquellen wurden alphabetisch und nach dem Jahr angeordnet.

- Agarwal, 2010 S. Agarwal, J.H. Wendorff, A. Geiner, Chemistry on Electrospun Polymeric Nanofibers: Merely Routine Chemistry or a Real Challenge?, *Macromol. Rapid Commun.* Vol. 32, 1317–1331, 2010
- Aravindan, 2010 V. Aravindan, K. Karthikeyan, S. Ravi, S. Amaresh, W. S. Kimc, Y. S. Lee, Adipic acid assisted sol–gel synthesis of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ nanoparticles with improved lithium storage properties, *J. Mater. Chem.*, Vol. 20, 7340–7343, 2010
- Aricò, 2005 A.S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, W. Schalkwijk, Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices, Review article, *Nature materials*, Vol. 4, May 2005
- Armand, 2008 M. Armand, J.-M. Tarascon, Building better batteries, Vol. 451, February 2008
- Arnold, 1989 H. Arnold, H. Bartl, H. Fuess, J. Ihringer, K. Kosten, New powder diffractometer at HASYLAB/DESY, *Rev. Sci. Instrum.* Vol. 60, 2380–2381, 1989
- Arthur, 2011 Three-dimensional electrodes and battery architectures, T.S. Arthur, D.J. Bates, N. Cirigliano, D.C. Johnson, P. Malati, J.M. Mosby, E. Perre, M.T. Rawls, A.L. Prieto, B. Dunn, *MRS Bulletin*, Vol. 36, July 2011
- Broussely, 2005 M. Broussely, P. Biensan, F. Bonhomme, P. Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev, R.J. Staniewicz, Main aging mechanisms in Li ion batteries, *Journal of Power Sources*, Vol. 146, 90–96, 2005
- Bruno, 2015 S.R. Bruno, C. K. Blakely, J. B. Clapham, J. D. Davis, W. Bi, E. Ercan Alp, V.V. Poltavets, Synthesis and electrochemical properties of novel LiFeTiO_4 and $\text{Li}_2\text{FeTiO}_4$ polymorphs with the CaFe_2O_4 -type structures, *Journal of Power Sources*, Vol. 273, 396–403, 2015
- Casper, 2004 C.L. Casper, J.S. Stephens, N.G. Tassi, D.B. Chase, J.F. Rabolt, Controlling Surface Morphology of Electrospun Polystyrene Fibers: Effect of Humidity and Molecular Weight in the Electrospinning Process, *Macromolecules.*, Vol. 37, 573–578, 2004
- Chattopadhyay, 2012 Sudeshna Chattopadhyay, Albert L. Lipson, Hunter J. Karmel, Jonathan D. Emery, Timothy T. Fister, Paul A. Fenter, Mark C. Hersam, Michael J. Bedzyk, In Situ x-ray Study of the Solid Electrolyte Interphase (SEI) Formation on Graphene as a Model Li-ion Battery Anode, *Chem. Mater.*, Vol. 24, 3038–3043, 2012

- Cavaliere, 2011 S. Cavaliere, S. Subianto, I. Savych, D.J. Jones, J. Rozière, Electrospinning: designed architectures for energy conversion and storage devices, *Energy & Environmental Science.*, Vol. 4, 4761, 2011
- Cid, 2016 A.G. Cid, R. Rosenkranz, E. Zschech, Optimization of the SEM working conditions: EsB detector at low voltage, *Advanced engineering materials* Vol. 18, No.2, 185-193, 2016
- Chang, 2009 W. N. Chang, *Nanofibers: fabrication, performance and applications*, Nova Science Publishers, New York, ISBN: 978161668288-0, 2009
- Chen, 2002 J.C. Chen, I.R. Harrison, Modification of polyacrylonitrile (PAN) carbon fiber precursor via post-spinning plasticization and stretching in dimethyl formamide (DMF), *Carbon*, Vol. 40, 25 – 45, 2002
- Chen, R., 2013 R. Chen, R. Heinzmann, S. Mangold, V.S.K. Chakravadhanula, H. Hahn, S. Indris, Structural Evolution of $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{SiO}_4$ ($y = 0, 0.2, 0.5, 1$) Cathode Materials for Li-Ion Batteries upon Electrochemical Cycling, *J. Phys. Chem. C*, 117, 884-893, 2013
- Chen, R., Indris, 2013 R. Chen, S. Indris, European patent: EP 13401030.5, 2013
- Chen, R., 2014 R. Chen, M. Knapp, H. Hahn, Helmut Ehrenberg, S. Indris, Beyond One Li^+ Storage in Spinel-Type LiMTiO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$) and Understanding of Structural Mechanisms, Meeting Abstracts, 28-28, 2014
- Chen, R., 2015 R. Chen, M. Knapp, M. Yavuz, S. Ren, R. Witte, Ralf Heinzmann, Horst Hahn, Helmut Ehrenberg, Sylvio Indris, Nanoscale spinel LiFeTiO_4 for intercalation pseudocapacitive Li^+ storage, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 17, 1482-1488, 2015
- Chen, W.-M., 2011 W.-M. Chen, Y.-H. Huang, L.-X. Yuan, Self-assembly LiFePO_4 /polyaniline composite cathode materials with inorganic acids as dopants for lithium-ion batteries, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 660, 108–113, 2011
- Chiang J.-C., 1986 J.-C. Chiang, A.G. MacDiarmid, Polyaniline: Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime, *Synth. Metals*, Vol.13, 193, 1986
- Choi, 2003 S.W. Choi, S.M. Jo, W.S. Lee, Y.R. Kim, An Electrospun Poly(vinylidene fluoride) Nanofibrous Membrane and Its Battery Applications, *Advanced Materials.*, Vol. 15, 2027–2032, 2003
- Choi, 2005 H.G. Choi, Y.H. Jung, D.K. Kim, Solvothermal Synthesis of Tungsten Oxide Nanorod/Nanowire/Nanosheet, *Journal of the American Ceramic Society.*, Vol. 88, 1684–1686, 2005
- Cooley, 1902 J.F. Cooley, Apparatus for electrically dispersing fluids, U.S. Patent 692631, 1902
- Cooley, 1903 J.F. Cooley, Electrical method of dispersing fluids, U.S. Patent 745276, 1903

- Dai, 2013 Z. Dai, L. Wang, X. He, F. Ye, C. Huang, J. Li, J. Gao, J. Wang, G. Tian, M. Ouyang, Morphology regulation of nano $\text{LiMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4$ by solvothermal synthesis for lithium ion batteries, *Electrochimica Acta*, Vol. 112, 144–148, 2013
- Dectris https://www.dectris.com/mythen2-r-and-x-329.html#main_head_navigation
- Deepak, 2013 Deepak P. Singh, Fokko M. Mulder, Marnix Wagemaker, Templated spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Li-ion battery electrodes combining high rates with high energy density, *Electrochemistry Communications*, Vol. 35, 124, 2013
- Deitzel, 2001 J.M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, N.C. Beck Tan, The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles, *Polymer*, Vol. 42, 261–272, 2001
- Dimesso, 2012 L. Dimesso, C. Spanheimer, W. Jaegermann, Y. Zhang, and A. L. Yarin, LiFePO_4 – 3D carbon nanofiber composites as cathode materials for Li ions batteries, *J. Appl. Phys.* Vol. 111, 064307, 2012
- Dong, 2011 Z. Dong, S.J. Kennedy, Y. Wu, Electrospinning materials for energy-related applications and devices, *Journal of Power Sources*, Vol. 196, 4886–4904, 2011
- EC-lab V 10.23 Bio-Logic Science Instruments, Claix, France
- Elementaranalyse http://www.fz-juelich.de/zea/zea-3/DE/Leistungen/AnalytischeVerfahren/Quantifizierung/organic_elements.html?nn=790074, abgerufen am 01.05.2015
- Elmarco, 2009 Production Nozzle-Less Electrospinning Nanofiber Technology, In: Proc. of 2009 Fall MRS Symposium, Boston, MA, Nov 30 – Dec 4, 2009
- Fan, 2005 W. Fan, L. Gao, Silica nanobeads-decorated multi-walled carbon nanotubes by vapor-phase method, *Chemistry Letters*, Vol. 34, 954–955, 2005
- Fong, 1999 H. Fong, I. Chun, D.H. Reneker, Beaded nanofibers formed during electrospinning, *Polymer*, Vol. 40, 4585–4592, 1999
- Formhals, 1934 A. Formhals, Process and apparatus for preparing artificial threads, U.S. Patent 1975504, 1934
- Formhals, 1939 A. Formhals, Method and apparatus for spinning, U.S. Patent 2160962, 1939
- Formhals, 1940 A. Formhals, Artificial thread and method of producing same, U.S. Patent 2187306, 1940
- Frenot, 2003 A. Frenot, I.S. Chronakis, Polymer nanofibers assembled by electrospinning, *Current opinion in colloid & interface science*, Vol. 8, 64–75, 2003

- Gao, 2006 K. Gao, X. Hu, C. Dai, T. Yi, Crystal structures of electrospun PVDF membranes and its separator application for rechargeable lithium metal cells, *Materials Science and Engineering B.*, Vol. 131, 100–105, 2006
- Goodhew, 1975 P.J. Goodhew, A.J. Clarke, J.E. Bailey, Review of fabrication and properties of carbon fibers, *Mater. Sci. Eng.*, Vol. 17, 3–30, 1975
- Gupta, 2005 P. Gupta, C. Elkins, Long, G. L. Wilkes, Electrospinning of linear homopolymers T. E. of poly(methyl methacrylate):exploring relationships between fiber formation, viscosity, molecular weight and concentration in a good solvent / *Polymer*, Vol. 46, 4799–4810, 2005
- Greiner, 2007 A. Greiner, J.H. Wendorff, Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 46, 5670–5703, 2007
- Hachette, 1899 A travers le monde (ed. Hachette), 213–214, 1899
- Haghi, 2007 A. K. Haghi, M. Akbari, Trends in electrospinning of natural nanofibers, *Physica Status Solidi*, Vol. 204, 1830, 2007
- Hamann, 2005 Hamann, C. & Vielstich, W.: *Elektrochemie*. 4. Edition. Wiley-VCH, Weinheim, 2005, ISBN: 3527310681
- Hu, 2011 L. Hu, F. L. Mantio, H. Wu, X. Xie, J. McDonough, M. Pasta, Y. Cui, Lithium ion textile batteries with large areal mass loading, *Adv. Energy. Mater.* , Vol. 1, 1012, 2011
- Huang, J., 2003 J. Huang, S. Virji, B.H. Weiller, R.B. Kaner, Polyaniline Nanofibers: Facile Synthesis and Chemical Sensors, *Journal of the American Chemical Society.*, Vol. 125, 314–315, 2003
- Huang, Z.-M., 2003 Z.-M. Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, *Composites Science and Technology*, Vol. 63, 2223–2253, 2003
- Huang, 2009 X. Huang, *Fabrication and Properties of Carbon Fibers*, *Materials*, Vol. 2, 2369–2403, 2009
- Julien, 2012 K. Zaghbi, A. Mauger, J.C.M. Julien, Overview of olivines in lithium batteries for green transportation and energy storage, *Solid State Electrochem.*, Vol. 16, 835, 2012
- Ketterer, 2009 B. Ketterer, U. Karl, D. Möst, S. Ulrich, Lithium-Ionen Batterien: Stand der Technik und Anwendungspotenzial in Hybrid-, Plug-In Hybrid- und Elektrofahrzeugen, *Wissenschaftliche Berichte FZKA 7503*, 2009
- Khanderi, 2009 J. Khanderi, J.J. Schneider, Polyacrylonitrile-Derived 1D Carbon Structures via Template Wetting and Electrospinning, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, Vol. 635, 2135–2142, 2009

- Kim, C., 2004 C. Kim, S.-H. Park, J.-I. Cho, D.-Y. Lee, T.-J. Park, W.-J. Lee, K.-S. Yang, Raman spectroscopic evaluation of polyacrylonitrile-based carbon nanofibers prepared by electrospinning, *J. Raman Spectrosc.*, Vol. 35, 928–933, 2004
- Kim, J. R., 2004 J.R. Kim, S.W. Choi, S.M. Jo, W.S. Lee, B.C. Kim, Electrospun PVdF-based fibrous polymer electrolytes for lithium ion polymer batteries, *Electrochimica Acta.*, Vol. 50, 69–75, 2004
- Klink, 2013 S. Klink, In-depth analysis of irreversible processes in lithium ion batteries, May 2013, Ruhr Universität Bochum.
- Knaapen, 2004 A.M. Knaapen, P.J.A Borm, C. Albrecht, R.P.F. Schins, Inhaled particles and lung cancer, Part A: mechanisms. *Int. J. Cancer*, Vol. 109, 799–809, 2004
- Knapp, 2004 M. Knapp, C. Baetz, H. Ehrenberg, H. Fuess, “The synchrotron powder diffractometer at beamline B2 at HASYLAB/DESY: status and capabilities”, *J. Synchrotron Rad.*, Vol. 11, 328–334, 2004
- Koombhongse, 2001 S. Koombhongse, W. Liu, D.H. Reneker, Flat polymer ribbons and other shapes by electrospinning, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics.*, Vol. 39, 2598–2606, 2001
- Kotek, 2008 R. Kotek, Recent Advances in Polymer Fibers, *Polymer Reviews*, Vol. 48, 221–229, 2008
- Küzma, 2009 M. Küzma, R. Dominko, A. Meden, D. Makovec, M. Bele, J. Jamnik, M. Gaberšček, *J. Power Sources*, Vol. 189, 81, 2009
- Lai, 2010 W. Lai, C. Erdonmez, T. Marinis, C. Bjune, N. Dudney, F. Xu, R. Wartena, and Y. Chiang, Ultrahigh-energy-density microbatteries enabled by new electrode architecture and micropackaging design, *Adv. Mater.*, Vol. 22, E139, 2010
- Laudenslager, 2010 M.J. Laudenslager, R.H. Scheffler, W.M. Sigmund, Electrospun materials for energy harvesting, conversion, and storage: A review, *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 82, 2137–2156, 2010
- Lespade, 1984 P.A. Lespade, A. Marchand, M. Couzi, F. Cruege, *Carbon*, Vol. 22, 375, 1984
- Li, 2003 D. Li, Y. Wang, Y. Xia, Electrospinning of Polymeric and Ceramic Nanofibers as Uniaxially Aligned Arrays, *Nano Letters*, Vol. 3, 1167–1171, 2003
- Li, 2004 D. Li, Y. Xia, Direct Fabrication of Composite and Ceramic Hollow Nanofibers by Electrospinning, *Nano Letters*, Vol. 4, 933–938, 2004
- Lyons, 2005 J. Lyons, F. Ko, Melt Electrospinning of Polymers: A Review, *Polymer News*, Vol. 30, 170–178, 2005
- Match! (Match! – Phase Identification from Powder Diffraction – Version 2, Autor: Dr. Holger Putz, Crystal Impact, Bonn, Germany)

- Markovsky, 2003 B. Markovsky, A. Rodkin, Y.S. Cohen, O. Palchik, E. Levi, D. Aurbach, H.J. Kim, M. Schmidt, The study of capacity fading processes of Li-ion batteries: major factors that play a role. *Journal of Power Sources*, Vol. 119, 504-510, 2003
- Marsh, 1997 H. Marsh, Introduction to carbon technologies. Alicante, Spain: University of Alicante, Secretari-ado de Publicaciones, 1997
- Megelski, 2002 S. Megelski, J. S. Stephens, D. B. Chase, and J. F. Rabolt, Micro- and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers, *Macromolecules*, Vol. 35 (22), 8456–8466, 2002
- Moghe, 2008 A.K. Moghe, B.S. Gupta, Co-axial Electrospinning for Nano-fiber Structures: Preparation and Applications, *Polymer Reviews*, Vol. 48, 353–377, 2008
- Morton, 1902 W.J. Morton, Method of dispersing fluids, U.S. Patent 705691, 1902
- Nam, 2006 K.T. Nam, D.-W. Kim, P.J. Yoo, C.-Y. Chiang, N. Meethong, P. T. Hammond, Y.M. Chiang, A. M. Belcher, Virus-Enabled Synthesis and Assembly of Nanowires for Lithium Ion Battery Electrodes, *Science*, Vol. 312, 885, 2006
- Nazri, 2008 G.-A. Nazri, G. Pistoia, Liquid Electrolytes: Some Theoretical and Practical Aspects in Lithium Batteries: Science and Technology, Springer, 2008
- Ong, 2008 S. P. Ong, L. Wang, B. Kang and G. Ceder, Li–Fe–P–O–2 phase diagram from first principles calculations, *Chem. Mater.*, Vol. 20 (5), 1798–1807, 2008
- Padhi, 1997 A.K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144, No. 4, 1997
- Palmer, 2008 L.C. Palmer, S.I. Stupp, Molecular Self-Assembly into One-Dimensional Nanostructures, *Accounts of Chemical Research*, Vol. 41, 1674–1684, 2008
- Pampal, 2015 E. S. Pampal, E. Stojanovska, B. Simon, A. Kilic, A review of nanofibrous structures in lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, Vol. 300, 199-215, 2015
- Pan, 1992 G. Pan, N. Muto, M. Miyayama, H. Yanagida, *J. Mater. Sci.*, Vol. 27, 3497–3501, 1992
- Park, 2010 M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less, A. M. Sastry, A review of conduction phenomena in Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, Vol. 195, 7904–7929, 2010
- Parry, 2006 K. L. Parry, A. G. Shard, R. D. Short, R. G. White, J. D. Whittle, A. Wright, ARXPS characterisation of plasma polymerised surface chemical gradients, *Surf. Interface Anal.*, Vol. 38, 1497, 2006
- Perasan, 2012 A. Pesaran, Computer-Aided Engineering of Batteries for Designing Better Li-Ion Batteries, <http://www.nrel.gov/docs/fy12osti/53777.pdf>, aufgerufen am 12.05.2015.

- Pfleging, 2012 J. Proell, R. Kohler, A. Mangang, S. Ulrich, C. Ziebert, W. Pfleging, 3D Structures in Battery Materials, JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering, Vol. 7, No. 1, 2012
- Pham, 2006 Q.P. Pham, U. Sharma, A.G. Mikos, Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: a review, Tissue engineering, Vol. 12, 1197–1211, 2006
- Plieth, 2008 Plieth, W.: Electrochemistry for Materials Science. 1. Edition. Elsevier B.V., Amsterdam, 2008. ISBN: 0444527923
- Porosimetrie, 2001 Quecksilber-Porosimetrie Bedienungsanleitung PASCAL 140 240 440, 2001
- Qin, 2012 Z. Qin, X. Zhou, Y. Xia, C. Tang, Z. Liu, Morphology controlled synthesis and modification of high-performance LiMnPO_4 cathode materials for Li-ion batteries, J. Mater. Chem., Vol. 22, 21144–21153, 2012
- Ragone, 1968 D. Ragone, Review of Battery Systems for Electrically Powered Vehicles, SAE Technical Paper, 680453, 1968
- Rahaman, 2007 M.S.A. Rahaman, A.F. Ismail, A. Mustafa, A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber, Polymer Degradation and Stability, Vol. 92, 1421-1432, 2007
- Ramakrishna, 2005 Seeram Ramakrishna, An Introduction to Electrospinning and Nanofibers, World Scientific, 2005, ISBN: 9812564152, 9789812564153
- Ramakrishna, 2006 S. Ramakrishna, K. Fujihara, W.E. Teo, T. Yong, Z. Ma, R. Ramaseshan, Electrospun nanofibers: solving global issues, Materials Today, Vol. 9, 40–50, 2006
- Reneker, 1996 D.H. Reneker, I. Chun, Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning, Nanotechnology, Vol. 7, 216–223, 1996
- Reneker, 2008 D.H. Reneker, A.L. Yarin, Electrospinning jets and polymer nanofibers, Polymer, Vol. 49, 2387-2425, 2008
- Renscler, 1989 C. L. Renscler, A. P. Sylwester, L. V. Salagado, Carbon films from polyacrylonitrile, J. Mater. Res., Vol. 4, 452–457, 1989
- Roisnel, 2001 T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, WinPLOTR: a windows tool for powder diffraction pattern analysis, Mater. Sci. Forum, Vol. 378, 118, 2001
- Sanchez, 2006 M. Sanchez, G. Brito, M. Fantini, G. Goya, J. Matos, Synthesis and characterization of LiFePO_4 prepared by sol–gel technique, Solid State Ionics, Vol. 177, 497–500, 2006
- Schins, 2002 R.P. Schins, Mechanisms of genotoxicity of particles and fibers, Inhal. Toxicol., Vol. 14 (1), 57–78, 2002
- Schüth, 2003 Endo- und Exotemplate zur Erzeugung von anorganischen Materialien mit großer spezifischer Oberfläche, Ferdi Schüth, Angew. Chem., Vol. 115, 3730 – 3750, 2003

- Schrand, 2008 Schrand, A.M., Jonhson, J., Dai, L., Hussain, S.M., Schlager, J.J., Zhu, L., Hong, L., Osawa, E., Cytotoxicity and genotoxicity of carbon nanomaterials, in: Springer New York, Nanostructure Science and technology, Safety of nanoparticles from manufacturing to medical applications, 159 -188, 2008
- Scofield, 1976 J. H. Scofield, Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV, *J. Electron Spectr. Relat. Phen.*, Vol. 8, 129, 1976
- Sebastian, 2003 L. Sebastian, J. Gopalakrishnan, Li_2MTiO_4 (M=Mn, Fe, Co, Ni), New cation-disordered rocksalt oxides exhibiting oxidative deintercalation of lithium. Synthesis of an ordered $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$, *J. Solid State Chem.*, Vol. 172, 171, 2003
- Sikha, 2004 Godfrey Sikha,, Branko N. Popov, Ralph E. White, Effect of Porosity on the Capacity Fade of a Lithium-Ion Battery, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 151 (7), A1104-A1114, 2004
- Steinhart, 2002 M. Steinhart, J.H. Wendorff, A. Greiner, R.B. Wehrspohn, K. Nielsch, J. Schilling, Polymer nanotubes by wetting of ordered porous templates, *Science*, Vol. 296, 1997–1997, 2002
- Subbiah, 2005 T. Subbiah, G.S. Bhat, R.W. Tock, S. Parameswaran, S.S. Ramkumar, Electrospinning of nanofibers, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 96, 557–569, 2005
- Tang, 2015 Y. Tang, Y. Zhang, W. Li, B. Ma, X. Chen, Rational material design for ultrafast rechargeable lithium-ion batteries, *Chem. Soc. Rev.*, Advance Article Tutorial Review, 2015
- Taylor, 1969 G. Taylor, Electrically driven jets, *Proc. R. Soc. Lond. A.*, Vol. 313, 453–475, 1969
- Vetter, 2005 J. Vetter, M.R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J.O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, Ageing mechanisms in lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, Vol. 147, 269–281, 2005
- Wang, 2007 Chunsheng Wang, Jian Hong, Ionic/Electronic Conducting Characteristics of LiFePO_4 Cathode Materials The Determining Factors for High Rate Performance, *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 10 (3), A65-A69, 2007
- Wang, 2011 J. S. Wang, P. Liu, E. Sherman, M. Verbrugge, H. Tataria, Formulation and characterization of ultra-thick electrodes for high energy lithium-ion batteries employing tailored metal foams, *J. Power Sources*, Vol. 196, 8714, 2011
- Washburn, 1921 E.W. Washburn, Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, Vol. 7, 115, 1921
- Winter, 2004 Martin Winter, Ralph J. Brodd, What Are Batteries, Fuel Cells and Supercapacitors?, *Chem. Rev.*, Vol. 104, 4245 – 4270, 2003
- Xu, 2004 K. Xu, Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, *Chemical Reviews*, 104, 4303–4417, 2004

- Yang, 2009 C. Yang, Z. Jia, Z. Guan, L. Wang, Polyvinylidene fluoride membrane by novel electrospinning system for separator of Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, Vol. 189, 716–720, 2009
- Yang, 2015 T. Yang, Z. D. Gordon, Ying Li, C. K. Chan, Nanostructured Garnet-Type Solid Electrolytes for Lithium Batteries: Electrospinning Synthesis of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Nanowires and Particle Size-Dependent Phase Transformation, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 119, 14947–14953, 2015
- Yuan, 2010 J. Yuan, A. H. E. Müller, One-dimensional organic–inorganic hybrid nanomaterials, *Polymer*, Vol. 51, 4015–4036, 2010
- Zeleny, 1914 J. Zeleny, The electrical discharge from liquid points and a hydrostatic method of measuring the electric intensity at their surfaces, *Physical Review*, Vol. 3, 69–91, 1914
- Zeleny, 1917 J. Zeleny, Instability of electrified liquid surfaces, *Physical Review*, Vol. 10, 1–6, 1917
- Zhan, 2010 N. Zhan, Y. Li, C. Zhang, Y. Song, H. Wang, L. Sun, A novel multinozzle electrospinning process for preparing superhydrophobic PS films with controllable bead-on-string/microfiber morphology, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 345, 491–495, 2010
- Zhang, 2009 Electrospun Composite Nanofibers for Lithium-Ion Batteries Project No. M09-NS01 (Competency: Materials) Annual Report (August 2009 - September 2009)
- Zhao, 1997 X. M. Zhao, Y. Xia, G. M. Whitesides, Soft lithographic methods for nanofabrication, *J. Mater. Chem.*, Vol. 7, 1069–1074, 1997
- Zheng, 2012 H. Zheng, J. Li, X. Song, G. Liu, and V. S. Battaglia, A comprehensive understanding of electrode thickness effects on the electrochemical performances of li-ion battery cathodes, *Electrochimica Acta*, Vol. 71, 258, 2012

8. Anhang

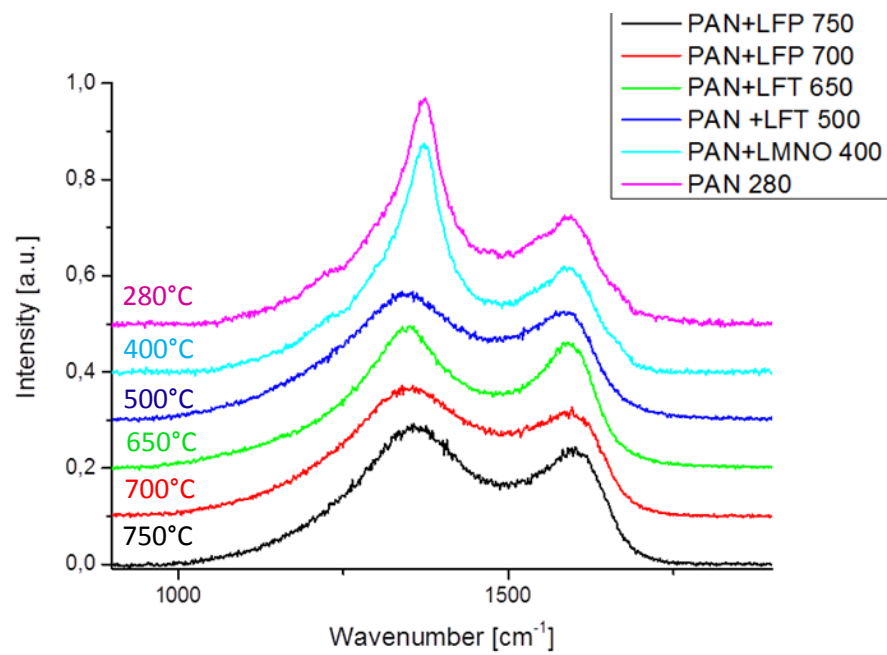


Abbildung 1. RAMAN Messung – Karbonisierung von PAN

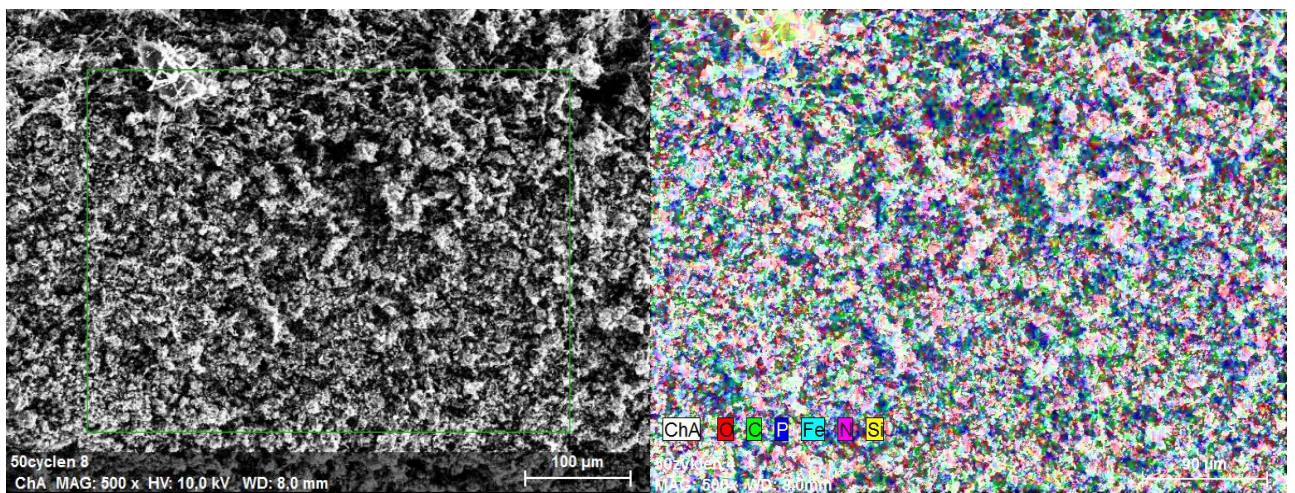


Abbildung 2. REM Aufnahme und EDX Mapping: Querschnitt durch die elektrogesponnene LFP Elektrode (links) und die homogene Elementverteilung in ihr (rechts).

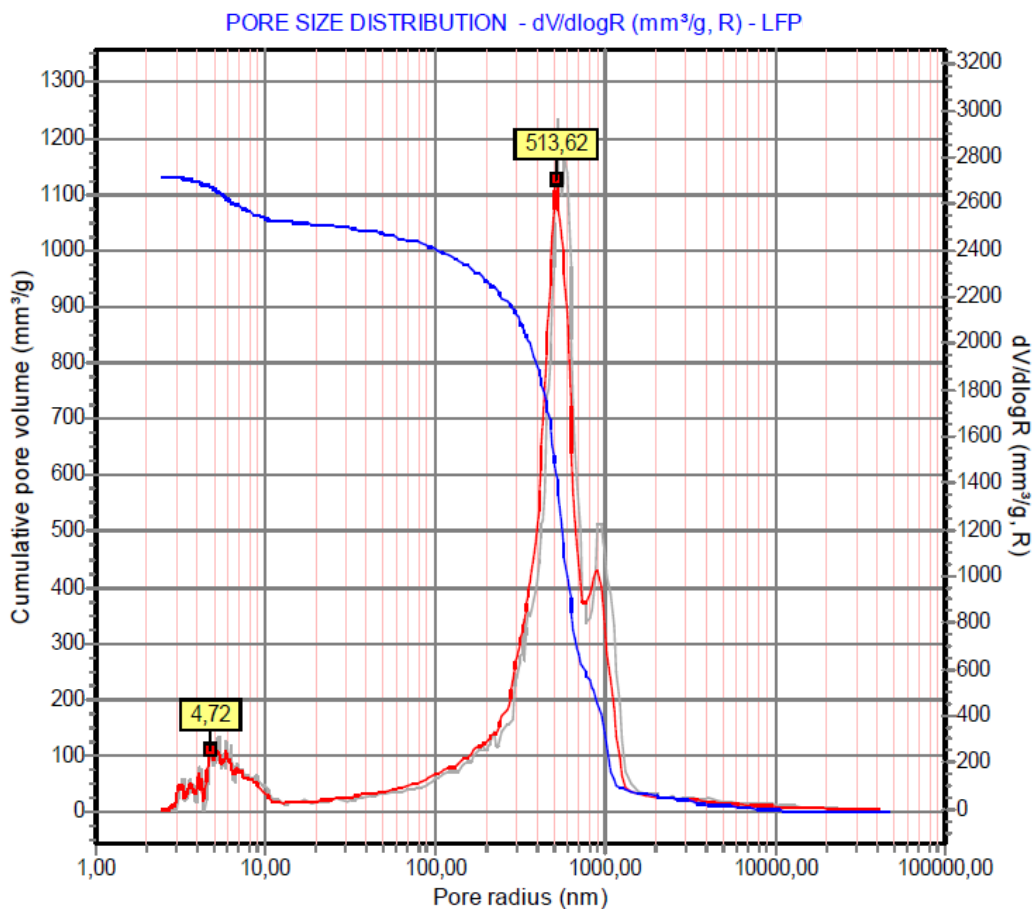
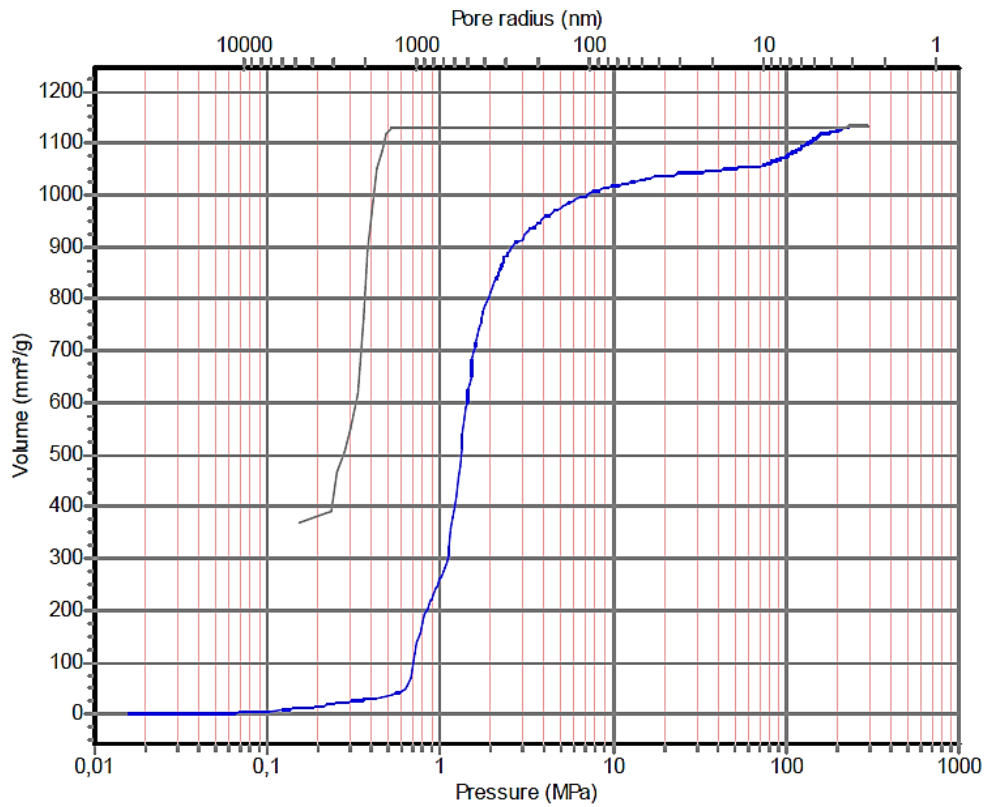


Abbildung 3. Quecksilberporosimetrie. Beispiel an einer mit 0,5 t/cm² angepressten elektrogewonnenen Elektrode mit LFP. Oben die Messkurve bei Hg-Infiltration unter Druck unten die ermittelte Porengrößenverteilung. Die Porosität beträgt ca. 70%.

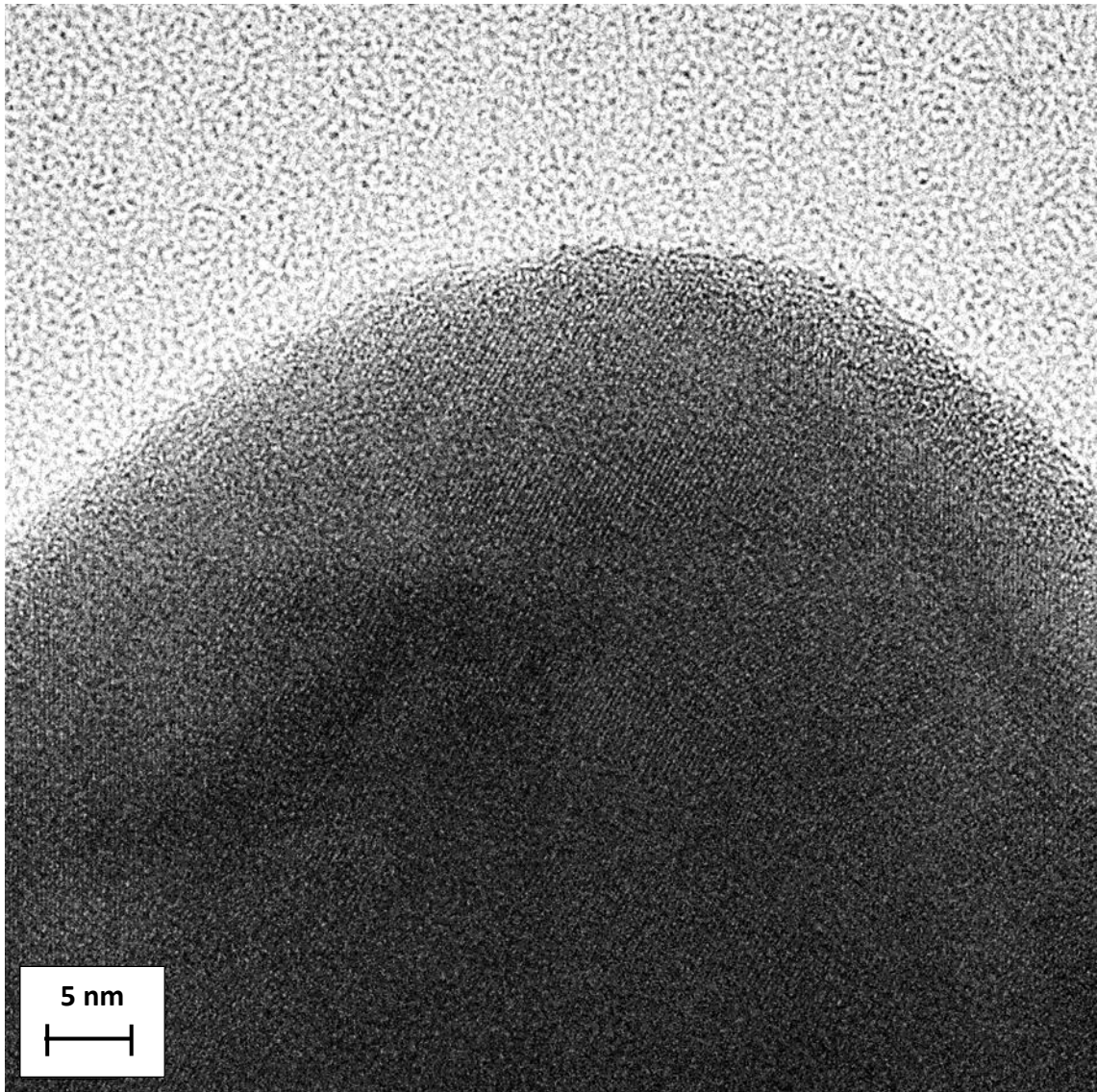


Abbildung 4. TEM-Aufnahme einer LFP-Partikel.

Konferenzbeiträge

Poster:

- “3D structuring of electrodes for fuel cells and batteries with polyaniline (PANI)”, 14th UECT 2012 in Ulm.
- “Electrospun cathode materials for lithium ion batteries”, EnMat II, 2013 in Karlsruhe.
- “Electrospun LiFeTiO₄ 3D structured cathode material for lithium ion batteries”, LiBD 2013 in Arcachon.

Vortrag:

„Strukturierung von Elektroden mittels Elektrospinning am Beispiel von LiFePO₄“
Bunsentagung 2014 in Hamburg

Publikationen:

“Comparison of electrospun and conventional LiFePO₄ battery cathodes”

K. Bachtin, Indris, M. Knapp, C. Roth, H. Ehrenberg
Materials Science and Engineering B

„Activation and degradation of electrospun electrodes“

K. Bachtin, D. Kramer, V. S. K. Chakravadhanula, M. Kaus, S. Indris, C. Roth, H. Ehrenberg
(In preparation)

"Scale-up of Nano-Fiber Lithium Iron Phosphate Cathode Production for Environmental Analysis in Development Phase“,

B. Simon, K. Bachtin, A. Kiliç, M.B. Amor, M. Weil
Integrated Environmental Assessment and Management, 2016 (Article in press)

“Polystyrene comb architectures as model systems for the optimized solution electrospinning of branched polymers”,

K. Riazi, J. Kübel, M. Abbasi, K. Bachtin, S. Indris, H. Ehrenberg, R. Kádár, M. Wilhelm
Polymer, 2016 (Article in press)

