

Synthese und Hochskalierung hierarchisch strukturierter NASICON-Materialien als Kathodenmaterial für Natrium-Ionen-Batterien

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

M. Sc. Marcel Häringer

1. Referent: Helmut Ehrenberg

2. Referent: Rolf Schuster

Tag der mündlichen Prüfung: 15.02.2023

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe, dass ich keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, dass ich die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche gekennzeichnet habe und dass ich die Satzung des KIT zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in der jeweils gültigen Fassung beachtet habe.

Karlsruhe, den 05.01.2022

Marcel Häringer

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die mich im Laufe der Promotion begleitet und unterstützt haben: Besonders herzlicher Dank geht zunächst an Professor Dr. Helmut Ehrenberg für die Ermöglichung dieser Arbeit am IAM-ESS und seine stetige Unterstützung. Weiterhin möchte ich Prof. Dr. Carsten Streb für die Unterstützung während der Promotion sowie das Erstellen des Zweitgutachtens dieser Arbeit danken. Zudem danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Finanzierung in Rahmen des POLiS Cluster of Excellence (Projekt-ID 390874152).

Großer Dank geht vor allem an meinen Betreuer Dr. Joachim R. Binder für den Austausch, die Anregungen sowie die Betreuung. Ebenfalls möchte ich mich bei allen bedanken, die mich durch Messungen, Auswertungen und wissenschaftliche Diskussionen im Laufe dieser Arbeit unterstützt haben. Für die Hilfe bei Rietveld-Verfeinerungen geht großer Dank an Dr. Holger Geßwein. Für das Durchführen von ICPMS Messungen bei Dr. Thomas Bergfeldt und dem IAM-AWP.

Ein besonderer Dank geht an Nicole Bohn für ihre Unterstützung bei den Synthesen sowie allen anderen auftretenden Problemen und den zahlreichen REM-Aufnahmen. Ein großes Dankeschön geht auch an Dr. Reiner Mönig für die erfolgreiche Kooperation und die Unterstützung bei der gemeinsamen Publikation. Für die Hilfe bei allen anfallenden administrativen und organisatorischen Fragen bedanke ich mich sehr bei Bianka Seitz. Für alle Probleme rund um Gerätschaften wie Labore sowie vielerlei Analytik wie Hg-Porosimetrie oder BET bedanke ich mich herzlich bei Margarete Offermann.

Für persönliche Unterstützung und sehr viel Spaß bei dem ein oder anderen Spieleabend bedanke ich mich in erster Linie bei Andreas Gyulai und Tim „Peng“ Mach. Ein großer Dank geht auch an alle Mitglieder des IAM-ESS für eine angenehme Arbeitsatmosphäre, die fachliche Hilfe und das Einbringen von Ideen.

Für eine produktive Atmosphäre, tolle Zusammenarbeit und eine spaßige Zeit im POLiS Projekt bedanke ich mich insbesondere bei meinen Kollegen Kristina Pfeifer Tolga Akcay, Marius Schmidt und Luca Schneider sowie bei Dr. Johannes Schnaidt und Dr. Christian Punckt für die Hilfe bei administrativen und organisatorischen Projektfragen. Nicht zuletzt geht ein riesiges Dankeschön auch an meine Freunde außerhalb des IAM-ESS für ihre persönliche Unterstützung und Motivation. Den größten Dank richte ich an meine Mutter, ohne die meine gesamte Ausbildung nicht möglich gewesen wäre und meine Freundin. Vielen Dank für euren motivierenden Beistand, dass ihr mir alles zutraut was ich machen möchte und mich dabei immer unterstützt.

Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von hierarchisch strukturierten phosphatischen Kathodenmaterialien für Natrium-Ionen-Batterien. Hierbei war vor allem der Einfluss verschiedener Syntheseparameter auf die elektrochemische Performanz sowie die Partikeleigenschaften von Interesse. Durch die geringe Leitfähigkeit des Natriumvanadiumphosphats ($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, NVP) wurden Kohlenstoffkomposite hergestellt. Für die Synthese dieser wurde die Sprühtrocknung verwendet. Hierdurch konnten homogene, sphärische und poröse Granulate erhalten werden. Die Abhängigkeit der elektrochemischen Performanz von der Kohlenstoffmatrix wurde durch die Variation des Kohlenstoffgehaltes, welche durch die Zugabe unterschiedlicher Mengen der beiden Kohlenstoffquellen Polyacrylsäure und β -Lactose eingestellt wurde, untersucht. Ebenso wurden der Einfluss auf diese durch die Primärpartikelgröße sowie die Kalzinierungsbedingungen untersucht. Neben der elektrochemischen Performanz wurden auch die Veränderung der Partikeleigenschaften und der hierbei existierende Zusammenhang untersucht. So konnten durch die Optimierung der oben genannten Syntheseparameter bis zu 96 % der theoretischen Kapazität erreicht werden. Hierbei zeigte das Material sowohl eine gute Stabilität als auch eine hohe Ratenbeständigkeit. Ein weiterer Aspekt der Arbeit war die Hochskalierung der Synthese zu Ansätzen bis zu mehreren hundert Gramm pro Charge. Zunächst traten bei der Verwendung einer ethanolischen Suspension, welche für kleine Ansätze genutzt wurde, Probleme bei der Prozessierung auf, da sich das Zerstäuberrad zusetzte. Durch einen Umstieg auf eine wässrige Lösung sowie die Variation der Kohlenstoffquellenzugabe konnte dies verhindert werden. Somit konnten Ansätze bis zu 2.4 kg hergestellt werden, wobei homogene, sphärische nanoporöse Granulate erhalten wurden. Die elektrochemische Performanz blieb durch die Umstellung der Synthese nahezu unverändert. Da sich das Vanadium im hergestellten NVP negativ auf die Aspekte Kosten und Nachhaltigkeit auswirkt wurde sich der Synthese des vanadiumärmeren Natriummanganvanadiumphosphat ($\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$, NMVP) gewidmet. Dieses weist ebenfalls eine geringe elektrische Leitfähigkeit auf, weshalb auch hier Kohlenstoffkomposite hergestellt wurden. Für die Herstellung der Granulate wurde der bereits für das NVP optimierte Syntheseprozess mit zwei Sprühtrocknungsschritten verwendet, wodurch ebenfalls homogene, sphärische nanoporöse Granulate erhalten wurden. Durch das Ersetzen eines V^{3+} -Ions durch ein Ionen-Paar aus Mn^{2+} und Na^+ tritt eine Veränderung des elektrochemischen Verhaltens sowie der chemischen Stabilität auf. Das NMVP weist, verglichen mit dem NVP, eine etwas geringere Stabilität und Ratenbeständigkeit auf. Ein Grund hierfür könnte der bei Mn^{3+} -Ionen auftretende Jahn-Teller-Effekt sein, welcher zu einer Verringerung der Stabilität führen könnte. Dennoch konnten Kapazitäten von bis zu $104 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ bei mit einer Retention der Kapazität von 77.5 % nach 910 Zyklen erreicht werden.

Abstract

This thesis deals with the synthesis of hierarchically structured phosphatic cathode materials for sodium-ion-batteries. The influence of different synthesis parameters on the electrochemical performance was of particular interest. The poor electronic conductivity of the sodiumvanadiumphosphate ($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, NVP) leads to the necessity of carbon composite synthesis. To create them spray drying was used. In this way the synthesis of homogenous, spherical and porous granules was possible. By the variation of carbon content, generated by the addition of different amounts of the carbon sources poly acrylic acid and β -lactose, the dependency of the electrochemical performance on the carbon matrix was investigated. Equally the influence of primary particle diameters and the calcination conditions was examined. Beside the electrochemical performance the particle properties and their correlation were investigated. By the optimization of the synthesis parameters, mentioned above, 96 % of the theoretical capacity were reached. Hereby the material shows great capacity as well as rate capability. Another aspect of the thesis was the upscaling of synthesis batches up to a few hundred grams. At the first tries, where, analogous to the small batches, an ethanolic suspension was used, there was some problems due to a clogging of the atomizer wheel. By the change to an aqueous solution and the variation of the carbon source addition this was solved. Therefore the synthesis of batches up to 2.4 kg is possible, whereby homogenous, spherical and nanoporous granules were obtained. The electrochemical performance stays nearly unchanged by the change of the synthesis. Due to the negative influence of vanadium to price and sustainability issues effort was taken to the synthesis of the sodiummanganesevanadiumphosphate ($\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$, NMVP), which exhibits a poorer vanadium content. This likewise suffers from a low electronic conductivity wherefore also carbon composites were synthesized. The process including two spray-drying steps, optimized for the NVP-synthesis was used, whereby in the same way homogenous, spherical and nanoporous granules were obtained. Due to the exchange of one V^{3+} -ion by a pair of Mn^{2+} and Na^+ ion the electrochemical behaviour as well as the chemical stability are changed. The stability as well as the rate capability of the NMVP is poorer than that of the NVP. One reason for that could be the Jahn-Teller-distortion, which happens to Mn^{3+} ions. Nevertheless capacity up to $104 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ with a capacity retention of 77.5 % after 910 cycles were obtained.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|---------|---|----|
| 1. | Einleitung und Motivation | 1 |
| 2. | Natrium-Ionen-Batterie (NIB) | 3 |
| 2.1 | Funktionsweise | 3 |
| 2.2 | Komponenten | 4 |
| 2.2.1 | Elektrolyt | 4 |
| 2.2.2 | Separator | 4 |
| 2.2.3 | Anode | 5 |
| 2.3 | Kathodenmaterialien für NIB | 5 |
| 2.3.1 | Schichtoxide | 5 |
| 2.3.2 | Preussisch Blau Analoge (PBA) | 6 |
| 2.3.3 | Polyanionische Materialien | 7 |
| 2.4 | Phosphatische Verbindungen | 7 |
| 2.4.1 | NASICON-Materialien | 8 |
| 2.4.1.1 | Struktur | 8 |
| 2.4.1.2 | Probleme und besondere Eigenschaften | 8 |
| 2.4.2 | Single Phosphate | 9 |
| 2.4.3 | Natriumvanadiumphosphat (NVP) | 9 |
| 2.4.4 | Gemischte Phosphate | 11 |
| 2.4.5 | Natriummanganvanadiumphosphat (NMVP) | 11 |
| 3. | Hierarchische Strukturierung | 13 |
| 3.1 | Vorteile der hierarchischen Strukturierung | 13 |
| 3.2 | Synthesestrategien | 14 |
| 4. | Experimentalteil | 15 |
| 4.1 | Alkoholische Suspension | 15 |
| 4.1.1 | Präkursoren | 15 |
| 4.1.2 | NVP-ohneC | 15 |
| 4.1.3 | NVP/C-wenigC | 16 |
| 4.1.4 | NVP/C-C | 17 |
| 4.2 | Wässrige Synthese von NVP/C-Kompositen | 18 |
| 4.2.1 | HS-Chargen | 18 |
| 4.2.2 | Reproduktionsansätze | 22 |
| 4.3 | Synthese NMVP/C-Komposite | 23 |
| 4.4 | Herstellung der Elektroden | 24 |
| 4.5 | Herstellung der Zellen | 25 |
| 4.6 | Analysemethoden | 25 |
| 5. | Hierarchisch strukturiertes Natriumvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NVP/C) | 29 |
| 5.1 | Elektrochemisches Verhalten | 30 |

| | | |
|-----|--|-----|
| 5.2 | Variation des Kohlenstoffgehalts | 35 |
| 5.3 | Einfluss der Kalzinierungstemperatur | 50 |
| 5.4 | Einfluss der Kalzinierungsatmosphäre..... | 60 |
| 5.5 | Einfluss der Primärpartikelgröße | 64 |
| 5.6 | Schlussfolgerung..... | 68 |
| 6. | Hochskalierung der NVP/C-Synthese..... | 70 |
| 6.1 | Zweistufige, wässrige NVP/C-Synthese | 71 |
| 6.2 | Optimierung und Reproduktion..... | 78 |
| 6.3 | Schlussfolgerung..... | 84 |
| 7. | Natriummanganvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NMVP/C) | 85 |
| 7.1 | Ergebnisse und Diskussion | 86 |
| 7.2 | Schlussfolgerung..... | 97 |
| 8. | Vergleich der Materialien..... | 98 |
| 9. | Zusammenfassung der Arbeit..... | 100 |
| 10. | Ausblick | 103 |
| 11. | Literaturverzeichnis..... | 105 |
| 12. | Appendix..... | 116 |
| 13. | Abbildungsverzeichnis | 149 |
| 14. | Tabellenverzeichnis | 157 |
| 15. | Publikationsliste | 158 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|---------|---|
| NVP | Natriumvanadiumphosphat ($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$) |
| PEG | Polyethylenglykol |
| NMVP | Natriummanganvanadiumphosphat ($\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$) |
| PAA | Poly acrylic acid (Polyacrylsäure) |
| LIB | Lithium-Ionen-Batterie |
| NIB | Natrium-Ionen-Batterie |
| NMC | Lithiumnickel-mangan-kobalt-oxid, $\text{LiMn}_x\text{Ni}_x\text{Co}_x\text{O}_2$ |
| LFP | Lithiumeisenphosphat, LiFePO_4 |
| NIB | Natrium-Ionen-Batterie |
| NASICON | NAtriumSuperIonicCONductor |
| CEI | Cathodic Electrolyte Interphase |
| SEI | Solid Electrolyte Interphase |
| ViC | Vinylencarbonat |
| FEC | Fluorethylencarbonat |
| PBA | Preussisch Blau Analoge |
| NFP | Natriumeisenphosphat, NaFePO_4 |
| NVP/C | Natriumvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit |
| NMVP/C | Natriummanganvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit |
| PVDF | Polyvinylidenfluorid |
| NMP | N-Methyl-2-pyrrolidon |
| EC | Ethylencarbonat |
| DMC | Dimethylcarbonat |
| PEEK | Polyetheretherketon |
| BET | Brunauer-Emmet-Teller |
| REM | Rasterelektronenmikroskop(-ie) |
| XRD | Röntgendiffraktometrie |
| TGA | Thermogravimetrie |
| FT-IR | Fourier-Transformierte Infrarotspektroskopie |

| | |
|---------|---|
| EDX | Energiedispersive Röntgenspektroskopie |
| ICP-OES | optische Emissionssepektometrie mit induktiv gekoppletem Plasma |
| ρ | Dichte |
| V_p | Porenvolumen |
| P | innere Porosität |
| Exp. | Experiment |
| Calc. | Calculated Curve (berechnete Kurve) |
| Diff. | Differenz |

1. Einleitung und Motivation

Seit der Entdeckung durch Akira Yoshino¹, John Goodenough² und Stanley Wittingham³ hat die Lithium-Ionen-Batterie (LIB) die Welt verändert und ist heute ein Gegenstand des alltäglichen Lebens. Sie dient in den verschiedensten Anwendungen als Energiespeicher und ermöglicht so die Verwendung von Milliarden mobiler Endgeräte. Beispiele hierfür sind Mobiltelefone oder Autos. Da aufgrund des Klimawandels der Umstieg auf E-Mobilität unumgänglich ist, wird vor allem die Anwendung in Autos von größerer Bedeutung. Dadurch ist sie auch in den Fokus der weltweiten Aufmerksamkeit, speziell der Politik geraten. Vor allem das Thema Nachhaltigkeit und die Abbaubedingungen der benötigten Rohstoffe sind hierbei ein wichtiger Aspekt. Da zum Großteil mit Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid (NMC) gearbeitet wird, ist vor allem das Kobalt kritisch zu betrachten, da es aktuell teilweise unter menschenunwürdigen Bedingungen abgebaut wird.⁴ Um dieser Problematik entgegen zu wirken, sind in den letzten Jahren sowohl in der Forschung als auch in der Industrie Materialien mit geringerem Kobaltgehalt entwickelt worden. Hier wurde sich vom ursprünglich verwendeten LiCoO_2 , über $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (NMC-111)⁵, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC-622)⁶ und $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC-811)⁷, hin zu nur noch mit Kobalt-dotierten LiNiO_2 entwickelt.⁸ Eine andere kobaltfreie Variante ist das Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4 , LFP). Bei diesem beschränkt sich die nutzbare Energiedichte gegen Lithium auf $380 \frac{\text{Wh}}{\text{kg}}$, was sich durch ein geringeres Redoxpotential und eine geringere Kapazität ergibt.⁹ Aufgrund der niedrigeren Kosten¹⁰ sowie seiner großen Langlebigkeit¹¹ ist es jedoch für zukünftige Anwendungen interessant. Die geringe Energiedichte stellt in Anwendungen, bei welchen die Kapazität eine wichtige Rolle einnimmt, wie z. B. dem Auto, eine Herausforderung dar. Durch neue Zellkonzepte, bei denen man den Volumenanteil des Aktivmaterial erhöhen wird, kann diese Herausforderung umgangen werden, wodurch LFP auch in solchen Anwendungen in Frage kommt.¹² Aufgrund des immer weiter ansteigenden Bedarfs an Batterien werden neben dem kritischen Kobalt auch die Lithiumressourcen erschöpft werden und nicht für den kompletten Bedarf ausreichen.⁴ Nebenbei spielen auch hier die Lage der Lithiumstandorte in politisch instabilen Gebieten eine Rolle.¹³ Aufgrund dieser vorhergesagten Knappheit wird das Recycling von Batterien und die Wiedergewinnung der eingesetzten Rohstoffe eine große Rolle spielen. Der Recyclingprozess befindet sich aber noch in den Anfängen und wird erst langsam ausgebaut.^{14,15} Des Weiteren wird, aufgrund der mehrere Jahre betragenden Lebensdauer, der Recyclingprozess erst zeitversetzt benötigt.

Neben dem Recycling der eingesetzten Rohstoffe ist die Entwicklung einer alternativen Technologie zur Energiespeicherung unumgänglich. Als aussichtsreicher Kandidat wird hier die Natrium-Ionen-Batterie (NIB) gehandelt. Diese ist in ihrem Mechanismus der Lithium-Ionen-Batterie sehr ähnlich,¹³ weshalb von einer „Drop-In“-Technologie gesprochen wird.¹⁶ Die

1. Einleitung und Motivation

Häufigkeit von Natrium in der Erdkruste liegt mit 23.000 ppm¹⁷ höher als die von Lithium (20 ppm¹⁸). Durch das höhere Vorkommen eignet sich das Natrium zum großflächigen Einsatz und kann die Ressourcenproblematik umgehen. Ebenfalls ist durch die erhöhte Verfügbarkeit der Preis reduziert,¹⁷ was vor allem für die Industrie von großem Interesse ist, da die günstigeren Batterien mehr Kunden finden. Dies kann man vor allem am Beispiel einer Autobatterie belegen, die aktuell bis zu 30 % der Kosten des gesamten Autos ausmacht.¹⁹ Neben der Preisreduktion ist die verbesserte Performanz bei tiefen Temperaturen von Vorteil, wobei die NIB bis zu 83 % der Raumtemperaturkapazität bei -20 °C liefert.²⁰ Die größte Problematik, die mit der Umstellung auf die NIB einhergeht, ist die geringere Energiedichte, die NIBs im Vergleich zu LIBs aufweisen. Dieser Nachteil kann jedoch durch das Benötigen einer geringeren Kühlleistung ausgeglichen werden. Hierdurch wird der Volumenanteil im Zellblock erhöht, wodurch die Energiedichte vergleichbar wird. Als Richtwert für den kommerziellen Einsatz dient das bereits oben erwähnte LFP. Dies scheint in der Industrie gelungen zu sein, da CATL, der weltweit größte Batteriehersteller, bereits 2023 NIBs kommerziell verkaufen möchte und eine Erhöhung der Kapazität angekündigt hat. Eine vielversprechende Materialklasse für die Verwendung als Kathodenmaterial sind die NASICON-Materialien. Diese weisen eine gute ionische Leitfähigkeit und eine hohe strukturelle und thermische Stabilität auf.

Diese Arbeit dreht sich um die Herstellung von Kathodenmaterialien für NIBs. Speziell liegt der Fokus auf der Synthese hierarchisch strukturierter Materialien, welche aufgrund ihrer Struktur besonders gute Leistungsfähigkeiten zeigen. Ziel ist es, die Synthese, durch das Variieren verschiedener Parameter zu verbessern und hierdurch die Performanz zu optimieren. Hierbei wurden der Kohlenstoffanteil, die Primärpartikelgröße sowie die Kalzinierungsbedingungen verändert. Weiterführend soll der Prozess für die Hochskalierung der Materialsynthese angepasst werden, um größere Mengen in einer Charge herstellen zu können. Der somit optimierte Prozess soll bei verschiedenen Materialien angewendet werden, um diese miteinander zu vergleichen. Als Materialklasse wurden die NASICON-Materialien gewählt, wobei mit dem Natriumvanadiumphosphat ($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, NVP) begonnen wurde. Hierbei wurden NVP/Kohlenstoffkomposite (NVP/C) hergestellt. Grund für den beigefügten Kohlenstoff ist die geringe Leitfähigkeit des NVPs, welche in einer Elektrode erhöht werden muss. Die hierfür benötigte Kohlenstoffmatrix soll durch die Umsetzung von kohlenstoffhaltigen Edukten während der Erhitzung unter sauerstofffreien Atmosphären erzeugt werden

2. Natrium-Ionen-Batterie (NIB)

2.1 Funktionsweise

Die NIB basiert auf der reversiblen Inter- bzw. Deinterkalation von Natrium-Ionen in die oder aus den Aktivmaterialien, welche sich in Kathoden- sowie Anodenmaterialien einteilen lassen. Die Einteilung erfolgt anhand der elektrochemischen Spannungsreihe und dem hieraus ablesbaren Standardelektrodenpotential. Materialien mit einem hohen Wert eignen sich als Kathodenmaterial, wohingegen Anodenmaterialien ein niedriges Potential besitzen. Der schematische Aufbau einer NIB ist in Abbildung 1 gezeigt.

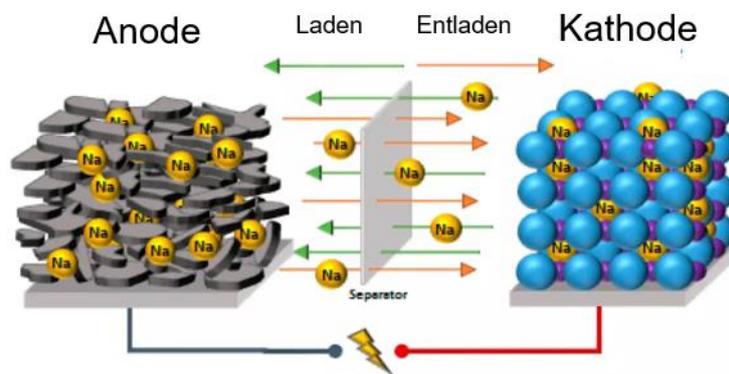
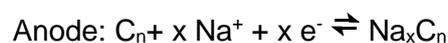


Abbildung 1: Schematischer Aufbau der Natrium-Ionen-Batterie.²¹

Die NIB besteht aus einer Anode und einer Kathode, welche als Elektroden bezeichnet werden und über einen Stromableiter mit einem elektrischen Verbraucher verbunden sind. Um eine ionische Leitfähigkeit zwischen den beiden Elektroden zu gewährleisten, wird ein Elektrolyt verwendet. Der Separator dient zur räumlichen Trennung und verhindert somit einen Kurzschluss. Während des Ladevorgangs wird ein Natriumatom aus der Kathode ausgelagert, hierbei wandert ein Na^+ -Ion durch den Elektrolyten und Separator zur Anode.²² Das Elektron fließt hierbei durch den elektrischen Verbraucher und reduziert im Fall einer Natriumanode das Na^+ -Ion an der Anode. Hierbei können bei der Verwendung von anderen Anoden auch andere reduktive Prozesse ablaufen. Hierfür wird elektrische Energie benötigt, da das System in einen energetisch ungünstigeren Zustand befördert wird. Beim Entladeprozess findet der umgekehrte Prozess statt, wobei die Wanderung des Elektrons genutzt wird, um einem Verbraucher Strom zu liefern. Eine vereinfachte Form der Reaktionsgleichungen des Lade- und Entladevorgangs ist unten gezeigt. Im folgenden Kapitel wird nun genauer auf die einzelnen Komponenten der NIB eingegangen.



(R_m =polyanionische Gruppe/Oxid/cyano-Übergangsmetallgruppe, X =Übergangsmetall)

2.2 Komponenten

2.2.1 Elektrolyt

Der in NIBs eingesetzte Elektrolyt ist ein Zusammenspiel mehrerer Komponenten. Grund hierfür ist die Vielzahl an Eigenschaften, die der Elektrolyt aufweisen muss. Da er als Ionenleiter in der Batterie funktioniert, muss er ionische Leitfähigkeit aufweisen, bei gleichzeitig nicht vorhandener elektronischer Leitfähigkeit.²³ Um dies zu erreichen wird eine Leitsalzlösung in einem Gemisch aus verschiedenen Lösemitteln verwendet. Durch die Komposition der Lösemittel kann man die verschiedenen Eigenschaften kombinieren. Es wird eine hohe dielektrische Konstante sowie eine geringe Viskosität benötigt. Meist werden, um die optimalen Eigenschaften zu erreichen, ein zyklisches sowie ein azyklisches Carbonat verwendet.²⁴ Des Weiteren muss der Elektrolyt im verwendeten Spannungsfenster stabil sein, weshalb bei der NIB eine Vielzahl von Variationen verwendet wird. Innerhalb der ersten Ladezyklen reagieren Elektrolytbestandteile mit der Anodenoberfläche, wobei Zersetzungsprodukte entstehen. Diese lagern sich auf der Anode ab und bilden die sogenannte Solid Electrolyte Interphase (SEI). Nach einigen Zyklen ist die Ausbildung abgeschlossen, wodurch die Anode chemisch vom Elektrolyten abgeschirmt ist und die Zersetzung des Elektrolyten zum Erliegen kommt. An der Kathodenseite passiert das in gleicher Weise nur in geringerer Intensität. Diese Schicht wird als Cathodic Electrolyte Interphase (CEI) bezeichnet.²⁵ Durch die Reaktion vom Elektrolyt zur SEI geht ein Teil der Na-Ionen verloren, was zu einem Kapazitätsverlust führt. Eine stabile SEI stabilisiert die Natriumanode und sorgt somit für einen Kapazitätserhalt. Um eine stabile SEI zu erhalten, werden dem Elektrolyten oftmals Additive beigefügt, die an der Anode abreagieren. Beispiele hierfür sind das Vinylencarbonat (ViC) oder das in dieser Arbeit verwendete Fluorethylencarbonat (FEC).²⁶

2.2.2 Separator

Der Separator muss elektronisch isolierende Eigenschaften aufweisen. Die ionische Leitfähigkeit wird hierbei durch die Porosität des Separators erreicht, wodurch dieser von Elektrolyt durchdrungen wird und somit die ionische Leitfähigkeit aufweist. Um ein möglichst geringes Volumen der Batterien zu erreichen, werden die Elektroden gestapelt. Da es hierdurch zu einem Kontakt der Elektroden und infolgedessen zu einem Kurzschluss kommt, müssen diese räumlich getrennt werden. Diese Funktion übernimmt der Separator. Es gibt drei verschiedene Klassen von Separatoren, einerseits die Polymere, wovon häufig Celgard verwendet wird. Ebenfalls verwendet werden keramische Materialien, wobei unterschiedliche Materialklassen verwendet werden. Ein Beispiel hierfür ist das Montmorillonit.²⁷ Die letzte Klasse sind die Glasfaservarianten.²⁸ In dieser Arbeit wurde ausschließlich die Glasfaservariante verwendet.

2. Natrium-Ionen-Batterie (NIB)

2.2.3 Anode

Um eine hohe Energiedichte zu erreichen, werden Aktivmaterialien mit einer hohen spezifischen Kapazität benötigt. Metallisches Natrium erfüllt diese Eigenschaft und wird deshalb in Forschungszellen verwendet. Aufgrund seiner hohen Reaktivität mit Wasser, kann es durch die starke Wärmeentwicklung zur Entzündung des entstehenden Wasserstoffs kommen. Somit stellt das Natrium ein Sicherheitsrisiko für großformatige Zellen dar. Die hohe Reaktivität und hierdurch stattfindende Nebenreaktionen können darüber hinaus zu einer hohen Polarisierung der Na-Anode führen sowie die Elektrochemie beeinflussen und teilweise die Effekte der Kathode überdecken. Aufgrund dieser Problematiken werden, wie bei Lithium-Ionen-Batterien, Kohlenstoffmaterialien verwendet. Graphit, das standardmäßig in LIBs verwendet wird, ist nicht dazu in der Lage Na-Ionen einzulagern, weshalb es nicht als Anodenmaterial in Frage kommt. Stattdessen wird das Hard Carbon, welches aus ungeordneten Graphenschichten besteht, als gute Alternative angesehen. Es weist mit bis zu $350 \frac{mAh}{g}$ eine ähnlich hohe Kapazität wie Graphit auf und kann aus nachhaltigen Materialien hergestellt werden.²⁹ Für die Synthese werden pflanzliche Rohstoffe gemahlen und anschließend in einem Versuchssofen carbonisiert. Die Palette der potentiell eingesetzten Edukte reicht von Kokosnussschalen bis hin zu Apfelabfällen. Eine weitere Alternative für die Verwendung als Anodenmaterial sind die Legierungsmaterialien. Diese funktionieren durch eine Reaktion der Na-Ionen mit dem Anodenmaterial, wobei sich intermetallische Verbindungen ausbilden. Auf demselben Prinzip basieren die Konversionsmaterialien, welche im Gegensatz zu den Legierungsmaterialien aus binären Metallverbindungen bestehen.³⁰

2.3 Kathodenmaterialien für NIB

Wie auch das Anodenmaterial muss das Kathodenmaterial eine hohe Kapazität aufweisen, um eine hohe Energiedichte der Batterie zu gewährleisten. Es gibt drei große Unterklassen der potentiellen Kandidaten für den Einsatz als Kathodenmaterialien. Diese werden in den nächsten Unterabschnitten gezeigt und es wird auf ihre Vor- und Nachteile eingegangen.

2.3.1 Schichtoxide

Schichtoxide weisen die Summenformel A_xMO_2 auf, wobei A im Fall der NIB dem Na zuzuordnen ist und sich x zwischen 0 und 1 bewegt. M steht für ein einzelnes, oder für eine Mischung aus drei- und vierwertigen Übergangsmetallen. Das Kristallgitter wird durch Schichten aus eckenverknüpften MO_6 -Oktaeder gebildet.³¹ Die Orientierung dieser entlang der c-Achse führt zur Bildung von $(MO_2)_n$ -Schichten, welche für einen polymorphen Charakter der Oxide sorgen. Des Weiteren bieten sie Platz für die Einlagerung von Alkalimetallen. Hierbei ergeben sich zwei unterschiedliche Plätze für das Natrium, die prismatische (P) und die oktaedrische (O). Die Unterscheidung und Namensgebung der Positionen ergeben sich hierbei aus der

2. Natrium-Ionen-Batterie (NIB)

geometrischen Umgebung der Natrium-Ionen innerhalb der $(\text{MO}_2)_n$ -Schichten.³² Anhand dieser unterschiedlichen Positionen lassen sich die Materialien in den O- und P-Typ einteilen. Durch die Wiederholungsanzahl der Übergangsmetallschichten innerhalb einer Einheitszelle lassen sich diese weiter unterteilen. Die meist vorkommenden Typen hierbei sind der O3-, P3- und der P2-Typ.³³ Die P-Typ Materialien zeigen im Vergleich zu den O3-Typ-Strukturen eine deutlich bessere Performanz, wobei der P2-Typ dem P3-Typ superior/präpotent ist.^{18,33–35} Bekannte Vertreter der Klasse sind das P2- $\text{Na}_{0.6}\text{Ni}_{0.22}\text{Al}_{0.11}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$ ³⁴ oder das O3- $\text{Na}_{0.9}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$.³⁶

2.3.2 Preussisch Blau Analoge (PBA)

Eine weitere Klasse der Kathodenmaterialien sind die sogenannten Preussisch Blau Analogen (PBA). Der Name lässt sich auf den Pigment Farbstoff Eisenhexacyanoferrat, welcher je nach historischer Produktionsstätte als Berliner Blau, Pariser Blau oder eben Preußisch Blau bezeichnet wird, zurückführen. Die generelle Formel der PBA lautet $\text{A}_x\text{M}_1[\text{M}_2(\text{CN})_6]_{1-y} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ³⁷, wobei A ein Alkali- bzw. Erdalkalimetall beschreibt und M_1 sowie M_2 durch Übergangsmetalle besetzt sind. M_1 ist durch die Stickstoffatome der Cyanid-Gruppe koordiniert, wohingegen M_2 kohlenstoffkoordiniert vorliegt. Hieraus ergibt sich ein offenes Netzwerk der CN^- -Ionen, welche M_1N_6 und M_2C_6 -Oktaeder verbinden (Abbildung 2). In den so entstehenden großen Lücken lagern sich die A^+ -Kationen sowie das Kristallwasser an.

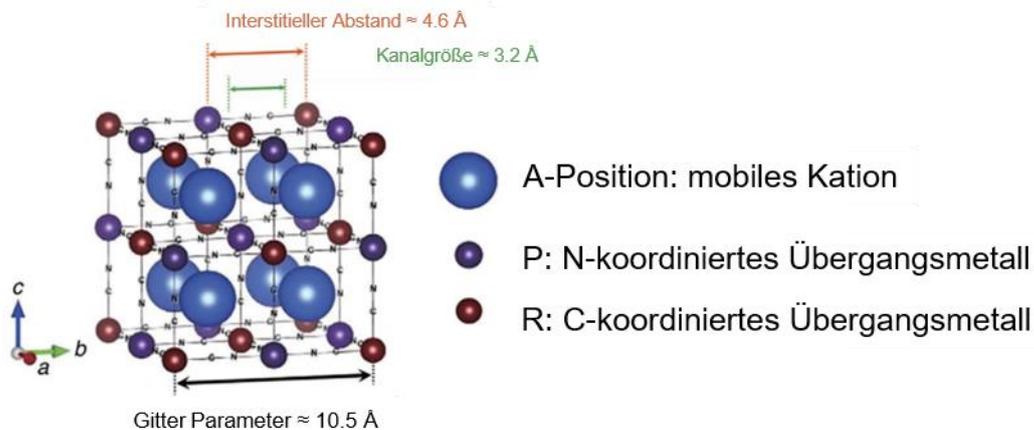


Abbildung 2: Schematische Darstellung der PBA-Struktur.³⁸

Diese großen Lücken bilden offene Kanäle mit Durchmessern von etwa 3.2 \AA sowie Zwischengitterplätze mit einem Abstand von 4.6 \AA , wodurch eine schnelle Festphasendiffusion der Kationen gewährleistet wird.³⁸ Im Falle der NIB sind diese Kationen die Na^+ -Ionen, welche reversibel in die Lücken ein- und ausgelagert werden können. Ein weiterer Vorteil der PBA stellt das einstellbare Lade- und Entladeverhalten dar, welches durch eine Änderung der eingesetzten Übergangsmetalle erreicht werden kann, wobei die Struktur kaum verändert wird.³⁹ Darüber hinaus führt die robuste Struktur des PBA zu einer hohen Zyklenstabilität.⁴⁰

2. Natrium-Ionen-Batterie (NIB)

Aufgrund ihrer geringen Kosten eignen sie sich für den Einsatz für großtechnische Stromspeicheranlagen.^{41,42} PBA sollen schon in den kommenden Jahren den ersten Einsatz in industriellen Batteriesystemen finden. CATL, einer der weltweit größten Batteriehersteller, hat die ersten NIB mit PBA als Kathodenmaterial angekündigt. Neben den vielen positiven Eigenschaften gibt es auch einige Aspekte, die noch verbessert werden können, um die Performanz zu verbessern. Einerseits stellt hierbei die irreversible Phasenumwandlung der PBA während des Lade- bzw. Entladeprozess ein Problem dar.³⁸ Auf der anderen Seite sind das Kristallwasser so wie $M_2(CN)_6$ -Fehlstellen ein Grund für eine reduzierte Kristallinität, was zu einem Kapazitätsverlust führt.⁴⁰ Beispiele für die verschiedenen Variationen an Übergangsmetallen sind das $Na_{1.6}Mn_{0.833}Fe_{0.167}[Fe(CN)_6]$ mit einer Energiedichte von $436 \frac{Wh}{kg}$ gegen eine Natriumanode⁴³ und das $Na_{0.66}Ti[Fe(CN)_6]_{0.92 \cdot \gamma 0.08}$ (γ steht für eine Fehlstelle) mit einer Kapazität von über $90 \frac{mAh}{g}$.⁴⁴

2.3.3 Polyanionische Materialien

Eine der aussichtsreichsten Kandidatenklassen als Kathodenmaterial für die NIB stellen die polyanionischen Materialien dar.⁴⁵ Sie liefern im Vergleich zu den oxidischen Materialien ein höheres Spannungsfenster, ein stabiles Strukturgerüst und eine erhöhte Sicherheit.⁴⁶ Die generelle Formel der polyanionischen Materialien lautet $Na_xM_y(XO_4)_n$ ($X=S, P, Si, As, Mo$ und W ; $M=$ Übergangsmetall). Hierdurch entstehen anionische $(XO_4)^{n-}$ -Einheiten sowie ihre Derivate $(X_mO_{3m+1})^{n-}$, in welchen starke kovalente Bindungen vorliegen.^{46,47} Die polyanionischen Kathodenmaterialien weisen drei charakteristische Eigenschaften auf. Die erste ist ein hohes Redoxpotential, welches auf den einzigartigen induktiven Effekt zurückzuführen ist. Dieser beruht auf der kovalenten Interaktion zwischen den M und O Atomen, welche, laut der Molekülorbitaltheorie, zur Aufspaltung in bindende und antibindende Orbitale führt. Hierbei wird durch die Einführung des stark elektronegativen X -Atoms, die Energiedifferenz zwischen den bindenden und antibindenden Orbitalen erhöht, was zu einem hohem Redoxpotential führt.⁴⁸ Dies kann durch die Einführung einer weiteren, noch stärker elektronegativen Gruppe, wie das F^- oder das OH^- -Ion weiter verstärkt werden. Die starken kovalenten Bindungen sorgen für eine hohe thermische Stabilität. Charakteristisch für die polyanionischen Materialien ist auch eine geringe elektronische Leitfähigkeit, welche auf den elektronischen Wechselwirkungen der XO_4 -Anionen beruht. Ein Beispiel hierfür ist das $Na_3V_2(PO_4)_3$, auf welches in den folgenden Kapiteln genau eingegangen wird.

2.4 Phosphatische Verbindungen

Ein bekannter Vertreter der Phosphate stammt aus der LIB-Technologie und ist das $LiFePO_4$ (LFP), welches als kostengünstige Alternative zum NMC angesehen wird. Aufbauend auf diesem wurde das $NaFePO_4$ (NFP) als potentieller Kandidat für die Verwendung in der NIB

2. Natrium-Ionen-Batterie (NIB)

gesehen. Im Gegensatz zum LFP existieren für das NFP zwei olivine polymorphe Strukturen. Die metastabile Triphylit Phase ($t\text{-NaFePO}_4$) durchläuft hierbei über 480 °C eine irreversible Phasenumwandlung zur thermodynamisch stabilen Maricit Phase ($m\text{-NaFePO}_4$) durchläuft.⁴⁹ Dieses zeigt eine Kapazität von $142\frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ und eine Arbeitsspannung von 2.6 V .⁵⁰ In einer Olivinstruktur kristallisieren ebenfalls das $t\text{-NaMnPO}_4$ ⁵¹ sowie das NaCoPO_4 ⁵². Neben dieser existiert noch eine weitere Gruppe von Phosphaten, die Natrium Super Ionic CONductors (Natrium Super Ionenleiter, NASICON), welche im nächsten Kapitel beschrieben werden.

2.4.1 NASICON-Materialien

2.4.1.1 Struktur

Die NASICON-Materialien weisen ein 3D-Netzwerk, typischerweise mit der rhomboedrischen $R\bar{3}c$ -Symmetrie, auf, welches aus VO_6 -Oktaedern und PO_4 -Tetraedern besteht. Diese formen die sogenannten $\text{M}_2\text{X}_3\text{O}_{12}$ -„Laternen-Einheiten“, welche im Netzwerk zwei verschiedene Zwischenraumpositionen bilden. Die M(1), von welcher es eine pro Formeleinheit gibt, und die M(2)-Position, welche dreimal pro Formeleinheit vorliegt. Diese sind typischerweise mit den Alkali-Ionen, in diesem Fall Na^+ -Ionen, besetzt.⁵³ Die beiden Zwischenraumpositionen, welche aufgrund ihrer Besetzung mit Na-Ionen als Na(1) und Na(2) bezeichnet werden, unterscheiden sich in der Mobilität des Na^+ -Ions in der Position. Das Natrium verbleibt auf den Na(1)-Positionen, wobei es auf den Na(2)-Positionen reversibel ein- und ausgelagert werden kann.⁴⁵ Hierbei zeigt die Na(1)-Position eine sechsfache Koordination (6b), wohingegen die Na(2)-Position eine achtfache Koordination (18e) aufweist. Die Mobilität der Na(2)-Position ergibt sich durch die geringere Bindungsenergie.

2.4.1.2 Probleme und besondere Eigenschaften

Wie die polyanionischen Kathodenmaterialien im Allgemeinen verfügen auch die NASICON-Materialien über eine geringe elektronische Leitfähigkeit. Darüber hinaus weisen sie eine geringere spezifische Kapazität als andere Materialklassen auf.⁵⁴ Aufgrund dessen wurden die verschiedensten Strategien wie Kohlenstoffbeschichtung oder Heteroatomdoping getestet, um diese Problematiken aus dem Weg zu räumen.^{55,56} Auf diese wird im späteren Kapitel genauer eingegangen. Die namensgebende sehr gute Ionen-(Natriumionen)-Leitfähigkeit ermöglicht den NASICON-Materialien, neben dem Einsatz als Kathodenmaterial, die Verwendung als Festkörperelektrolyt in Natriumfestkörperbatterien.⁵⁷ Diese zeigen im Gegensatz zu den sulfidischen und oxidischen Alternativen Vorteile bezüglich chemischer Stabilität, Preis, Toxizität sowie elektrochemischer Stabilität.⁵⁸⁻⁶⁰ Ein Beispiel hierfür ist das $\text{Na}_{3.125}\text{Zr}_{1.75}\text{Sc}_{0.125}\text{Ge}_{0.125}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, mit einer Leitfähigkeit von $4.644\frac{\text{mS}}{\text{cm}^{-1}}$. Hierbei wurden im $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ das Natrium und das Zirkonium teilweise mit Germanium und Scandium substituiert, um die Leitfähigkeit zu steigern.⁶¹

2. Natrium-Ionen-Batterie (NIB)

2.4.2 Single Phosphate

Da den NASICON-Materialien aufgrund ihrer großen Arbeitsspannung und ihrem stabilen 3D-Netzwerk ein großes Potential als Kathodenmaterial für Natrium-Ionen-Batterien nachgesagt wird,⁶² ist in den letzten Jahren eine Vielzahl verschiedenster Verbindungen synthetisiert worden.⁶³ Gründe hierfür sind die unterschiedlichen Standardpotentiale sowie unterschiedliche Löslichkeiten und Reaktivitäten. Die einfachsten Vertreter sind hierbei die Single Phosphate mit der Formel $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{PO}_4)_3$. Hierbei wird M von einem einzelnen, singulären Übergangsmetall besetzt. Der bekannteste Vertreter ist das Natriumvanadiumphosphat (NVP).

2.4.3 Natriumvanadiumphosphat (NVP)

Das Natriumvanadiumphosphat (NVP) gilt als einer der aussichtsreichsten Kandidaten für die Verwendung als Kathodenmaterial in NIBs.⁶⁴ Mit einer theoretischen Kapazität von etwa $118 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ und einer Arbeitsspannung von 3.4 V ergibt sich eine Energiedichte von $400 \frac{\text{Wh}}{\text{g}}$ gegen eine Natriumanode in einem Spannungsfenster von 2.3 V – 3.9 V.^{65,66} Charakteristisch für den Spannungsverlauf des NVP ist hierbei ein Plateau bei der Arbeitsspannung von 3.4 V, welches dem Redox-Paar $\text{V}^{3+} \rightleftharpoons \text{V}^{4+}$ zuzuordnen ist (Abbildung 3).

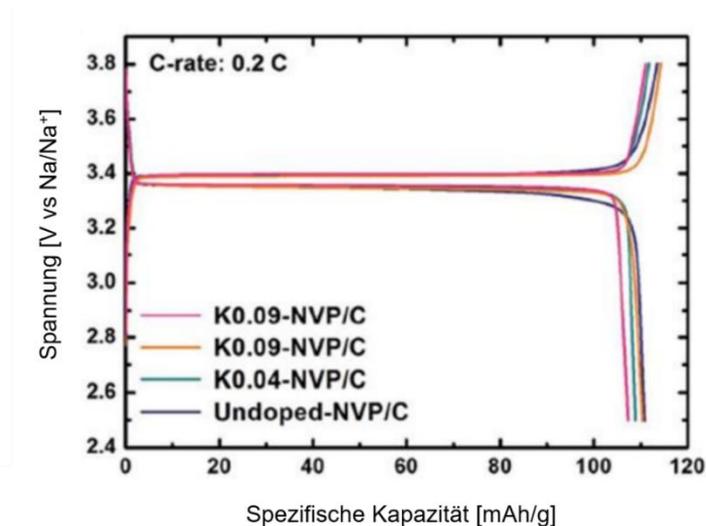


Abbildung 3: Charakteristische Lade- & Entladekurven unterschiedlich dotierter NVP-Kathoden mit dem Plateau bei 3.4 V.⁶⁷

Ein Grund für die große Aufmerksamkeit, welche dem NVP zuteilwird, liegt in seiner hohen Ratenfähigkeit, welche bei NVP/C-Kompositen erreicht wird. Hierbei werden Ströme von C-Raten bis zu 200 C verwendet, wobei noch Kapazitäten von bis zu $55 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ erreicht werden.⁶⁶ Dies wird durch die Struktur des NVP ermöglicht, welche in vier verschiedenen Formen vorliegen kann. Über 200 °C liegt fast ausschließlich die rhomboedrische Form mit der $R\bar{3}c$ -Struktur vor (Abbildung 4).⁶⁷ Diese weist VO_6 -Oktaeder sowie PO_4 -Tetraeder auf, welcher über Ecken verbunden sind und somit zwei verschiedene Natriumpositionen bedingen.

2. Natrium-Ionen-Batterie (NIB)

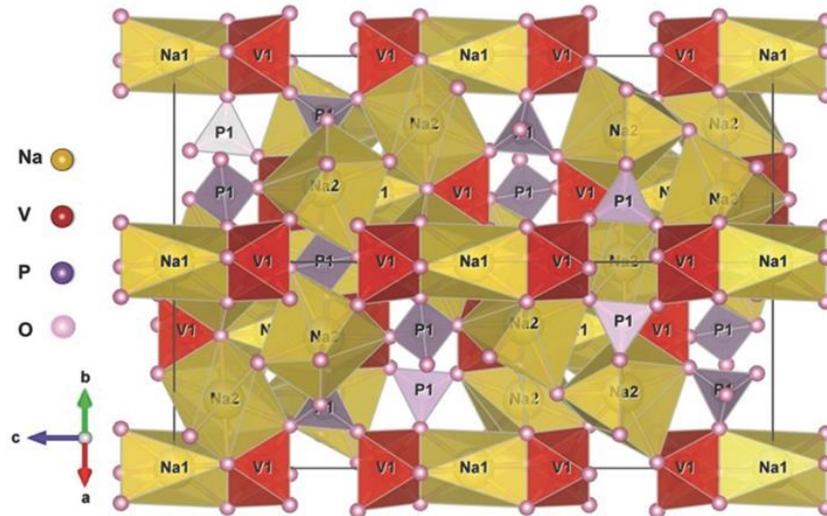


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Kristallstruktur des NVP mit der rhomboedrischen Raumgruppe $R\bar{3}c$.⁶⁷

Die Ein- und Auslagerung erfolgt hierbei über die Na(2)-Position, welche mit zwei Natriumionen besetzt ist, was bei einer Temperatur von 100 K zu einer Besetzung von 66 % führt. Mit einer Erhöhung der Temperatur ändert sich diese jedoch, wodurch die Struktur des NVP ausgedehnt wird, was Platz für mehr Natriumionen bietet. Aufgrund dessen können weitere Na^+ -Ionen eingelagert werden, was die Verwendung als Anodenmaterial ermöglicht. Ebenfalls kann bei der Verwendung des NVP als Kathodenmaterial und der Zyklierung gegen eine metallische Natriumanode eine reversible Kapazität von bis zu $235 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ erreicht werden. Dies entspricht einer reversiblen Inter- und Deinterkalation von vier Na^+ -Ionen, wobei hier das Natriumvanadiumphosphat in einem Spannungsfenster zwischen 3.8 V und 1.5 V zyklert wurde.⁶⁸

Wie die oben beschriebenen Beispiele für NASICON-Materialien tritt auch beim NVP die Problematik einer geringen elektronischen Leitfähigkeit auf.⁶⁷ Um diese zu überwinden wurden die verschiedensten Strategien entwickelt. Eine Möglichkeit hierbei ist die Verkürzung der Diffusionswege durch die Synthese von nanoskaligen Partikeln.^{69,70} Ebenfalls ist die Einbettung des Materials in eine Kohlenstoffmatrix eine Option.^{71,72} Eine Möglichkeit diese beide Optionen⁷³ zu verbinden ist die Synthese von hierarchisch strukturierten Materialien.^{74,75} Durch diese Optimierungen wurden bereits Kapazitäten von bis zu $116 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ erreicht, was beinahe der theoretischen Kapazität entspricht.⁷⁶ Ein weiterer Vorteil der hierarchischen Strukturierung ist der Ausgleich der Volumenausdehnung von bis zu etwa 9.3 %, welche das NVP während dem Lade- bzw. Entladeprozess durchläuft.⁷⁷ Das größte Problem des NVP liegt in seinem hohen Vanadiumanteil, wobei dieser zwar das Material in Sachen Stabilität und Ratenbeständigkeit verbessert, jedoch für die industrielle Verwendung ein Problem darstellt. Grund hierfür sind die Kritikalität des Vanadiums in Sachen Nachhaltigkeit sowie Kosten. Hierbei muss das

2. Natrium-Ionen-Batterie (NIB)

Vanadium zumindest teilweise durch andere Elemente ersetzt werden, um konkurrenzfähig zu sein.⁷⁸

2.4.4 Gemischte Phosphate

Die generelle Formel der gemischten Phosphate lautet $\text{Na}_x\text{M}_y\text{M}'_z(\text{PO}_4)_3$, wobei M und M' durch Übergangsmetalle besetzt sind. Hierbei teilen sich die Metalle die Plätze auf den MO_6 -Oktaedern. Ein bekannter Vertreter aus der Lithiumbatterietechnologie ist hierbei das $\text{Li}(\text{Mn,Fe})\text{PO}_4$ (LMFP), welches als Alternative zum LFP gilt, da es durch den Mangananteil eine höhere Energiedichte aufweist.⁷⁹ Dieses Beispiel zeigt gut die Idee der gemischten Phosphate auf. Durch das Mischen verschiedener Übergangsmetalle werden die unterschiedlichen positiven Eigenschaften dieser kombiniert, um eine Steigerung der Performanz sowie der Eigenschaften zu erlangen. Hierbei gibt es eine große Anzahl an den unterschiedlichsten Kombinationen, wie beispielsweise das $\text{Na}_2\text{TiV}(\text{PO}_4)_3$ oder das $\text{Na}_3\text{MnZr}(\text{PO}_4)_3$. Das $\text{Na}_3\text{FeV}(\text{PO}_4)_3$ zeigt beispielsweise sowohl eine hohe Ratenbeständigkeit, für welche vor allem Vanadiumverbindungen bekannt sind, als auch eine hohe Stabilität, welche vom Eisen ausgeht. Durch den gleichen Effekt kann auch die Energiedichte erhöht werden. Hierbei werden Metalle mit einem höheren Redoxpotential wie beispielsweise das $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ genutzt. Hierdurch wird die Arbeitsspannung und somit die Energiedichte erhöht. Ebenfalls kann die teilweise Substitution zu einer Reduktion der Kosten führen und dafür sorgen, dass die Nachhaltigkeit des Materials steigt. Ein Beispiel hierfür ist das $\text{Mn}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$.⁸⁰

2.4.5 Natriummanganvanadiumphosphat (NMVP)

Das Natriummanganvanadiumphosphat mit der Formel $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ weist eine rhomboedrische $R\bar{3}c$ -Struktur auf.⁸¹ Hierbei bilden sich MnO_6 und VO_6 -Oktaeder in gleicher Häufigkeit aus und sind über Ecken mit den PO_4 -Tetraedern des Phosphats verbunden. Somit finden sich ebenfalls zwei Natriumpositionen, wobei die immobile Na(1)-Position mit einem Na^+ sowie die mobile Na2-Position, wobei hier die drei Lagen, innerhalb der asymmetrischen Einheit, mit drei Na^+ vollständig besetzt sind (Abbildung 5).⁸² Während des Ladevorgangs werden die Natriumionen aus der Na(2)-Position ausgelagert und beim Entladen wieder eingelagert.⁸³ In dieser Weise können reversibel zwei Na^+ -Ionen inter- und deinterkaliert werden. Die Auslagerung des dritten Natriumions ist irreversibel und führt zu einer starken Degradation.⁸⁴ Somit weist das NMVP eine reversible Kapazität von $111 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ auf, was zu einer Energiedichte von $380 \frac{\text{Wh}}{\text{kg}}$ gegen eine Natriumanode führt.⁸⁵ Die etwas geringere Kapazität als beim NVP kommt durch das zusätzliche Natrium-Ion zustande, welches die molare Masse erhöht und damit die spezifische Kapazität reduziert.

2. Natrium-Ionen-Batterie (NIB)

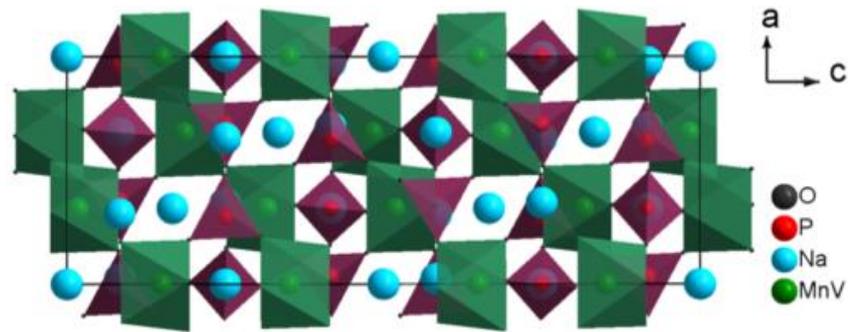


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Kristallstruktur des NMVP mit der rhomboedrischen Raumgruppe $R\bar{3}c$.⁸⁶

Die teilweise Substitution von Vanadium aus dem NVP, welches für seine gute Stabilität und Ratenbeständigkeit bekannt ist, durch Mangan sorgt für eine Senkung der Produktionskosten und Toxizität.⁸⁵ Darüber hinaus wird durch die Erhöhung der Arbeitsspannung die Energiedichte erhöht.⁸⁷ Diese kommt durch die Aktivierung des Redoxpotentials Mn^{2+}/Mn^{3+} , welches bei einer Spannung von 3.6 V auftritt. Somit ergeben sich für den Auslagerungsmechanismus zwei Phasenumwandlungen, wobei jeweils ein Na^+ -Ion ausgelagert wird. Die erste Stufe tritt bei 3.4 V auf und ist der Oxidation von V^{3+} zu V^{4+} zuzuordnen. Hierbei bleibt die Struktur nahezu unverändert und es liegt $Na_3MnV(PO_4)_3$ vor, wobei die Na(2)-Position mit 2 Na^+ -Ionen zu 66 % besetzt ist, während die Na(1)-Position weiterhin mit einem Na^+ -Ion voll besetzt bleibt. Die Auslagerung des zweiten Natriums tritt bei 3.6 V auf, was der Oxidation von Mn^{2+} zu Mn^{3+} zuzuordnen ist. Im Anschluss an diese wird die Na1-Position instabil, wodurch sich eine neue Na(3)-Position ergibt. Hierdurch ändert sich die Struktur und es liegt $Na_2MnV(PO_4)_3$ als $Na(2)Na(3)MnV(PO_4)_3$ vor, mit einer Struktur, die weiterhin zur $R\bar{3}c$ -Raumgruppe gehört.⁸⁴ Durch diesen zweistufigen Prozess und die Aktivierung verschiedener Redoxpaare ergeben sich im Potentialverlauf zwei Plateaus bei 3.4 V und 3.6 V (Abbildung 6).

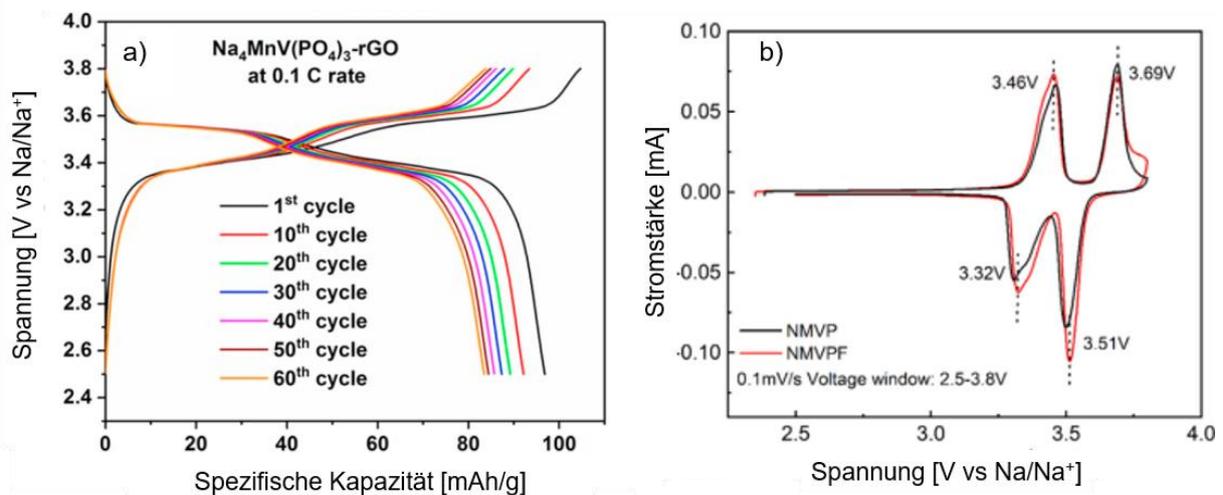
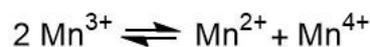


Abbildung 6: Abbildungen a) Lade- und Entladekurven des NMVP bis zum 60. Zyklus⁸⁸ und b) Cyclovoltagramme des NMVP und NMVPF.⁸⁷

3. Hierarchische Strukturierung

Diese Redoxpaare zeigen sich auch bei cyclovoltametrischen Untersuchungen und lassen sich gut zuordnen. Die Volumenänderung während des Ladevorgangs beläuft sich auf etwa 7.4 % und liegt somit unter der des NVP. Da die elektronische Leitfähigkeit des NMVP wie bei den meisten NASICON-Materialien zu gering ist muss sie durch eine Kohlenstoffmatrix erhöht werden. Ein weiteres Problem bei allen manganhaltigen Kathodenmaterialien ist die Lösung des Mangans aus der Elektrode in den Elektrolyten, wodurch die Stabilität negativ beeinflusst wird. Dies liegt an der Disproportionierung des Mangans, wobei aus zwei dreiwertigen Manganionen ein zweiwertiges sowie ein vierwertiges Manganion entstehen (Formel 1). Darüber hinaus wird die Stabilität durch den Jahn-Teller-Effekt des Mn^{3+} -ions geschwächt.⁸⁹

Formel 1: Disproportionierung des dreiwertigen Mangans.



3. Hierarchische Strukturierung

Hierarchie bezeichnet eine stufenmäßige, auf Überordnung und Unterordnung beruhende, Ordnung.⁹⁰ Hieraus leitet sich die hierarchische Strukturierung ab, bei welcher einzelne Elemente anderen untergeordnet sind.⁹¹ Der Begriff wird in den verschiedensten Bereichen wie der Biologie⁹², Psychologie⁹³ und den Materialwissenschaften verwendet.^{94,95} Bei letzterem gelten Materialien als hierarchisch strukturiert, wenn sich kleine Partikel, welche oft Größen im nanoskaligen Bereich aufweisen, zu größeren Partikeln anordnen und hierdurch poröse Strukturen entstehen. Die kleinen Partikel werden dabei als Primärpartikel und die größeren als Sekundärpartikel bezeichnet.⁹⁶ Solche Systeme werden als Katalysatoren⁹⁷, zur kontrollierten Medikamentenfreigabe⁹⁸ sowie in Batterien und anderen Energiespeichersystemen genutzt.⁹⁹

3.1 Vorteile der hierarchischen Strukturierung

Um die elektrochemische Performanz von Batteriematerialien zu optimieren gibt es neben der Variation der Zusammensetzung¹⁰⁰ noch andere Wege. Ebenso hat die Morphologie der verwendeten Materialien einen Einfluss.¹⁰¹ Ein Parameter hierbei ist die Partikelgröße, wobei die Verwendung von Nanopartikeln zu einer Verkürzung der Diffusionswege führt.^{69,70} Darüber hinaus kann durch die kleineren Partikel die mechanische Stabilität erhöht werden, wodurch die Bildung von Rissen im Material reduziert werden kann.¹⁰² Jedoch führt das Verwenden reiner Nanopartikel zu Nebenreaktionen¹⁰³, Agglomeration und einer geringen Klopfdichte.¹⁰⁴ Das Anordnen dieser zu einem nanostrukturierten Aktivmaterial mit einer Nanoporosität führt zu besseren elektronischen Eigenschaften während der Zyklierung.¹⁰⁵ Diese sogenannten hierarchisch strukturierten Materialien zeigen eine verbesserte elektrochemische Performanz als das Bulkmaterial.⁷⁵ Gründe hierfür sind die oben bereits erwähnten kurzen Diffusionswege sowie die Porosität dieser Materialien, welche für ein Abdämmen der Volumenausdehnung

3. Hierarchische Strukturierung

während der Natrium Ein- und Auslagerung sorgt.^{71,72} Ein weiterer Vorteil der porösen Struktur ist, dass hierdurch ein Eindringen des Elektrolyts in das Aktivmaterial ermöglicht wird, was zu einer deutlichen Steigerung der ionischen Leitfähigkeit führt.⁷⁵ Die hierarchische Strukturierung ermöglicht ebenfalls die Erzeugung von homogenen Kompositmaterialien, wodurch die geringe Leitfähigkeit einiger Materialien durch eine Kohlenstoffmatrix erhöht werden kann.⁶⁴

3.2 Synthesestrategien

Für die Erzeugung einer hierarchischen Strukturierung gibt es mehrere Möglichkeiten. Eine Methode für die Herstellung hierarchisch strukturierter Zeolithe ist hierbei die sogenannte Kohlenstofftemplatierung. Hierbei werden kohlenstoffhaltige Materialien während der Kristallisation in die Zeolithe eingebaut und anschließend oxidativ entfernt, wodurch mesoporöse Strukturen entstehen.¹⁰⁶ Eine ähnliche Strategie wurde auch für die Synthese hierarchisch poröser NVP/C-Komposite verwendet.¹⁰⁷ Da sich eine solche Methode nicht für die Synthese von hierarchisch strukturierten sphärischen Granulaten eignet, wurde in dieser Arbeit die Sprühtrocknung verwendet.

Sprühtrocknung

Eine oft genutzte Technik für die Synthese hierarchisch strukturierter Materialien ist die Sprühtrocknung.¹⁰⁸ Der Sprühtrocknungsvorgang besteht aus drei Stufen, angefangen bei der Zerstäubung einer flüssigen Einspeisung. Die so entstehenden Tropfen werden mit einem beheizten Gasstrom gemischt, um das Löse- bzw. Dispersionsmittel zu entfernen. Abschließend erfolgt die Abtrennung des getrockneten Pulvers vom Gasstrom.¹⁰⁹ Typischerweise entstehen hierbei Tropfen mit unterschiedlichen Größen und Trajektorien.¹¹⁰ Hierbei kann die Tropfengröße durch eine Erhöhung der Zerstäubungsenergie sowie einer Reduktion der Viskosität reduziert werden, wodurch sich die Partikelgröße variabel einstellen lässt.¹¹¹ Ein Vorteil der Sprühtrocknung ist die Erzeugung von homogenen Präkursormaterialien. Darüber hinaus lässt sich die Synthese gut skalieren, wodurch die Synthese von größeren Ansätzen keiner großen Variation bedarf.^{112,113} Die hierarchische Strukturierung ergibt sich, da bei der Verwendung einer Suspension, welche kolloidale Nanopartikel enthält (Primärpartikel), beim Sprühen nanostrukturierte Partikel entstehen (Sekundärpartikel).¹¹⁴ Neben der Partikelgröße lässt sich auch die Beschaffenheit gezielt einstellen.¹¹⁵ Die maximale strukturelle Stabilität der Lösung bzw. Suspension ist in der sphärischen Form, wodurch sich sphärische Tropfen bilden. Hierbei entsteht die sphärische Morphologie der bei der Synthese gebildeten Partikel.¹¹⁶ Die Veränderung des Massenanteils¹¹⁷ und der Wärmetransferparameter¹¹⁸ kann zu einer Veränderung der sphärischen Morphologie führen, wodurch einzigartige Formen entstehen. Darüber hinaus können durch die Verwendung von Templaten, welche anschließend chemisch oder thermisch entfernt werden, poröse Partikel mit einstellbaren Porengrößen erzeugt werden.¹¹⁹

4. Experimentalteil

Für die Synthese der verschiedenen NASICON-Kohlenstoffkomposite wurden verschiedene Syntheseparameter wie der Kohlenstoffgehalt, die Kalzinierungsatmosphäre und der Mahlgrad variiert. Die Variation dieser und die hieraus resultierenden Materialien wird in diesem Kapitel erklärt. Ebenso ist der Umstieg von der ethanolischen Suspension hin zur wässrigen Lösung gezeigt. Eine Übersicht über die Einwaagen der Edukte für die Synthese der verschiedenen Präkursoren sowie die Kalzinierungsatmosphären sowie –temperaturen der NVP-Materialien ist im Appendix in Tabelle 10, Tabelle 11 und Tabelle 12 gezeigt.

4.1 Alkoholische Suspension

In Abbildung 7 ist eine schematische Darstellung der Syntheseroute zu sehen.

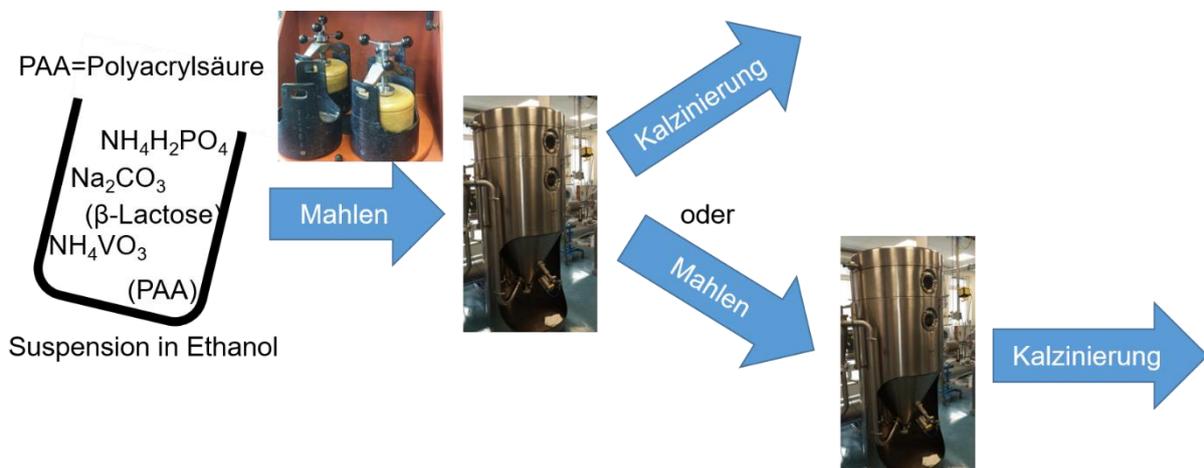


Abbildung 7: Schematische Darstellung der ethanolischen NVP/C-Synthese bestehend aus mahlen der ethanolischen Suspension, Sprühtrocknung und anschließendem Mahlvorgang und Kalzinierung oder direkter Kalzinierung.

4.1.1 Präkursoren

Für die Präkursoren wurden Natriumcarbonat (Na_2CO_3), Ammoniumdihydrogenphosphat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) und Ammoniummetavanadat (NH_4VO_3) im molaren Verhältnis 3:6:4 in Ethanol für 5 h bei 200 rpm in der Planetenkugelmühle gemahlen. Hierbei entstand der Präkursor NVP-ohneC-Pre. Zusätzlich wurden unterschiedliche Mengen an den beiden Kohlenstoffquellen Polyacrylsäure (PAA, $M_n=1800$) und β -Lactose zugegeben. So entstanden durch die Zugabe von 5 Gew.-% der Kohlenstoffquellen der Präkursor NVP-wenigC-Pre und bei 16.7 Gew.-% NVP-C-Pre. Eine tabellarische Übersicht über die Einwaagen für die Präkursoren befindet sich im Anhang.

4.1.2 NVP-ohneC

Es wurden 19.70 g Natriumcarbonat (Na_2CO_3 , 0.19 mol, 1.00 Äq.), 42.45 g Ammoniumdihydrogenphosphat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 0.37 mol, 2.0 Äq.), 28.84 g Ammoniummetavanadat (NH_4VO_3 ,

4. Experimentalteil

0.25 mol, 1.3 Äq.) und 350 g ZrO₂-Mahlkugeln (ø 3 mm) mit 200 ml Ethanol für 5 h bei 200 rpm in der Planetenkugelmühle gemahlen. Anschließend wurde diese Suspension über Nacht stehen gelassen und am nächsten Morgen für 1 h bei 200 rpm erneut gemahlen. Da anschließend kein Ethanol mehr vorhanden war, wurde erneut 200 ml Ethanol zugegeben und für 1 h bei 200 rpm gemahlen. Zum Mahlen wurde eine Pulverisette 5 der Firma Fritsch verwendet. Die hierbei entstandene Suspension wurde durch Sieben von den Mahlkugeln getrennt und mit Ethanol verdünnt. Abschließend erfolgte die Sprühtrocknung mit einem MobileMinor Sprühtrockner der Firma GEA. Die Eingangstemperatur lag bei 150 °C und die Ausgangstemperatur bei 95 °C, wodurch ca. 53 g NVP-ohneC-Pre synthetisiert wurden, wobei 25 g der Zyklon-Fraktion und 28 g der Turmfraktion zuzuordnen waren. Die Zyklon- und Turmfraktion wurden vereint und anschließend mit einem 50 µm Sieb gesiebt. Der im Sieb verbleibende Rest wurde verworfen. Das NVP-ohneC-Pre wurde im Retortenofen CWF 13 der Firma Carbolite Gero kalziniert. Hierbei wurde zuerst auf 400 °C erhitzt, worauf eine Haltezeit von 4 h folgte. Anschließend wurde auf 750 °C erhitzt und diese für 12 h gehalten. Hierbei wurde eine Heizrate von $5 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$ und ein Argonstrom von $90 \frac{\text{L}}{\text{h}}$ verwendet. Die Abkühlung erfolgte mit $5 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$, wobei bei niedrigeren Temperaturen der Ofen aufgrund fehlender aktiver Kühlung

langsamer abkühlt. **NVP/C-wenigC**

Es wurden 19.70 g Na₂CO₃ (0.19 mol, 1.0 Äq.), 42.45 g NH₄H₂PO₄ (0.37 mol, 2.0 Äq.), 28.84 g NH₄VO₃ (0.25 mol, 1.3 Äq.), 1.28 g β-Lactose, 3.5 g Polyacrylsäure (Mn=1800) und 350 g ZrO₂-Mahlkugeln (ø 3 mm) mit 200 ml für 5 h bei 200 rpm in der Planetenkugelmühle gemahlen. Die Suspension wurde über Nacht stehen gelassen und am nächsten Morgen erneut für 1 h bei 200 rpm gemahlen. Die Mahlkugeln wurden durch Sieben abgetrennt und die Suspension mit Ethanol verdünnt. Abschließend erfolgte eine Sprühtrocknung mit einem MobileMinor Sprühtrockner der Firma GEA, wobei eine Eingangstemperatur von 150 °C und eine Ausgangstemperatur von 95 °C gewählt wurde. Es wurden ca. 55 g NVP-wenigC-Pre erhalten, wobei 26 g der Zyklonfraktion und 29 g der Turmfraktion zuzuordnen waren. Die Zyklon- und Turmfraktion wurden vereint und anschließend mit einem 50 µm Sieb gesiebt. Der im Sieb verbleibende Rest wurde verworfen. Das NVP-wenigC-Pre wurde in einem Retortenofen CWF 13 der Firma Carbolite Gero kalziniert. Hierbei wurde zuerst auf 400 °C erhitzt, worauf eine Haltezeit von 4 h folgte. Anschließend wurde auf die Endkalzinierungstemperatur erhitzt und diese für 12 h gehalten. Hierbei wurde eine Heizrate von $5 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$ und ein Argonstrom von $90 \frac{\text{L}}{\text{h}}$ verwendet. Die Abkühlung erfolgte mit $5 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$, wobei bei niedrigeren Temperaturen der Ofen aufgrund fehlender aktiver Kühlung langsamer abkühlt. Als Endkalzinierungstemperaturen wurden 700 °C, 750 °C und 800 °C verwendet und die Materialien hiernach benannt, wodurch sich NVP-wenigC-700-Ar, NVP-wenigC-750-Ar und NVP-wenigC-800-Ar erhalten wurden.

4. Experimentalteil

4.1.4 NVP/C-C

In drei Mahlbecher wurden jeweils 19.70 g Na_2CO_3 (0.19 mol, 1.0 Äq), 42.45 g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (0.37 mol, 2.0 Äq.), 28.84 g NH_4VO_3 (0.25 mol, 1.3 Äq.), 4.89 g β -Lactose 13.39 g PAA, 350 g ZrO_2 -Mahlkugeln (\varnothing 3 mm) mit 200 ml Ethanol für 5 h bei 200 rpm in der Planetenkugelmühle gemahlen. Die Suspension wurde über Nacht stehen gelassen und am nächsten Morgen erneut für 1 h bei 200 rpm gemahlen. Die Mahlkugeln wurden durch Sieben abgetrennt und die Suspension mit Ethanol verdünnt. Abschließend erfolgte eine Sprühtrocknung mit einem MobileMinor Sprühtrockner der Firma GEA, wobei eine Eingangstemperatur von 150 °C und eine Ausgangstemperatur von 95 °C gewählt wurde. Es wurden ca. 217 g NVP-C-Pre erhalten, wobei 105 g der Zyklonfraktion und 111 g der Turmfraktion zuzuordnen waren. Die Zyklon- und Turmfraktion wurden vereint und anschließend mit einem 50 μm Sieb gesiebt. Das gesiebte NVP-C-Pre wurde in einem Retortenofen CWF 13 der Firma Carbolite Gero kalziniert. Hierbei wurde zuerst auf 400 °C erhitzt, worauf eine Haltezeit von 4 h folgte. Anschließend wurde auf die Endkalzinierungstemperatur erhitzt und diese für 12 h gehalten. Hierbei wurde eine Heizrate von $5 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$ und ein Argonstrom von $90 \frac{\text{L}}{\text{h}}$ verwendet. Die Abkühlung erfolgte mit $5 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$, wobei bei niedrigeren Temperaturen der Ofen aufgrund fehlender aktiver Kühlung langsamer abkühlt. Als Endkalzinierungstemperaturen wurden 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C und 950 °C verwendet und die Materialien hiernach benannt, wodurch NVP-C-750-Ar, NVP-C-800-Ar und NVP-C-850-Ar, NVP-C-900-Ar und NVP-C-900-Ar erhalten wurden. Durch die Verwendung des gleichen Temperaturprogramms unter einer Argon-Wasserstoffatmosphäre, wobei ein Gasgemisch im Verhältnis Argon zu Wasserstoff von 97:3 verwendet wurde sowie einer Endkalzinierungstemperatur von 850 °C, wurde das NVP-C-850-Ar/ H_2 erhalten.

Für die Variation des Mahlgrads wurden 64.95 g des Siebrests in der Rührwerkskugelmühle für etwa 2 h bei 3000 rpm gemahlen. Hierbei wurde eine Suspension mit einem Feststoffgehalt von etwa 14 % verwendet. Der Durchmesser der verwendeten ZrO_2 -Mahlkugeln lag bei 0.2 mm. Anschließend erfolgte ein Sprühtrocknungsvorgang mit einem MobileMinor Sprühtrockner der Firma GEA für welchen die Suspension mit 1250 ml Ethanol verdünnt wurde. Die Eingangstemperatur lag bei 170 °C und die Ausgangstemperatur bei 95 °C. Das hierbei entstandene Pulver wurde in einem Retortenofen CWF 13 der Firma Carbolite Gero kalziniert. Hierbei wurde zuerst auf 400 °C erhitzt, worauf eine Haltezeit von 4 h folgte. Anschließend wurde auf 850 °C erhitzt und dies für 12 h gehalten. Hierbei wurde eine Heizrate von $5 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$ und ein Gasstrom von $90 \frac{\text{L}}{\text{h}}$ und ein Argon-Wasserstoffgemisch im Verhältnis 97:3 verwendet, um NVP-C-850-Ar/ H_2 -fein zu erhalten. Um NVP-C-850-Ar-fein zu erhalten, wurde ein Gasstrom von $90 \frac{\text{L}}{\text{h}}$ Argon verwendet. Die Abkühlung erfolgte mit $5 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$, wobei bei niedrigeren Temperaturen der Ofen aufgrund fehlender aktiver Kühlung langsamer abkühlt.

4. Experimentalteil

Für einen **ersten Hochskalierungsansatz HS1** wurden in vier Mahlbehältern jeweils 19.69 g Na_2CO_3 (0.19 mol, 1.0 Äq.), 42.45 g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (0.37 mol, 2.0 Äq.), 28.84 g NH_4VO_3 (0.25 mol, 1.3 Äq.), 4.89 g β -Lactose, 13.39 g PAA (Mn=1800) und 350 g ZrO_2 -Mahlkugeln (\varnothing 3 mm) mit 200 ml Ethanol für 5 h in der Planetenkugelmühle bei 200 rpm gemahlen. Die Suspensionen wurden über Nacht stehen gelassen und anschließend erneut für 1 h bei 200 rpm in der Planetenkugelmühle gemahlen. Anschließend wurde für 4 h bei 3000 rpm in der Rührwerkskugelmühle gemahlen, wobei 5000 ml Ethanol als Dispergiermittel und ZrO_2 -Mahlkugeln mit 0.2 mm-Durchmesser verwendet. Die Suspension wurde mit einer Eingangstemperatur von 155 °C und einer Ausgangstemperatur von 95 °C in einem MobileMinor Sprühtrockner der Firma GEA gesprüht. Hierbei sind 279 g Zyklonfraktion und 93 g Turmfraktion des HS1-Pre entstanden. Diese wurden vereint und in einem Retortenofen CWF 35 der Firma Carbolite Gero kalziniert. Hierbei wurde zuerst auf 450 °C erhitzt, worauf eine Haltezeit von 2 h folgte. Hierbei wurde eine Heizrate von $1 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$ verwendet. Anschließen wurde auf 850 °C erhitzt und dies für 12 h gehalten. Hierbei wurde eine Heizrate von $5 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$ und ein Gasstrom von $90 \frac{\text{L}}{\text{h}}$ Argon verwendet. Die Abkühlung erfolgte mit $5 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$, wobei bei niedrigeren Temperaturen der Ofen aufgrund fehlender aktiver Kühlung langsamer abkühlt. Hierbei entstanden 230 g HS1, welches nach dem Kalzinieren in der Mörsermühle zerkleinert und anschließend mit einem 32 μm -Sieb gesiebt wurde.

4.2 Wässrige Synthese von NVP/C-Kompositen

In Abbildung 8 ist eine schematische Darstellung der NVP/C-Synthese aus einer wässrigen Lösung gezeigt.



Abbildung 8: Schematischer Übersicht über die wässrige Synthese der NVP/C-Komposite bestehend aus Lösen der Edukte in H_2O bei 72 °C, anschließender Sprühtrocknung, darauffolgender Kalzinierung inklusive Mahlvorgang, erneuter Sprühtrocknung und abschließender zweiter Kalzinierung.

4.2.1 HS-Chargen

Für die **Synthese von HS2** wurden 78.78 g Na_2CO_3 (0.74 mol, 1.0 Äq.), 169.8 g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (1.48 mol, 2.0 Äq.), 115.4 g NH_4VO_3 , (0.99 mol, 1.3 Äq.) und 53.4 g PAA (Mn=1800) in 7 L

4. Experimentalteil

Wasser bei 65 °C gelöst. Die Lösung wurde über das Wochenende gerührt, wobei die Heizplatte ausfiel, wodurch die Lösung abkühlte und eine Suspension entstand. Diese Suspension wurde in einem MobileMinor Sprühtrockner der Firma GEA gesprüht, wobei die Lösung erneut erhitzt wurde. Durch das Erhitzen wurde während des Sprühtrocknens aus der Suspension eine Lösung. Hierbei wurde eine Eingangstemperatur von 210 °C und eine Ausgangstemperatur von 112 °C verwendet. Die hierbei entstandenen 310 g wurden in einem Retortenofen CWF 35 der Firma Carbolite Gero kalziniert. Hierbei wurde zuerst auf 450 °C erhitzt, worauf eine Haltezeit von 2 h folgte. Hierbei wurde eine Heizrate von $1 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$ verwendet. Anschließend wurde auf 700 °C erhitzt und diese Temperatur für 2 h gehalten. Hierbei wurde eine Heizrate von $3 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$ und ein Gasstrom von $120 \frac{\text{L}}{\text{h}}$ Argon verwendet. Die Abkühlung erfolgte mit $5 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$, wobei bei niedrigeren Temperaturen der Ofen aufgrund fehlender aktiver Kühlung langsamer abkühlt. Die hierbei entstandenen 215 g vorkalziniertes Pulver wurden mit der Mörsermühle zerkleinert und anschließend für 3 h bei 3000 rpm in der Rührwerkskugelmühle gemahlen. Hierbei wurden 1.86 g Dolupix CE 64 als Dispergator zugegeben und ZrO₂-Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 0.2 mm verwendet. Vor dem Sprühtrocknungsvorgang in einem MobileMinor Sprühtrockner der Firma GEA mit einer Eingangstemperatur von 210 °C und einer Ausgangstemperatur von 112 °C erfolgte die Zugabe einer Lösung von 19.56 g β-Lactose sowie 2.2 g Polyethyleglykol (PEG, Mn=400). Hierbei wurden etwa 3000 ml Suspension verwendet, was zu einem Feststoffgehalt von 7 % entsprach. Die hierbei entstandenen 227 g Pulver wurden in einem Retortenofen CWF 35 der Firma Carbolite Gero kalziniert. Hierbei wurde auf 850 °C erhitzt, worauf eine Haltezeit von 12 h folgte. Hierbei wurde eine Heizrate von $3 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$ und ein Gasstrom von $240 \frac{\text{L}}{\text{h}}$ und ein Argon-Wasserstoffgemisch im Verhältnis 97:3 verwendet. Beim Abkühlen wurde bei 400 °C auf Argon gewechselt. Hierbei wurden 196 g Zyklonfraktion und 61 g Turmfraktion erhalten, welche vereint, in der Mörsermühle zerkleinert und gesiebt wurden. Für die **Synthese des HS3** wurde die Synthese des HS2 mit einem Volumen von 4 L Wasser wiederholt. Hierbei wurden 182 g Pulver erhalten, welches in der Mörsermühle zerkleinert und gesiebt wurden.

Für die **Synthese von HS4** wurden 19.69 g Na₂CO₃ (0.19 mol, 1.0 Äq.), 42.45 g NH₄H₂PO₄ (0.38 mol, 2.0 Äq), 28.84 g NH₄VO₃ (0.25 mol, 1.3 Äq.) und 13.39 g β-Lactose in 1 L Wasser bei 72 °C gelöst. Diese Lösung wurde in einem MobileMinor Sprühtrockner der Firma GEA gesprüht, wobei die Lösung konstant auf 72 °C erhitzt wurde. Hierbei wurde eine Eingangstemperatur von 210 °C und eine Ausgangstemperatur von 112 °C verwendet. Die hierbei entstandenen 45 g wurden in einem Retortenofen CWF 35 der Firma Carbolite Gero kalziniert. Hierbei wurde zuerst auf 450 °C erhitzt, worauf eine Haltezeit von 2 h folgte. Hierbei wurde eine Heizrate von $1 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$ verwendet. Anschließend wurde auf 850 °C erhitzt und dies für

4. Experimentalteil

5 h gehalten. Hierbei wurde eine Heizrate von $3 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$ und ein Gasstrom von $240 \frac{\text{L}}{\text{h}}$ Argon verwendet. Die Abkühlung erfolgte mit $5 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$, wobei bei niedrigeren Temperaturen der Ofen aufgrund fehlender aktiver Kühlung langsamer abkühlt. Die so entstandenen 71 g vorkalziniertes Pulver wurden mit der Mörsermühle zerkleinert und anschließend für 75 Min bei 3000 rpm in der Rührwerkskugelmühle gemahlen. Hierbei wurden ZrO_2 -Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 0.2 mm verwendet. Vor dem Sprühtrocknungsvorgang in einem MobileMinor Sprühtrockner der Firma GEA mit einer Eingangstemperatur von 210 °C und einer Ausgangstemperatur von 112 °C erfolgte die Zugabe einer Lösung von 4.89 g β -Lactose sowie 0.55 g Polyethyleglykol (PEG, Mn=400). Hierbei wurden etwa 700 ml Suspension verwendet. Die hierbei entstandenen 44 g Pulver wurden in einem Retortenofen CWF 35 der Firma Carbolite Gero kalziniert. Hierbei wurde auf 850 °C erhitzt, worauf eine Haltezeit von 12 h folgte. Hierbei wurde eine Heizrate von $3 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$ und ein Gasstrom von $240 \frac{\text{L}}{\text{h}}$ Argon verwendet. Nach einer Haltezeit von 11 h wurde hierbei auf ein Argon-Wasserstoffgemisch im Verhältnis 97:3 gewechselt. Hierbei wurden 35 g Pulver erhalten, welches in der Mörsermühle zerkleinert und gesiebt wurden.

Für die Synthese des „Präkursor“ von **HS5 und HS6: HS5/HS6-Pre** wurden 39.39 g Na_2CO_3 (0.38 mol, 1.0 Äq.), 84.90 g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (0.74 mol, 2.0 Äq.), 57.68 g NH_4VO_3 (0.49 mol, 1.3 Äq.), und 40.17 g β -Lactose in 2 L Wasser bei 72 °C gelöst. Diese Lösung wurde in einem MobileMinor Sprühtrockner der Firma GEA gesprüht, wobei die Lösung konstant auf 72 °C erhitzt wurde. Hierbei wurde eine Eingangstemperatur von 210 °C und eine Ausgangstemperatur von 112 °C verwendet. Die hierbei entstandenen 152 g wurden in einem Retortenofen CWF 35 der Firma Carbolite Gero kalziniert. Hierbei wurde zuerst auf 450 °C erhitzt, worauf eine Haltezeit von 2 h folgte. Hierbei wurde eine Heizrate von $1 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$ verwendet. Anschließend wurde auf 850 °C erhitzt und dies für 5 h gehalten. Hierbei wurde eine Heizrate von $3 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$ und ein Gasstrom von $240 \frac{\text{L}}{\text{h}}$ Argon verwendet. Die Abkühlung erfolgte mit $5 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$, wobei bei niedrigeren Temperaturen der Ofen aufgrund fehlender aktiver Kühlung langsamer abkühlt. Die hierbei entstandenen 96 g HS5/HS6-Pre wurden mit der Mörsermühle zerkleinert. Für die **Synthese von HS5** wurden 47.1 g HS5/HS6-Pre für 75 Min bei 3000 rpm in der Rührwerkskugelmühle gemahlen, wobei ZrO_2 -Mahlkugeln mit 0.2 mm Durchmesser verwendet wurden. Vor dem Sprühtrocknungsvorgang in einem MobileMinor Sprühtrockner der Firma GEA mit einer Eingangstemperatur von 210 °C und einer Ausgangstemperatur von 112 °C erfolgte die Zugabe einer Lösung von 7.34 g β -Lactose sowie 0.55 g Polyethyleglykol (PEG, Mn=400). Hierbei wurden etwa 700 ml Suspension verwendet. Die hierbei entstandenen 43 g Pulver wurden in einem Retortenofen CWF 35 der Firma Carbolite Gero kalziniert. Hierbei wurde auf 850 °C erhitzt, worauf eine Haltezeit von 12 h folgte. Hierbei wurde eine Heizrate

4. Experimentalteil

von $3 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$ und ein Gasstrom von $240 \frac{\text{L}}{\text{h}}$ Argon verwendet. Nach einer Haltezeit von 11 h wurde hierbei auf ein Argon-Wasserstoffgemisch im Verhältnis 97:3 gewechselt. Hierbei wurden 40 g Pulver erhalten, welches in der Mörsermühle zerkleinert und gesiebt wurden.

Für die **Synthese von HS6** wurden 48.7 g HS5/HS6-Pre für 80 Min bei 3000 rpm in der Rührwerkskugelmühle gemahlen, wobei ZrO_2 -Mahkuglen mit 0.2 mm Durchmesser verwendet wurden. Vor dem Sprühtrocknungsvorgang in einem MobileMinor Sprühtrockner der Firma GEA mit einer Eingangstemperatur von $210 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Ausgangstemperatur von $112 \text{ }^\circ\text{C}$ erfolgte die Zugabe einer Lösung von 4.89 g PAA (Mn=1800) sowie 0.55 g Polyethyleglykol (PEG, Mn=400). Hierbei wurden etwa 700 ml Suspension verwendet. Die hierbei entstandenen 46 g Pulver wurden in einem Retortenofen CWF 35 der Firma Carbolite Gero kalziniert. Hierbei wurde auf $850 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, worauf eine Haltezeit von 12 h folgte. Hierbei wurde eine Heizrate von $3 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$ und ein Gasstrom von $240 \frac{\text{L}}{\text{h}}$ Argon verwendet. Nach einer Haltezeit von 11 h wurde hierbei auf ein Argon-Wasserstoffgemisch im Verhältnis 97:3 gewechselt. Hierbei wurden 36 g Pulver erhalten, welches in der Mörsermühle zerkleinert und gesiebt wurden.

Für die **Synthese von HS7** wurden 118.18 g Na_2CO_3 (1.14 mol, 1.0 Äq.), 254.7 g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (2.28 mol, 2.0 Äq), 173.04 g NH_4VO_3 (1.48 mol, 1.3 Äq.) und 120.51 g β -Lactose in 6 L Wasser bei $73 \text{ }^\circ\text{C}$ gelöst. Diese Lösung wurde in einem MobileMinor Sprühtrockner der Firma GEA gesprüht, wobei die Lösung konstant auf $73 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt wurde. Hierbei wurde eine Eingangstemperatur von $210 \text{ }^\circ\text{C}$ und eine Ausgangstemperatur von $112 \text{ }^\circ\text{C}$ verwendet. Die hierbei entstandenen 458 g wurden in einem Retortenofen CWF 63 der Firma Carbolite Gero kalziniert. Hierbei wurde zuerst auf $450 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, worauf eine Haltezeit von 2 h folgte. Hierbei wurde eine Heizrate von $1 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$ verwendet. Anschließend wurde auf $850 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und dies für 5 h gehalten. Hierbei wurde eine Heizrate von $3 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$ und ein Gasstrom von $240 \frac{\text{L}}{\text{h}}$ Argon verwendet. Die Abkühlung erfolgte mit $5 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$, wobei bei niedrigeren Temperaturen der Ofen aufgrund fehlender aktiver Kühlung langsamer abkühlt. Die hierbei entstandenen 310 g vorkalziniertes Pulver wurden mit der Mörsermühle zerkleinert und anschließend für 200 Min bei 3000 rpm in der Rührwerkskugelmühle gemahlen. Hierbei wurden ZrO_2 -Mahkugeln mit einem Durchmesser von 0.2 mm verwendet. Vor dem Sprühtrocknungsvorgang in einem MobileMinor Sprühtrockner der Firma GEA mit einer Eingangstemperatur von $210 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Ausgangstemperatur von $112 \text{ }^\circ\text{C}$ erfolgte die Zugabe einer Lösung von 29.34 g PAA (Mn=1800) sowie 3.3 g Polyethyleglykol (PEG, Mn=400). Hierbei wurden etwa 3700 ml Suspension verwendet und nach dem Sprühen 330 g HS7-Pre erhalten. Das HS7-Pre wurde anschließend in einem Retortenofen CWF 13 der Firma Carbolite Gero kalziniert. Hierbei wurde auf die Endkalzinierungstemperatur erhitzt, worauf eine Haltezeit von 3 h bzw. 5 h folgte.

4. Experimentalteil

Hierbei wurde eine Heizrate von $5 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$. Die Abkühlung erfolgte mit $5 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$, wobei bei niedrigeren Temperaturen der Ofen aufgrund fehlender aktiver Kühlung langsamer abkühlt. Als Endkalzinierungstemperaturen wurden $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$ verwendet. Zusätzlich wurde Argon sowie eine Argon-Wasserstoffgemisch im Verhältnis 97:3 verwendet mit einem Gasfluss von $120 \frac{\text{L}}{\text{h}}$ verwendet. Die Materialien wurden nach ihren Kalzinierungsbedingungen benannt, wodurch sich hier sich HS7-800-3h-Ar, HS7-800-5h-Ar, HS7-850-5h-Ar sowie HS7-800-5h-Ar/H₂ ergaben.

4.2.2 Reproduktionsansätze

Für den ersten Ansatz zur Reproduktion wurden 236.34 g Na₂CO₃ (2.23 mol, 1.0 Äq.), 509.4 g NH₄H₂PO₄ (4.43 mol, 2.0 Äq), 346.08 g NH₄VO₃ (2.96 mol, 1.3 Äq.) und 241.04 g β-Lactose in 12 L Wasser bei $73 \text{ }^{\circ}\text{C}$ gelöst. Diese Lösung wurde in einem MobileMinor Sprühtrockner der Firma GEA gesprüht, wobei die Lösung konstant auf $73 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt wurde. Hierbei wurde eine Eingangstemperatur von $210 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und eine Ausgangstemperatur von $112 \text{ }^{\circ}\text{C}$ verwendet. Das Pulver wurde in einem Retortenofen CWF 63 der Firma Carbolite Gero kalziniert. wurde zuerst auf $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt, worauf eine Haltezeit von 2 h folgte. Hierbei wurde eine Heizrate von $1 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$ verwendet. Anschließend wurde auf $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt und dies für 5 h gehalten. Hierbei wurde eine Heizrate von $3 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$ und ein Gasstrom von $240 \frac{\text{L}}{\text{h}}$ Argon verwendet. Die Abkühlung erfolgte mit $5 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$, wobei bei niedrigeren Temperaturen der Ofen aufgrund fehlender aktiver Kühlung langsamer abkühlt. Die hierbei entstandenen 750 g vorkalziniertes Pulver wurden mit der Mörsermühle zerkleinert und anschließend für 450 Min bei 3000 rpm in der Rührwerkskugelmühle gemahlen. Hierbei wurden ZrO₂-Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 0.2 mm verwendet. Vor dem Sprühtrocknungsvorgang in einem MobileMinor Sprühtrockner der Firma GEA mit einer Eingangstemperatur von $210 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer Ausgangstemperatur von $112 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erfolgte die Zugabe einer Lösung von 70.98 g PAA (Mn=1800) sowie 6.6 g Polyethyleglykol (PEG, Mn=400). Hierbei wurden etwa 7000 ml Suspension verwendet und 760 g Pulver erhalten. Dieses wurde in einem Retortenofen CWF 63 der Firma Carbolite Gero kalziniert. Hierbei wurde auf $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt, worauf eine Haltezeit von 5 h folgte. Hierbei wurde eine Heizrate von $3 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$ und ein Gasstrom von $120 \frac{\text{L}}{\text{h}}$ mit einem Argon-Wasserstoffgemisch im Verhältnis 97:3 verwendet. Das hierdurch erhaltene NVP-Reproduktion 1 wurde mit der Mörsermühle zerkleinert und mit einem 32 μm-Sieb gesiebt.

Für den zweiten Ansatz zur Reproduktion wurden viermal je 236.34 g Na₂CO₃ (2.23 mol, 1.0 Äq.), 509.4 g NH₄H₂PO₄ (4.43 mol, 2.0 Äq), 346.08 g NH₄VO₃ (2.96 mol, 1.3 Äq.) und 241.04 g β-Lactose wurden in 12 L Wasser bei $73 \text{ }^{\circ}\text{C}$ gelöst. Diese Lösung wurde in einem MobileMinor Sprühtrockner der Firma GEA gesprüht, wobei die Lösung konstant auf $73 \text{ }^{\circ}\text{C}$

4. Experimentalteil

erhitzt wurde. Hierbei wurde eine Eingangstemperatur von 210 °C und eine Ausgangstemperatur von 112 °C verwendet. Das Pulver wurde in einem Retortenofen CWF 63 der Firma Carbolite Gero kalziniert. wurde zuerst auf 450 °C erhitzt, worauf eine Haltezeit von 2 h folgte. Hierbei wurde eine Heizrate von $1 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$ verwendet. Anschließend wurde auf 850 °C erhitzt und dies für 5 h gehalten. Hierbei wurde eine Heizrate von $3 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$ und ein Gasstrom von $240 \frac{\text{L}}{\text{h}}$ Argon verwendet. Die Abkühlung erfolgte mit $5 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$, wobei bei niedrigeren Temperaturen der Ofen aufgrund fehlender aktiver Kühlung langsamer abkühlt. Die hierbei entstandenen 2640 g vorkalziniertes Pulver wurden mit der Mörsermühle zerkleinert und anschließend in je 650 g Chargen für 450 Min bei 3000 rpm in der Rührwerkskugelmühle gemahlen. Hierbei wurden ZrO₂-Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 0.2 mm verwendet. Vor dem Sprühtrocknungsvorgang in einem MobileMinor Sprühtrockner der Firma GEA mit einer Eingangstemperatur von 210 °C und einer Ausgangstemperatur von 112 °C erfolgte die Zugabe einer Lösung von 58.68 g PAA (Mn=1800) sowie 6.6 g Polyethyleglykol (PEG, Mn=400). Hierbei wurden etwa 7000 ml Suspension verwendet und 760 g Pulver erhalten. Dieses wurde in einem Retortenofen CWF 63 der Firma Carbolite Gero kalziniert. Hierbei wurde auf 800 °C erhitzt, worauf eine Haltezeit von 5 h folgte. Hierbei wurde eine Heizrate von $3 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$ und ein Gasstrom von $120 \frac{\text{L}}{\text{h}}$ mit einem Argon-Wasserstoffgemisch im Verhältnis 97:3 verwendet. Die hierbei erhaltenen 2600 g wurden mit der Mörsermühle zerkleinert und mit einem 32 µm-Sieb gesiebt.

4.3 Synthese NMVP/C-Komposite

In Abbildung 9 ist eine schematische Darstellung der Synthese der Materialien gezeigt.



Abbildung 9: Schematische Darstellung der NMVP/C-Kompositsynthese analog der wässrigen NVP-Kompositsynthese bestehend aus Lösen der Edukte in H₂O bei 72 °C, anschließender Sprühtrocknung, darauffolgender Kalzinierung inklusive Mahlvorgang, erneuter Sprühtrocknung und abschließender zweiter Kalzinierung.

Für die Synthese des NMVP-Pre wurden 19.69 g Na₂CO₃ (0.19 mol, 1.0 Äq.), 32.05 g NH₄H₂PO₄ (0.28 mol, 1.5 Äq.), 10.87 g NH₄VO₃ (0.10 mol, 0.5 Äq.), 22.77 g Mn(CH₃COO)₂·4H₂O (0.10 mol, 0.5 Äq.) und 241.04 g β-Lactose in 12 L Wasser bei 73 °C

4. Experimentalteil

gelöst. Diese Lösung wurde in einem MobileMinor Sprühtrockner der Firma GEA gesprüht, wobei die Lösung konstant auf 60 °C erhitzt wurde. Hierbei wurde eine Eingangstemperatur von 210 °C und eine Ausgangstemperatur von 112 °C verwendet. Hierbei wurden 67 g NMVP-Pre erhalten. Das NMVP-Pre wurde in einem Retortenofen CWF 13 der Firma Carbolite Gero kalziniert. Hierbei wurde auf die Endkalzinierungstemperatur erhitzt, worauf eine Haltezeit von 6 h folgte. Hierbei wurde eine Heizrate von $2 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$ und ein Gasstrom von $120 \frac{\text{L}}{\text{h}}$ Argon verwendet. Die Abkühlung erfolgte mit $5 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$, wobei bei niedrigeren Temperaturen der Ofen aufgrund fehlender aktiver Kühlung langsamer abkühlt. Als Endkalzinierungstemperaturen wurden 700 °C, 750 °C und 800 °C verwendet und die Materialien hiernach benannt, wodurch NMVP-700-Ar-vorkalz, NMVP-750-Ar-vorkalz und NMVP-800-Ar-vorkalz erhalten wurden.

Für die Synthese der hierarchischen strukturieren NMVP/C-Kompositen wurden 53 g NMVP-Pre in einem Retortenofen CWF 35 der Firma Carbolite Gero kalziniert. Hierbei wurde auf 750 °C erhitzt, worauf eine Haltezeit von 6 h folgte. Hierbei wurde eine Heizrate von $2 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$ und ein Gasstrom von $120 \frac{\text{L}}{\text{h}}$ Argon verwendet. Die hierbei entstandenen 35 g vorkalziniertes Pulver wurden mit der Mörsermühle zerkleinert und anschließend für 45 Min bei 3000 rpm in der Rührwerkskugelmühle gemahlen. Hierbei wurden ZrO₂-Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 0.2 mm verwendet. Vor dem Sprühtrocknungsvorgang in einem MobileMinor Sprühtrockner der Firma GEA mit einer Eingangstemperatur von 210 °C und einer Ausgangstemperatur von 112 °C erfolgte die Zugabe einer Lösung von 3.36 g PAA (Mn=1800) sowie 0.44 g Polyethyleglykol (PEG, Mn=400). Hierbei wurden etwa 500 ml Suspension verwendet und 34 g Pulver erhalten. Dieses wurde in einem Retortenofen CWF 13 der Firma Carbolite Gero kalziniert. Um das NMVP-750-Ar zu erhalten, wurde auf 750 °C erhitzt, worauf eine Haltezeit von 6 h folgte. Hierbei wurde eine Heizrate von $3 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$ und ein Gasstrom von $120 \frac{\text{L}}{\text{h}}$ Argon verwendet. Das NMVP-750-Ar/H₂ wurde durch die Kalzinierung wurde in einem Retortenofen CWF 13 der Firma Carbolite Gero erhalten. Hierbei wurde mit einer Heizrate von $3 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$ und einem Gasstrom von $120 \frac{\text{L}}{\text{h}}$ von einem Argon-Wasserstoffgemisch im Verhältnis 97:3 auf 750 °C geheizt. Die Abkühlung erfolgte in beiden Fällen zu Beginn mit $5 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$ und später mit einer undefinierten Rate, da keine aktive Kühlung im Ofen verbaut war.

4.4 Herstellung der Elektroden

Für die Herstellung der Elektroden wurde das jeweilige Pulver mit einem bereits vorgemischten Schlicker, bestehend aus Ruß (C-Nergy Super C65, TIMCAL, Binder (Polyvinylidenfluorid [PVDF], Solef PVDF 5130/1001, Solvay) und NMP in einem Speedmixer DAC 150.1 FVZ-K der Firma Hauschild mit einer Geschwindigkeit von 2000 rpm für 5 Min gemischt. Hierbei wurden die Mengen so eingestellt, dass sich eine Zusammensetzung des Schlickers im

4. Experimentalteil

Verhältnis Aktivmaterial:TIMCAI C65:PVDF von 80:10:10 ergibt. Anschließend wurde für die Einstellung der Viskosität teilweise einige Tropfen NMP zugegeben und erneut gemischt. Daraufhin wurde der Schlicker auf eine 20 µm dicke Aluminiumfolie beschichtet, wofür ein Coatmaster 510 der Firma Erichsen mit einer Geschwindigkeit von $1.5 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ und ein Vierfach-Filmziehrahmen mit einer Spalthöhe von 200 µm genutzt wurde. Für die Elektroden für die in situ-Messungen wurde die Spalthöhe auf 600 µm erhöht, um eine höhere Flächenbeladung zu erhalten, damit die Intensität der Diffraktogramme des Aktivmaterials, im Vergleich zum Untergrund, erzeugt durch die Natriumanode und der Aluminiumableiterfolie, verstärkt wird. Die so entstandenen Elektroden wurden zuerst bei 80 °C für 30 Min vorgetrocknet, bevor das restliche verbleibende NMP über Nacht bei 120 °C im Vakuum entfernt wurde. Hierbei ergaben sich für die Spalthöhe von 200 µm Flächenbeladungen zwischen $1.3 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ und $4.8 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$. Eine Übersicht über die Daten der entstandenen Elektroden befindet sich im Appendix in Tabelle 15.

4.5 Herstellung der Zellen

Für die elektrochemischen Messungen wurden Elektroden mit einem Durchmesser von 12 mm verwendet. Aus diesen wurden Knopfzellen mit einem 20 mm Durchmesser und einer Dicke von 3.2 mm gebaut. Hierfür wurde eine Natriumanode (ø 12mm) und ein Glasfaserseparator der Firma Whatman (GF/D, ø 16mm) verwendet. Als Elektrolyt wurde eine 1 M Lösung von NaClO₄ in einem Gemisch aus Ethylencarbonat:Dimethylcarbonat (EC:DMC) im Verhältnis 1:1 verwendet, wobei 10 Vol-% FEC beigemischt wurden. Zur Messung der Drei-Elektroden-Messungen wurden Zellen aus Polyetheretherketon (PEEK) verwendet. Hierbei wurden ebenfalls Elektroden mit einem Durchmesser von 12 mm sowie Natriumanoden (ø 12mm) verwendet. Als Separator dienen zwei Whatmann-GF/D-Glasfasern als Separator, mit den Durchmessern 5 mm und 13 mm. Als Referenzelektrode wurde Natriummetall verwendet. Als Elektrolyt wurde eine 1 M Lösung von NaClO₄ in einem Gemisch aus EC:DMC im Verhältnis 1:1 verwendet, wobei 10 Vol-% FEC beigemischt wurden. Ebenso wurde derselbe Elektrolyt ohne das FEC verwendet.

4.6 Analysemethoden

Gasadsorptionsmessung

Zur Bestimmung der spezifischen Oberflächen der Partikel wurde die Methode der Stickstoffgasadsorption unter der Verwendung der Brunauer-Emmet-Teller-Gleichung (BET) im linearen Druckbereich genutzt. Hierfür wurden etwa 500 mg der jeweiligen Probe im Vakuum bei 120 °C getrocknet und anschließend mit einem Gemini VII 2390a der Firma Micromeritics gemessen. Die Auswertung erfolgt mittels der Microactive software, wobei für alle Proben ein positiver C-Wert sowie eine lineare Funktion des Becquerel für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche gewählt wurde.

4. Experimentalteil

Quecksilberporosimetrie (Hg-Porosimetrie)

Zur Bestimmung der internen Porosität wurde die Quecksilberporosimetrie verwendet, wofür ein CEI PASCAL 1.05 der Firma Thermo Electron genutzt wurde. Vor Beginn der Messung wurde die Probe im Vakuum bei 120 °C getrocknet. Die innere Porosität P wurde über das innere spezifische Porenvolumen V_p unterhalb eines gewissen Schwellenwerts sowie der gemessenen Dichte von $\rho=2.84 \frac{\text{g}}{\text{m}^3}$ unter der Verwendung der Formel $P = \frac{V_p}{V_p + 1/\rho}$ berechnet.

Der Schwellenwert dient zur Unterscheidung zwischen der tatsächlichen intragranularen Porosität und der intergranularen Porosität zu unterscheiden.

Heliumpyknometrie

Zur Bestimmung der Dichte wurde die Heliumpyknometrie mit einem Pycnomatic ATC der Firma Thermo Fischer verwendet. Es wurde eine Dreifachbestimmung durchgeführt.

Statische Lichtstreuung

Die Partikelgröße wurde mit einem Horiba LA950 der Firma Retsch Technology bestimmt, wofür die statische Lichtstreuung genutzt wurde. Als Dispergiermittel wurde eine 0.03 M Natrium-pyrophosphatlösung verwendet, um den Brechungsindex zu erhöhen. Es wurde eine fünffache Bestimmung durchgeführt und aus der Mittelung dieser die Partikelgrößenverteilung ermittelt. Die Ergebnisse der Messungen sind im Appendix gezeigt. Die Partikel wurden vor der Messung nicht mit Ultraschall behandelt, da hierbei die Granulate zerbrechen würden.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Morphologie und die Oberflächenbeschaffenheit der Partikel wurde mit einem Supra 55 Rasterelektronenmikroskop der Firma Zeiss untersucht. Hierbei wurden Beschleunigungsspannungen zwischen 5 kV und 10 kV sowie die unterschiedlichsten Vergrößerungen verwendet. Es wurden der SE2- sowie der InLens-Detektor verwendet.

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung sowie der vorliegenden Kristallstruktur wurde die Röntgendiffraktometrie verwendet. Hierbei wurden die Geräte D8 Quest (Cu-K $_{\alpha 1}$ $\lambda=1.540596 \text{ \AA}$ 2θ zwischen 10° und 60° , Schrittweite 0.1° , Aluminiumoxidtiegel als Probenträger) und D2 Phaser (Cu-K $_{\alpha}$ $\lambda=1.54439 \text{ \AA}$, 2θ zwischen 10° und 60° , Schrittweite 0.1° , Siliciumwaver als Probenträger) der Firma Bruker sowie ein STOE Stadi P (Mo-K $_{\alpha 1}$ $\lambda=0.70932 \text{ \AA}$, 2θ zwischen 3° und 60° , Kapillarmessungen) verwendet. Hierbei wurde eine Schrittweite von 0.1° verwendet. Zur Auswertung der Ergebnisse mittels Rietveldverfeinerung wurde die TOPAS-Software verwendet. Standardmäßig wurde der D2-Phaser mit der Cu-K $_{\alpha}$ -Wellenlänge verwendet, bei einer Abweichung ist dies angegeben.

4. Experimentalteil

in situ XRD Messungen wurden an einem Huber Diffraktometer durchgeführt. Das Diffraktometer ist mit einer Drehanode ausgestattet (Mo-K α -Strahlung). Zweidimensionale Diffraktogramme wurden über einen Flächendetektor (Pilatus 300K-W) aufgezeichnet. Über die XRDUA Software wurden aus diesen integrierte Diffraktogramme berechnet. Die Messungen wurden mit einer zeitlichen Auflösung von 300 s an PouchZellen durchgeführt. Die Zellen wurden an einem speziellen Probenhalter (interne Entwicklung, KIT) befestigt. Die Zyklisierung der Zellen erfolgte bei einer Rate von C/20 mithilfe eines IVIUM CompacStat Potentiostat

Thermogravimetrische Untersuchungen

Zur Untersuchung des Zersetzungsprozesses und der Ausbildung der NVP-Phase wurde eine Thermogravimetrische Analyse (TGA, STA 449 Fa (Netzsch)) gekoppelt mit einer Fourier-transformierten Infrarotspektroskopie (FT-IR, Vertex 70 (Bruker)) verwendet. Hierbei wurden Heizraten von $5 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$ in einer Argonatmosphäre von Raumtemperatur bis 1000 °C verwendet. Die Abkühlung erfolgte mit $20 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$ ebenfalls unter Argon. Die Verbinsung sowie die Kammer der FT-IR-Apparatur wurden hierbei auf 200 °C erhitzt.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Zur Untersuchung der elementaren Zusammensetzung der Verbindungen wurde die energiedispersive Röntgenspektroskopie verwendet (EDX). Hierfür wurde von den Querschliffen der Pulver, welche mittels einem Ionenätzes hergestellt wurden, ein Spektrum aufgenommen, wobei ein Ultim Extreme Detektor und eine Beschleunigungsspannung von 10 kV verwendet wurde. Zur Auswertung wurde die AZTec 4.2-Software verwendet.

Chemische Analyse

Die elementare Zusammensetzung der Materialien wurde mit Hilfe der optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma bestimmt (ICP-OES, iCAP 7600 Duo, Thermo Scientific). Der Kohlenstoffanteil wurde durch einen CS-Analysator detektiert. Sauerstoff wurde mit einer TGHE bestimmt. Die Messungen wurden beim IAM-AWP unter der Leitung von Dr. Thomas Bergfeldt durchgeführt. Vor den Messungen wurden die Proben in Salpetersäure und/oder Salzsäure gelöst. Die Proben wurden dreimal gemessen. Für die Berechnung wurde der Sauerstoff rausgerechnet und anschließend das atomare Verhältnis der anderen Elemente bestimmt.

Elektrochemische Charakterisierung

Die Knopfzellen wurden mit Potentiostaten der Firma Arbin zyklisiert. Für die Berechnung der jeweiligen Stromstärken für die C-Raten wurde für das NVP die theoretische Kapazität von $117.6 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ und für das NMVP die theoretische Kapazität von $111.0 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ verwendet. Als Spannungsfenster wurden für das NVP 2.3 V bis 3.9 V und für das NMVP 2.5 V bis 3.8 V gewählt.

4. Experimentalteil

Für die Berechnung der spez. Kapazität wurde bei den unterschiedlichen Materialien der entsprechende Kohlenstoffgehalt von der Aktivmasse abgezogen. Die Ergebnisse, bei denen der Kohlenstoff als Aktivmaterial gerechnet wurde, sind im Appendix zu sehen. Die Drei-Elektroden-Messungen wurden mit einem Biologic VMP 300 zyklisiert, wobei $9 \frac{\text{mA}}{\text{g}}$ als Strom verwendet wurden. Der elektrische Widerstand wurde von 12 mm Elektroden mit einem Hioki RM2610 gemessen. Hierbei wurde der elektrische Widerstand gemessen, dieser anschließend durch die Schichtdicke geteilt und mit der Messfläche multipliziert. Hierbei ergeben sich Messwerte mit der Einheit Ωcm . Für die Messung wurden von den Materialien zwei Elektroden je dreifach gemessen und der Mittelwert genommen.

Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie

Für die Messungen der reinen IR-Spektren sowie die an die TGA gekoppelten Messungen wurde ein Vertex 70 Spektrometer von Bruker verwendet. Hierfür wurde die abgeschwächte Totalreflexionsmethode (ATR) im Bereich der Infrarotspektroskopie (ATR-IR) verwendet. Die Spektren wurden in einem Wellenzahlbereich von 4000 bis 600 cm^{-1} aufgezeichnet und über 16 Messungen gemittelt. Die reinen IR-Spektren wurden an Pulvern gemessen. Bei den gekoppelten Spektren wurden zur Bestimmung der Spuren die signifikanten Wellenzahlen als Referenz für die jeweilige Verbindung genommen.

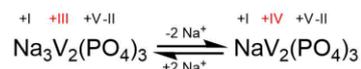
5. Hierarchisch strukturiertes Natriumvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NVP/C)

Wie bereits oben beschrieben ist das Natriumvanadiumphosphat (NVP) ein aussichtsreicher Kandidat als Kathodenmaterial für NIBs, welches jedoch Probleme durch seine geringe elektronische Leitfähigkeit besitzt. Außerdem unterläuft es während dem Lade- und Entladeprozess einer Volumenausdehnung bzw. einer Kontraktion von etwa 6 %. Um diese beiden Vorgänge abzufedern sowie zusätzlich kurze Diffusionswege zu erzeugen, ist es die beste Strategie das Material hierarchisch strukturiert herzustellen. Im Fall des NVP wurden hierbei zusätzlich Kohlenstoffquellen für die Erzeugung einer Kohlenstoffmatrix zugegeben um ein Natriumvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NVP/C) zu erhalten. Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, wie die Synthese dieses Komposits durch verschiedene Variationen der Syntheseparameter optimiert werden kann.

5.1 Elektrochemisches Verhalten

Während des Ladevorgangs wird das Vanadium von V^{3+} zu V^{4+} oxidiert. Dies geschieht durch die Auslagerung von 2 Na^+ -Ionen pro Formeleinheit, welche beim Entladen wieder eingelagert werden (Formel 2). Somit findet während des Lade- bzw. Entladevorgangs eine Zwei-Phasenreaktion statt, wobei $Na_3V_2(PO_4)_3$ und $NaV_2(PO_4)_3$ vorliegen.⁷¹

Formel 2: Reaktionsgleichung der reversiblen (De)interkalation der Na^+ -Ionen während des Lade- bzw. Entladevorgangs. Die Deinterkalation findet beim Laden und die Interkalation beim Entladen statt.



Um diesen Vorgang an dem erzeugten NVP-C-850-Ar genauer zu untersuchen, wurden in situ-XRD-Messungen durchgeführt (Abbildung 10).

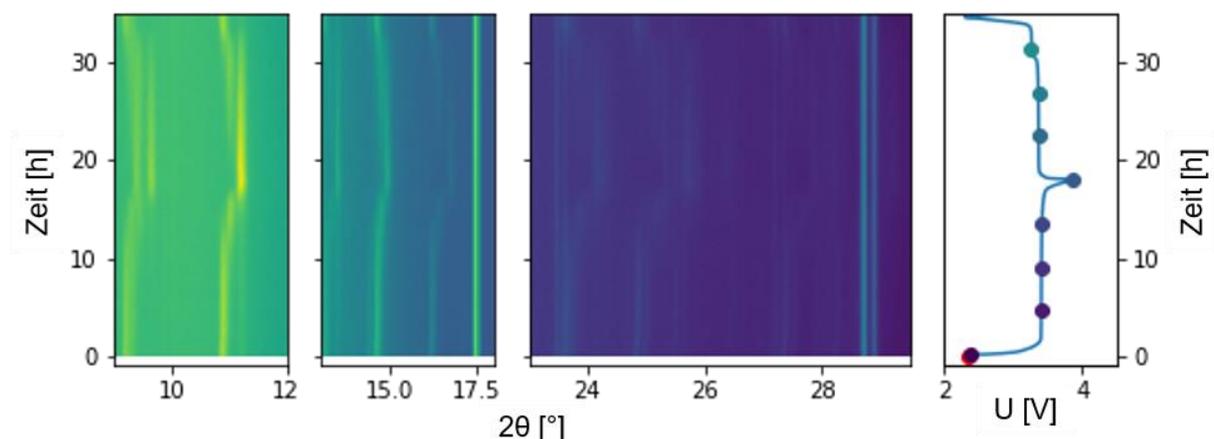


Abbildung 10: Ergebnisse der In Situ-XRD-Messung von NVP-C-850-Ar zur Untersuchung der ablaufenden Zwei-Phasenreaktion zwischen $Na_3V_2(PO_4)_3$ und $NaV_2(PO_4)_3$ während des Lade- und Entladevorganges.

Hier ist zu erkennen, dass die Strukturänderung, welche während des Ladevorganges auftritt reversibel ist, weshalb nach dem Entladeschritt wieder die NVP-Struktur vorliegt. Im geladenen Zustand liegt $NaV_2(PO_4)_3$ vor, was der erwarteten Reaktion nach Formel 2 entspricht. Aufgrund der Qualität der Diffraktogramme sowie dem gewählten Winkelbereich lässt sich das Vorhandensein der aus der Literatur bekannten auftretenden $Na_2V_2(PO_4)_3$ -Zwischenphase nicht bestätigen oder widerlegen.¹²⁰ Die komplette Phasenumwandlung scheint während des auftretenden Plateaus bei 3.4 V abzulaufen. Sie lässt sich in drei verschiedene Bereiche einteilen. Zwei dieser Bereiche beschreiben das Vorliegen nur einer Phase, welche je nach Ladezustand dem $Na_3V_2(PO_4)_3$ oder dem $NaV_2(PO_4)_3$ zuzuordnen sind. Der dritte Bereich liegt auf dem Plateau bei 3.4 V, wobei hier beide Phasen vorliegen. Um dies genauer zu untersuchen wurde der erste Ladezyklus mit Hilfe von ex-situ-Messungen genauer untersucht (Abbildung 11).

5. Hierarchisch strukturiertes Natriumvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NVP/C)

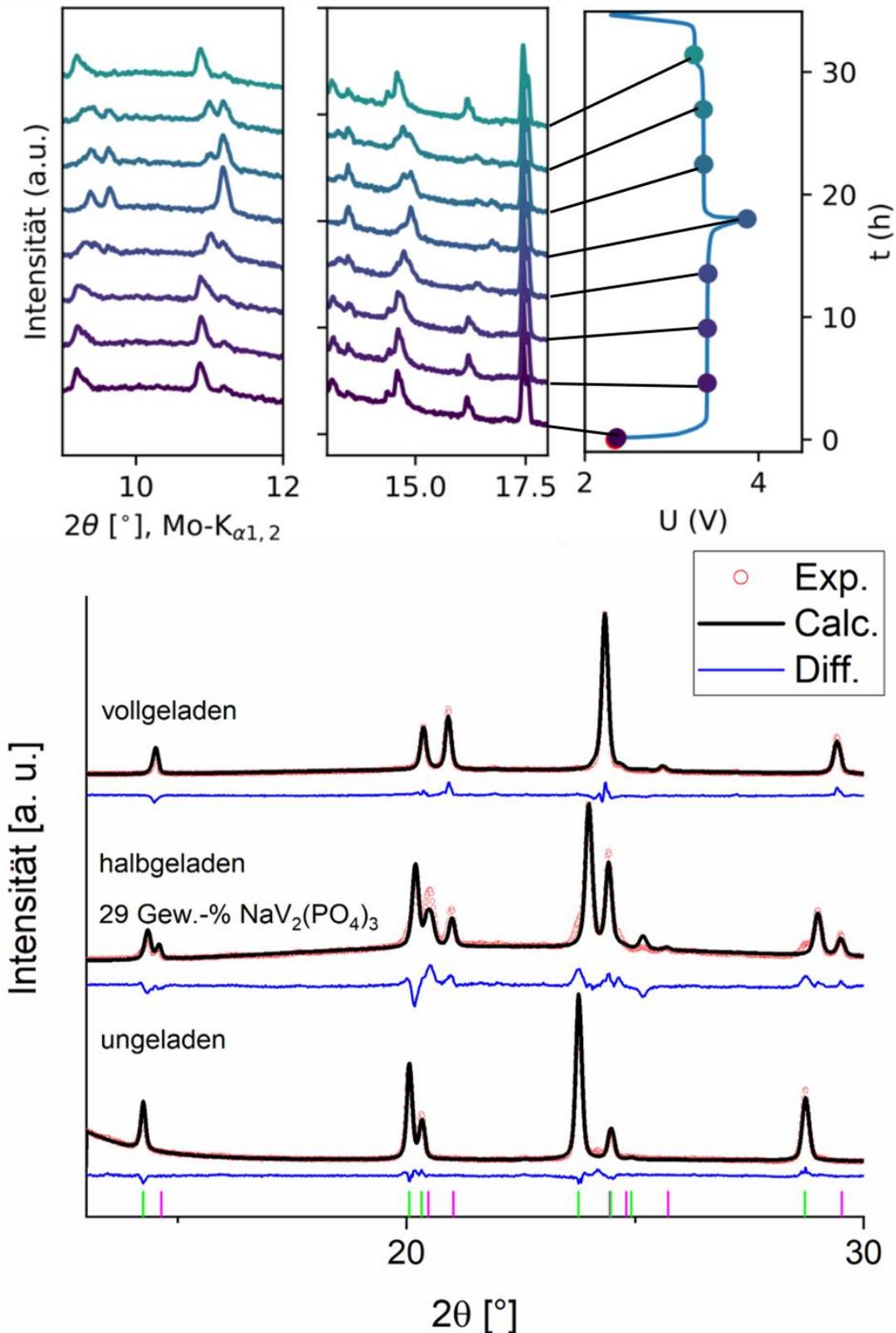


Abbildung 11: Oben: In situ-XRD-Messungen des ersten Lade- und Entladezyklus von NVP-C-850-Ar mit Zuordnung der Diffraktogramme zum Ladezustand zur Verdeutlichung der ablaufenden Zwei-Phasenreaktion zwischen $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ und $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$. Unten: Ex situ-Untersuchungen von NVP-C-850-Ar während des ersten Ladevorgangs zur Verdeutlichung der erhaltenen Ergebnisse der In-situ-XRD-Messungen sowie zum Nachweis des parallelen Vorliegens von $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ und $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ während des Lade- bzw. Entladevorgangs inklusive der in jedem Ladezustand durchgeführten Rietveldanalyse.

5. Hierarchisch strukturiertes Natriumvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NVP/C)

Im oberen Bereich, in welchem der erste Lade- und Entladezyklus der in situ-Messungen dargestellt ist, lässt sich erkennen, dass eine reversible Phasenumwandlung vorliegt. Bei Betrachtung der zugehörigen ex situ-Diffraktogramme ist zu erkennen, dass sich während des Ladevorgangs die natriumärmere $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ -Phase ausbildet. Bei 3.4 V und einem Ladezustand von $54 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$, was 50 % der praktischen Kapazität entspricht, liegt ein Verhältnis der beiden Phasen von 71:29 vor. Dies könnte ein Indiz auf das Vorliegen einer intermediären $\text{Na}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -Phase sein, da ein Verhältnis von 50:50 zu erwarten wäre. Im vollgeladenen Zustand bei 3.9 V liegt ausschließlich die $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ -Phase vor. Dies zeigt die vollständige Auslagerung der beiden Na^+ -Ionen aus der Na(2)-Position. Somit ist zu erkennen, dass der im Konturplot auftretende Schein-Peak von einer Überlagerung der beiden Phasen $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ und $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ zustande kommt, da ausschließlich diese beiden Phasen während des Lade- und Entladevorgangs vorliegen

Beim NVP ist während des Lade- bzw. Entladevorgangs ein Spannungsverlauf mit einem Plateau bei 3.4V zu erwarten.⁶⁷ Bei den in dieser Arbeit durchgeführten elektrochemischen Messungen trat ein unerwartetes Abfallen der Spannung unter 3.4 V während des Entladevorgangs auf. Um diesem genauer nachzugehen, wurden Drei-Elektroden-Zellen gebaut. Hierbei wurde als Referenz-Elektrode ebenfalls Natrium verwendet. Diese Zellen wurden mit GCPL-Messungen untersucht. Die Ergebnisse der GCPL-Messungen sind in Abbildung 12 gezeigt.

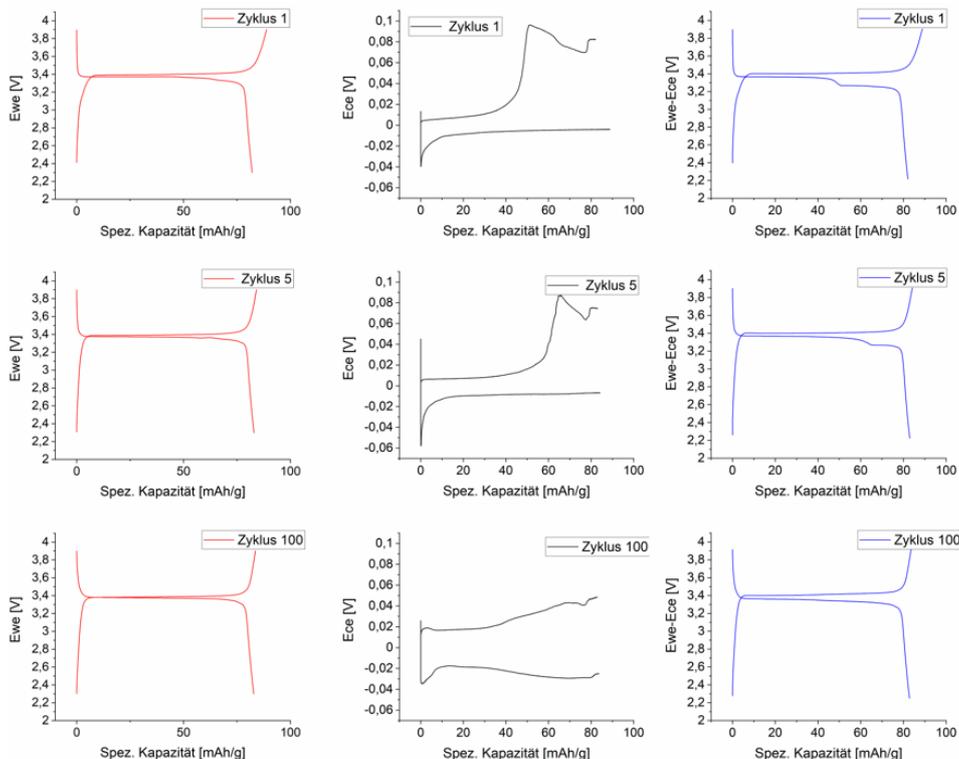


Abbildung 12: Ergebnisse der GCPL-Messungen der Drei-Elektroden-Zellen des NVP-C-850-Ar gegen eine Natriumanode mit einer Natrium-Referenzelektrode mit FEC als Additiv des Elektrolyten. Rot: Lade- und Entladekurven der NVP-Kathode gegen Referenz, Schwarz: Na-Anode gegen Referenz und Blau NVP-Kathode gegen Na-Anode für jeweils den 1., 5. Und 100. Zyklus.

5. Hierarchisch strukturiertes Natriumvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NVP/C)

Um dies zu bestätigen wurden die Messungen mit der gleichen Elektrolytkomposition ohne FEC durchgeführt (Abbildung 13).

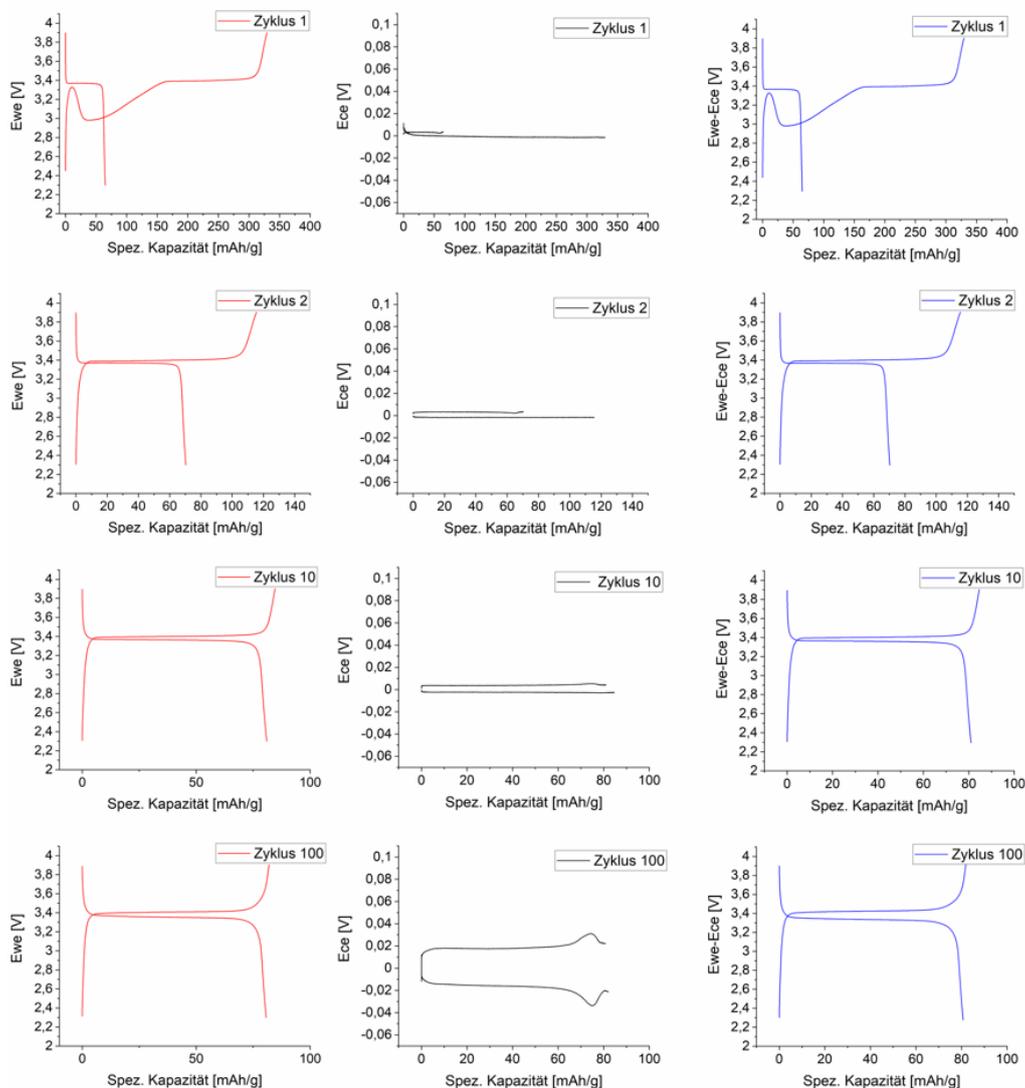


Abbildung 13: Ergebnisse der GCPL-Messungen der Drei-Elektroden-Zellen des NVP-C-850-Ar gegen eine Na-trium-anode mit einer Natrium-Referenzelektrode und dem Elektrolyten ohne FEC als Additiv. Rot: Lade- und Entladekurve des NVP gegen Referenz, Schwarz: Na-Anode gegen Referenz; und Blau: Lade- und Entladekurve der NVP-Kathode gegen Na-Anode für jeweils den 1., 5. Und 100. Zyklus.

Hier ist im Gegensatz zu den Messungen mit FEC kein Abfallen der Spannung beim Entladen während der ersten Zyklen zu erkennen. Jedoch tritt eine starke Abnormität während des ersten Ladevorgangs auf, wodurch die Kapazität hier auf über $300 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ steigt. Diese verschwindet nach etwa 10 Zyklen, wodurch sich ein normaler Potentialverlauf einstellt. Der Grund hierfür ist vermutlich eine Nebenreaktion, welche vermutlich zur Ausbildung einer SEI bzw. CEI führt. Diese Reaktion scheint durch FEC verhindert zu werden. Dies steht im Einklang mit der Literatur, in der eine starke Reaktion des Natriums mit dem verwendeten Elektrolyten ohne FEC beschrieben wird.^{121,122} Ebenfalls ist eine steigende Polarisation des Potentials der Natriumanode gegen die Referenzelektrode zu erkennen, was zu einer ebenfalls steigenden

5. Hierarchisch strukturiertes Natriumvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NVP/C)

Polarisation führt. Dieses könnte bei großer Zyklenzahl zu einem Anstieg der Ladespannung über die Abschaltspannung und analog dem NVP-wenigC-750-Ar bei hohen C-Raten zur elektrochemischen Inaktivität im gewählten Spannungsfenster führen. Das Potential der NVP-Kathode gegen die Na-Referenzelektrode steigt ebenfalls an, aber in geringerem Maße als bei der Natriumanode, was nochmals die Reaktivität des Natriums im Elektrolyten zeigt. Es lässt sich somit folgern, dass die Verwendung von FEC als Additiv im Elektrolyten unvermeidbar ist, da ansonsten die Performanz der NVP-Kathode von anderen Effekten überlagert wird.

5.2 Variation des Kohlenstoffgehalts

Da die beigefügte Menge an Kohlenstoff im kalzinierten NVP/C-Komposit einen Einfluss auf die Energiedichte des gesamten Kathodenmaterials hat war es nötig, den optimalen Anteil an beizufügenden Kohlenstoffquellen herauszufinden.¹²³ Hierfür wurden Ansätze mit unterschiedlichen Masseanteilen der beigefügten Kohlenstoffquellen β -Lactose und Polyacrylsäure durchgeführt. Von den hieraus resultierenden Präkursoren NVP-C-Pre, NVP-wenigC-Pre und NVP-ohneC-Pre wurden REM-Aufnahmen gemacht, um die entstandenen Morphologien zu untersuchen. In Abbildung 14 ist zu erkennen, dass alle drei Präkursormaterialien eine sphärische Morphologie aufweisen. Um zusätzliche Informationen über den Kohlenstoffgehalt der Präkursor zu bekommen, wurden die Materialien mit Hilfe eines CS-Analysators untersucht, dabei ergaben sich für NVP-C-Pre, NVP-wenigC-Pre und NVP-ohneC-Pre ein Kohlenstoffgehalt von 9.7 Gew.-%, 3.4 Gew.-% bzw. 0.1 Gew.-%. Der extrem geringe Kohlenstoffgehalt des NVP-ohneC-Pre deutet auf eine Zersetzung des Na_2CO_3 während des Sprühtrocknungsprozess hin. Dies wird durch die IR-Spektren der Präkursoren bestätigt (Abbildung 78). Hierbei ist in den ATR-IR-Spektren der Präkursormaterialien die, typischerweise in starker Intensität auftretende und für Carbonatverbindungen als charakteristisch geltende, als Carbonatbande bezeichnete Schwingung bei 1400 cm^{-1} sowie die zugehörigen Signale bei 700 cm^{-1} und 850 cm^{-1} nicht zu finden. Bei dieser Annahme ergibt sich für die unterschiedlichen Präkursor ein theoretischer Kohlenstoffgehalt von 8.7 Gew.-%, 2.6 Gew.-% und 0.0 Gew.-%. Dieser ergibt sich durch die Annahme einer vollständigen Reaktion der beigemischten Kohlenstoffquellen zu einer aus reinem Kohlenstoff bestehenden Matrix. Da für alle drei Materialien der gemessene Kohlenstoffanteil über dem theoretischen Wert liegt, ist von einer teilweisen Zersetzung der anderen Edukte auszugehen. Durch die hierdurch reduzierte Masse erhöht sich der vorhandene Kohlenstoffgehalt. Die 0.1 Gew.-% Kohlenstoffgehalt des NVP-ohneC-Pre kommen durch Spuren zustande, welche einer Verschleppung von Kohlenstoff im Sprühtrockner zu Grunde liegen.

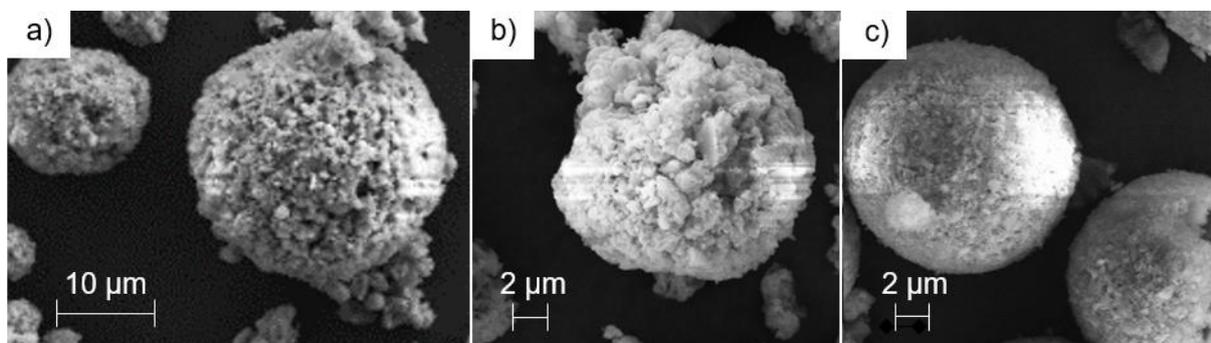


Abbildung 14: REM-Aufnahmen der verschiedenen Präkursor-Materialien: a) NVP-ohneC-Pre (0.1 % Kohlenstoff), b) NVP-wenigC-Pre (3.4 % Kohlenstoff), c) NVP-C-Pre (9.7 % Kohlenstoff).

5. Hierarchisch strukturiertes Natriumvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NVP/C)

Zur weiteren Untersuchung der Zusammensetzung der Präkursoren wurden Röntgendiffraktogramme aufgenommen (Abbildung 15). Hier ist zu erkennen, dass in den Diffraktogrammen aller drei Präkursoren die Reflexe der eingesetzten Edukte $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ sowie NH_4VO_3 zu sehen sind. Das Natriumcarbonat ist aufgrund seiner Zersetzung nicht zu sehen. Die beiden eingesetzten Kohlenstoffquellen β -Lactose und Polyacrylsäure zeigen keine Reflexe. Beim Diffraktogramm des NVP-ohneC-Pre sind zusätzliche Reflexe bei 22.1° , 22.7° sowie 25.8° (indiziert mit #) zu sehen. Diese Nebenphase sowie das variierende Verhältnis der eingesetzten Edukte in den Diffraktogrammen deuten, wie schon der bereits erwähnte erhöhte Kohlenstoffgehalt der Präkursoren, auf eine teilweise Zersetzung der Edukte hin. Bei allen drei Diffraktogrammen sind darüber hinaus Reflexe bei 32.1° und 32.5° zu sehen, welche mit + markiert sind und einer weiteren unidentifizierten Phase zuzuordnen sind.

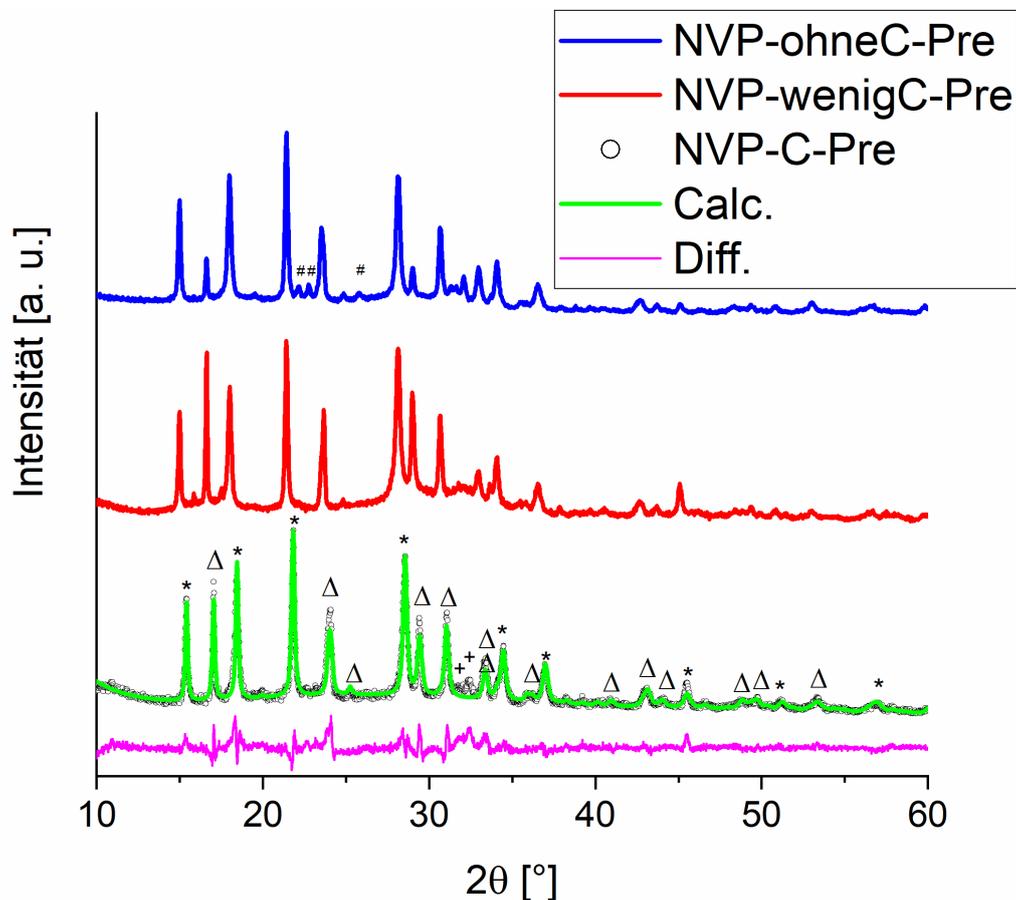


Abbildung 15: Diffraktogramme der unterschiedlichen Präcursor-Materialien. Punkte: NVP-C-Pre inklusive der an dieser Probe durchgeführten Rietveldanalyse, Rot: NVP-wenigC-Pre, Blau: NVP-ohneC-Pre. Die Reflexe indiziert mit Δ sind dem NH_4VO_3 , die Reflexe mit * dem $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ und die Reflexe mit + einer unidentifizierten Nebenphase zuzuordnen.

Um die Ausbildung des NVP aus den Präkursoren und den damit einhergehenden Zersetzungsprozess genauer zu untersuchen, wurden die Präkursoren mit einer FT-IR gekoppelten Thermogravimetrie sowie einer simultanen Differentialthermoanalyse unter Argonatmosphäre

5. Hierarchisch strukturiertes Natriumvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NVP/C)

untersucht (Abbildung 16). Die Spuren des NVP-ohneC-Pre und NVP-wenigC-Pre sowie die kompletten FT-IR-Spektren während der TG-DSC-Messung sind im Appendix gezeigt.

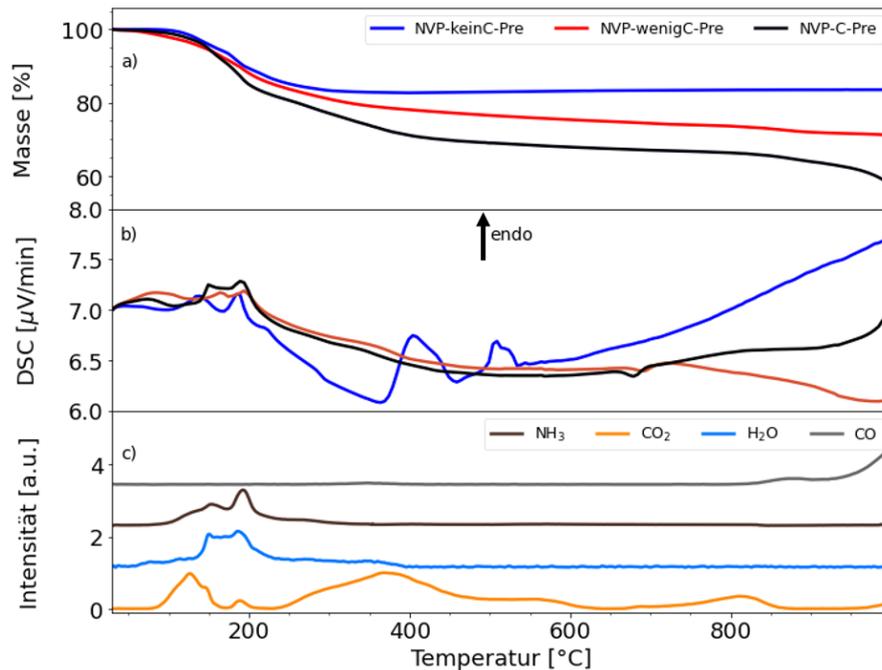


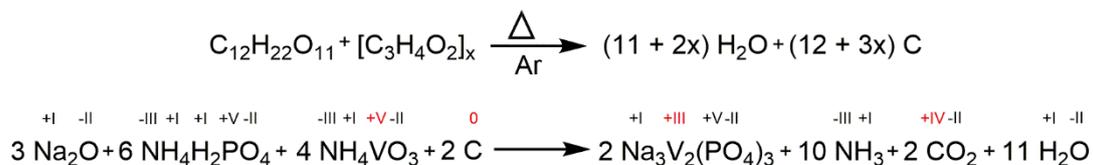
Abbildung 16: Thermogravimetrischen Analyse (a) die simultane Differentialthermoanalyse (b) der drei Präkursormaterialien. Unten sind Spuren von CO₂, CO, NH₃ sowie H₂O des FT-IR-Spektrum des NVP-C-Pre während der TGA-Messung zu sehen (c). Es wurde eine Argonatmosphäre mit einem Gasfluss von $50 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ sowie eine Heizrate von $5 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$ verwendet.

Hierbei war zu sehen, dass bei allen drei Materialien der Zersetzungsprozess bei einer Temperatur von 400 °C nahezu abgeschlossen scheint, wobei mit steigendem Anteil an Kohlenstoffquellen erwartungsgemäß ein größerer Massenverlust auftritt. Im Bereich zwischen 100 °C und 400 °C sind außerdem bei allen drei Proben zwei endotherme Peaks bei ca. 150 °C und 190 °C aufgetreten. Ein Blick auf das FT-IR-Spektrum (Abbildung 66) des NVP-C-Pre zeigt, dass in diesem Temperaturbereich Ammoniak, Kohlenstoffdioxid und Wasser emittiert wurden. Somit scheint die Umsetzung der Präkursoren zum NVP bei 400 °C beendet zu sein. Bei den beiden Präkursormaterialien NVP-wenigC-Pre und NVP-C-Pre trat bei weiterer Erhitzung auf bis 1000 °C ein stetiger Massenverlust auf, wohingegen beim NVP-keinC-Pre eine konstante Masse zu beobachten war. Ein Blick auf die FT-IR-Spektren (im Appendix: Abbildung 64, Abbildung 65, Abbildung 66) zeigt, dass dies auf die Freisetzung von Kohlenstoffdioxid zurückzuführen ist. Somit scheinen sich bei weiterer Erhöhung der Temperatur die beigemischten Kohlenstoffquellen schrittweise zu zersetzen. Hierbei tritt beim NVP-C-Pre ein weiterer starker Massenverlust bei Temperaturen über 850 °C auf, welcher beim NVP-wenigC-Pre nicht auftritt (Abbildung 16a). Jedoch tritt hierbei kein CO₂ sondern das sauerstoffärmere Kohlenstoffmonoxid aus. Die Differentialthermoanalyse zeigt für NVP-wenigC-Pre und NVP-C-Pre einen identischen Verlauf bis etwa 750 °C. Hierbei tritt bei 700 °C

5. Hierarchisch strukturiertes Natriumvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NVP/C)

ein exothermes Signal auf, was auf die Ausbildung der Kristallstruktur hindeutet.¹²⁴ Bei etwa 900 °C steigt beim NVP-C-Pre die DSC-Kurve noch einmal an, was auf den Beginn eines endothermen Signals hindeutet. Zeitgleich beginnt hier die Freisetzung von CO. Beides zeigt den Beginn einer Zersetzung des NVP's, was später in Kapitel 5.3 genauer untersucht wird. Das NVP-ohneC-Pre unterscheidet sich jedoch komplett von den beiden anderen Materialien, indem es bei 403 °C und 508 °C zwei stark endotherme Peaks zeigt. Diese deuten auf eine Art Schmelzprozess hin, was bei der Betrachtung der entsprechenden Reste im Tiegel nach Beendigung der TGA-Messung bestätigt wurde. Während für die beiden Materialien NVP-C-Pre und NVP-wenigC-Pre ein Pulver im Tiegel verbleibt ist beim NVP-ohneC-Pre nur ein schwarzer gläserner Rand zu sehen. Demnach erfolgt die Ausbildung des NVP nach Formel 3. Die eingesetzten Kohlenstoffquellen zersetzen sich unter der inertten Argonatmosphäre thermisch zu elementarem Kohlenstoff, der anschließend auch die Kohlenstoffmatrix bildet, und Wasser. Ein Teil des hierbei entstandenen Kohlenstoffs reduziert das Vanadium von der Oxidationsstufe +V zu +III und wird dabei selber zu molekularem CO₂ oxidiert.

Formel 3: Reaktionsgleichung der Ausbildung des NVP aus den eingesetzten Edukten.



Für weiterführende Untersuchungen wurden die Präkursor unter einer Argonatmosphäre bei 750 °C kalziniert. Nach dem Kalzinieren wurde, analog zur TGA-Untersuchung, bei den Ansätzen mit wenig und viel Kohlenstoff Pulver erhalten, wobei im Gegensatz dazu das NVP-ohneC zusammenschmolz und eine gläserne Phase im Tiegel verblieb. Von den hieraus entstandenen NVP-C-750-Ar, NVP-wenigC-750-Ar sowie NVP-ohneC-750-Ar wurden Röntgendiffraktogramme (Molybdän-Gerät) aufgenommen (Abbildung 17). Hierbei zeigen NVP-wenigC-750-Ar und NVP-C-750-Ar dieselben Reflexe und somit dieselbe Struktur, wohingegen NVP-ohneC-750-Ar keine Reflexe zeigt, was auf eine röntgenamorphe Verbindung hindeutet. Dies lässt im Zusammenhang mit den vorangegangenen Untersuchungen auf eine Glasbildung des NVP-ohneC-Pre während der Erwärmung schließen. Diese Glasbildung wird durch die Zugabe der Kohlenstoffquellen PAA und β -Lactose unterbunden. Grund hierfür ist vermutlich das Fehlen des elementaren Kohlenstoffs, wodurch das Vanadium in der fünfwertigen Stufe verbleibt. Hierdurch wird die Ausbildung der Kristallstruktur unterbunden. Somit bildet sich die amorphe Phase aus. Für die kohlenstoffhaltigen Pulver ergibt sich nach einer Rietveldanalyse, dass in beiden Fällen beim NVP/C-Kohlenstoffkomposit neben des, in der R $\bar{3}$ c-Struktur kristallisierenden NVP, eine weitere unidentifizierte Phase in sehr geringer Konzentration vorliegt. Diese zeigt einen Reflex bei 24.2 °, welcher mit # indiziert ist. Auch von

5. Hierarchisch strukturiertes Natriumvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NVP/C)

den bei 750 °C unter Argon kalzinierten Pulvern wurde der verbleibende Kohlenstoffanteil bestimmt, der in

Tabelle 2 aufgeführt ist und beträgt für NVP-ohneC-750-Ar, NVP-wenigC-750-Ar und NVP-C-750-Ar 0.0 Gew.-%, 1.2 Gew.-% bzw 8.0 Gew.-% beträgt.

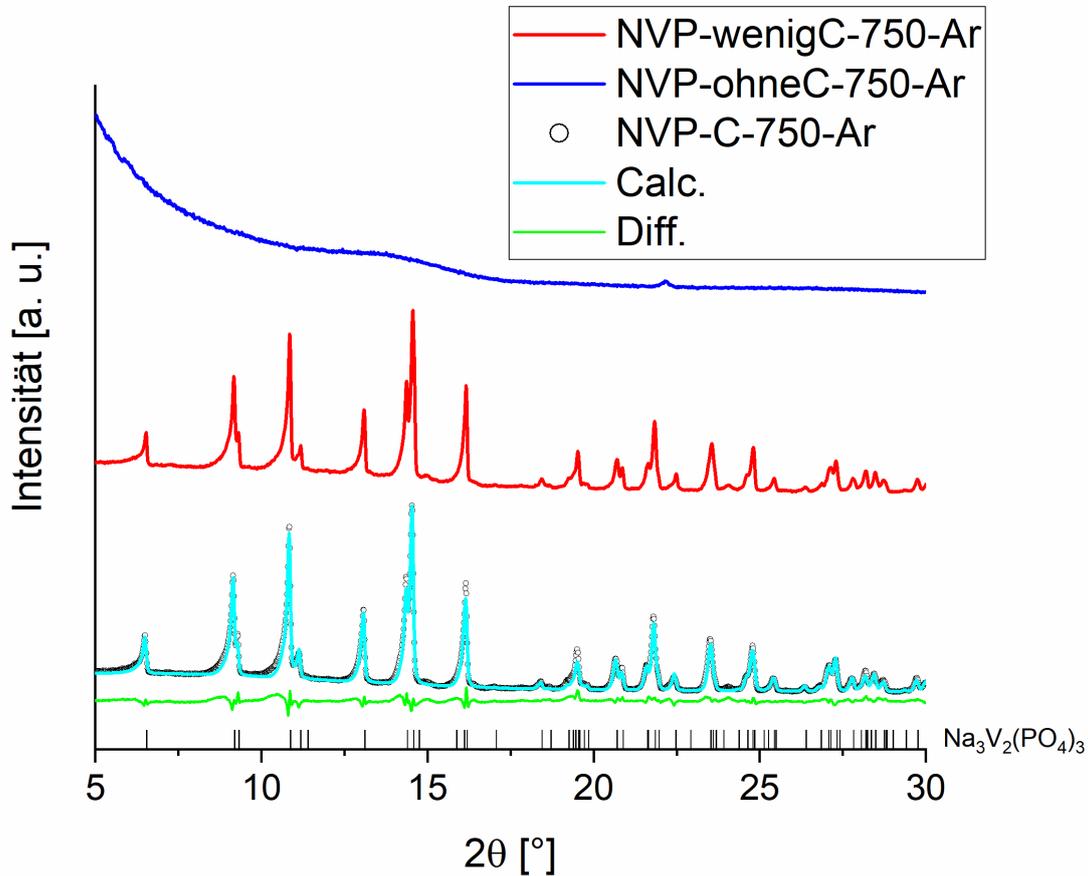


Abbildung 17: Diffraktogramme der drei bei 750 °C unter Argon kalzinierten Materialien. Schwarz: NVP-C-750-Ar inklusive der an dieser Probe durchgeführten Rietveldanalyse, Rot: NVP-wenigC-750-Ar; Blau: NVP ohneC-750-Ar.

REM-Aufnahmen der unterschiedlichen Materialien sind in (Abbildung 18) gezeigt, wobei zu sehen ist, dass die sphärische Morphologie der Materialien NVP-wenigC-750C-Ar und NVP-C-750-Ar erhalten bleibt (Abbildung 18b+c). Bei NVP-ohneC-750-Ar wurde das zusammengesetzte Material zerkleinert und die REM-Aufnahmen zeigen, dass keine Granulate mehr vorliegen (Abbildung 18a). Beim NVP-C-750-Ar ist eine poröse Kohlenstoffschicht um das Aktivmaterial zu erkennen (Abbildung 18c).

5. Hierarchisch strukturiertes Natriumvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NVP/C)

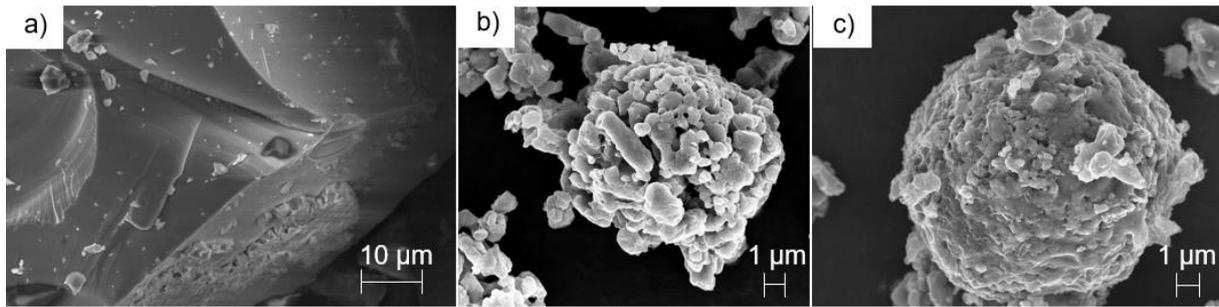


Abbildung 18: REM-Aufnahmen der kalzinierten Materialien a) NVP-ohneC-750-Ar (0.1 % C), b) NVP-wenigC-750-Ar (3.4 % C) und c) NVP-C-750-Ar (9.7 % C).

Die geschmolzene Probe wurde mit Hilfe eines EDX-Detektors untersucht um Informationen über die elementare Zusammensetzung der röntgenamorphen Phase zu bekommen. Der Scan sowie das zugehörige Spektrum sind in Abbildung 19 gezeigt. Der unerwartet hohe Anteil Kohlenstoff in der Probe kommt hierbei durch Kontamination zustande und ist dadurch zu vernachlässigen. Gründe hierfür können die Probenpräparation und der Kontakt mit Haut oder anderen kohlenstoffreichen Proben sein. Über die Bestimmung via ICP-OES, welche einen Kohlenstoffgehalt von < 0.01 % liefert lässt sich diese These bestätigen.

5. Hierarchisch strukturiertes Natriumvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NVP/C)

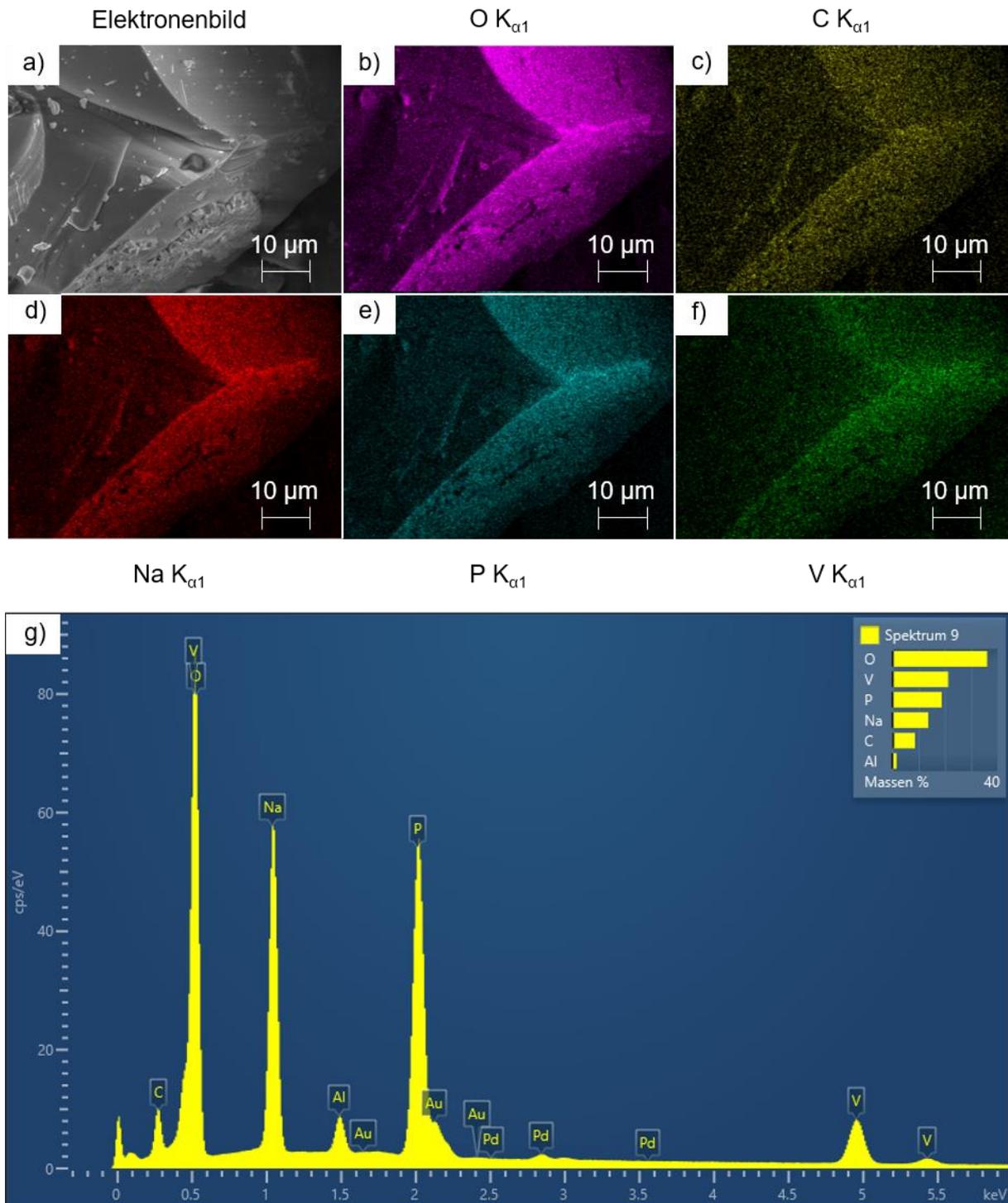


Abbildung 19: a-f) EDX-Scan der Probe NVP-ohneC-750-Ar bezüglich der Elemente Sauerstoff, Kohlenstoff, Natrium, Phosphor und Vanadium sowie g) gesamtes Spektrum der Probe.

Das Signal des Aluminiums kommt durch das Kalzinieren in einem Aluminiumoxidtiegel, wodurch sich beim Herausholen der Probe eine Kontamination hiermit ergibt. Deshalb ist in Tabelle 1, welche die Ergebnisse der EDX-Messung zeigt, der Kohlenstoff und die 1.6 % Aluminium herausgerechnet wurden. Mit der Probe wurde ebenfalls eine ICP-OES-Messung durchgeführt, welche zum Vergleich in Tabelle 1 ebenfalls gezeigt ist. Die gemessenen Werte sind im Appendix angehängt. Für die theoretischen Werte wurde hierbei die Summenformal

5. Hierarchisch strukturiertes Natriumvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NVP/C)

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ angenommen. Es ist zu erkennen, dass die Werte, welche sich aus den Messungen ergeben, relative Abweichungen von höchstens 8.0 % aufweisen. Bei der Betrachtung beider Messmethoden lässt sich feststellen, dass für alle Bestandteile, mit Ausnahme des Phosphors, Messwerte im Überschuss- und im Mangelbereich festzustellen sind. Hierdurch wird der Fehler relativiert. Dies lässt auf eine Stöchiometrie der Probe entsprechend der angenommenen Summenformel schließen. Somit scheint das Material beim Kalzinieren ohne eine weitere Zersetzung zusammenschmelzen. Durch das Zusammenschmelzen zu einer röntgenamorphen Verbindung liefert das NVP-ohneC-750-Ar nicht die für elektrochemische Untersuchungen erforderlichen Eigenschaften, weshalb auf diese verzichtet wurde.

Tabelle 1: Zusammenfassung der Ergebnisse der atomaren Zusammensetzung der NVP-ohneC-750-Ar Probe aus EDX- und ICP-OES-Messung.

| Element | Atom-% (theoretisch) | Atom-% (EDX) | Relative Abweichung [%] | Atom-% (ICP-OES) | Relative Abweichung [%] |
|---------|-------------------------|--------------|----------------------------|------------------|-------------------------|
| O | 60 | 58.2 | 3.0 | 61.3 ±0.16 | 2.2 |
| Na | 15 | 15.4 | 2.7 | 14.1 ±0.064 | 6.0 |
| P | 15 | 15.7 | 4.7 | 15.1 ±0.13 | 0.7 |
| V | 10 | 10.8 | 8.0 | 9.5 ±0.16 | 5.0 |

Tabelle 2: Zusammenfassung der Materialeigenschaften der hergestellten NVP-Materialien.

| Material | Spezifische Oberfläche $[\frac{\text{m}^2}{\text{g}}]$ | Porosität [%] | Porendurchmesser [nm] | Partikeldurchmesser [µm] | Kohlenstoffgehalt [%] |
|-----------------------------------|--|---------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------|
| NVP-wenigC-750-Ar | 2.6 | - | 2585 | 7.1 | 1.1 |
| NVP-C-750-Ar | 12.2 | 33.5 | 408 | 20.3 | 8.0 |
| NVP-C-800-Ar | 15.0 | 35.1 | 377 | 19.3 | 7.8 |
| NVP-C-850-Ar | 8.5 | 39.5 | 384 | 19.9 | 7.4 |
| NVP-C-900-Ar | 19,8 | 45.3 | 458 | 22.4 | 4.5 |
| NVP-C-950-Ar | 0.9 | 19.0 | 1160 | 22.3 | 0.4 |
| NVP-C-850-Ar/H ₂ | 33.9 | 36.4 | 387 | 16.7 | 8.4 |
| NVP-C-850-Ar/H ₂ -fein | 119.5 | 51.5 | 76 | 9.8 | 7.9 |
| NVP-C-850-Ar-fein | 99.8 | 54.4 | 108 | 8.9 | 6.3 |

Um den elektrochemischen Einfluss der beigefügten Kohlenstoffmenge zu untersuchen, wurden die Materialien NVP-wenigC-750-Ar und NVP-C-750-Ar elektrochemisch charakterisiert (Abbildung 21). Für die jeweiligen Elektroden ergaben sich Massenbeladungen von $3.1 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ bzw. $2.5 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$. Es ist zu erkennen, dass beim NVP-wenigC-750-Ar eine initiale Kapazität von $104 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ erreicht wird, bei einer C-Rate von 0.15 C. Diese übersteigt die Kapazität des NVP-C-750-Ar mit $92 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$. Der Grund hierfür liegt vermutlich an dem größeren Kohlenstoffanteil.

5. Hierarchisch strukturiertes Natriumvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NVP/C)

Dieser führt durch seine grobe Struktur zur Ausbildung von ionisch isolierenden Schichten, welche somit einen Teil des Aktivmaterials elektrochemisch deaktivieren.¹²⁵ Somit wird die Kapazität reduziert. Die dichtere Kohlenstoffhülle ist in Abbildung 20b zu sehen. Hier ist über die einzelnen Primärpartikel, welche in Abbildung 20a zu sehen sind, eine dunkelerscheinende Schicht zu erkennen

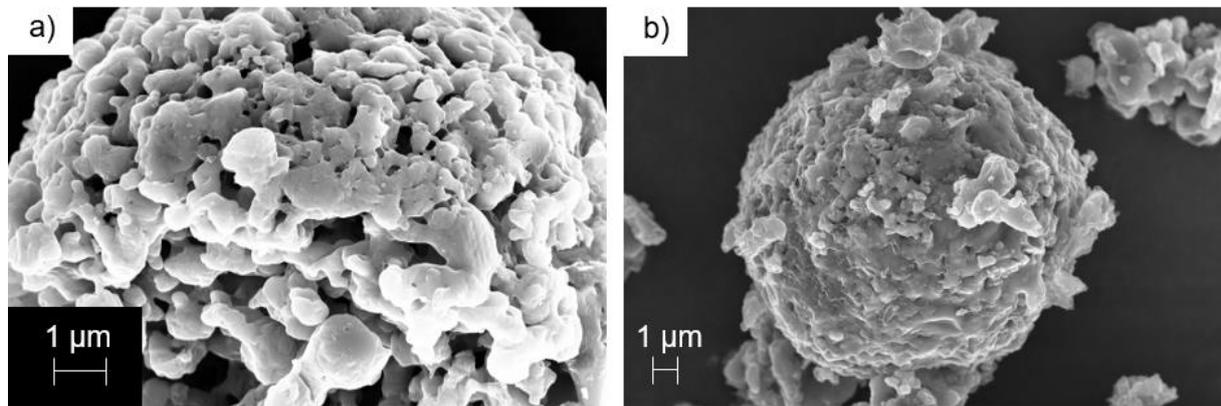


Abbildung 20: REM-Aufnahmen der beiden mit Kohlenstoff bei 750 °C unter Argon kalzinierten Materialien a) NVP-wenigC-750-Ar und b) NVP-C-750-Ar.

Wenn man beide Materialien nun aber im Hinblick auf Zyklenstabilität und Ratenbeständigkeit vergleicht ist zu erkennen, dass das NVP-C-750-Ar dem NVP-wenigC-750-Ar überlegen ist. Während NVP-C-750-Ar mit einer Kapazität von $86.4 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ einen Kapazitätserhalt von 94.2 % nach 400 Zyklen zeigt, weist das NVP-wenigC-750-Ar nur noch $74.4 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ auf, was 71.6 % der initialen Kapazität entspricht (Abbildung 21a). Bei einem Blick auf die Performanz unter hohen C-Raten ist zu erkennen, dass das NVP-wenigC-750-Ar bis zu einer Stromrate von 4.5 C eine höhere Kapazität als das NVP-C-750-Ar aufweist, was sich ab 7.5 C jedoch ändert. Hier zeigt das NVP-C-750-Ar eine Kapazität von $60 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ wohingegen das NVP-wenigC-750-Ar nur $58 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ liefert. Bei 15 C liefert ausschließlich das NVP-C-750-Ar eine Kapazität von $49 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ während das NVP-wenigC-750-Ar keine elektrochemische Aktivität mehr zeigt. Bei der Rückkehr zum niedrigen Strom von 0.15 C zeigten beide Materialien wieder die Kapazität, welche vor dem Ratentest erreicht wurde. Hierbei degradiert das NVP-wenigC-750-Ar deutlich stärker, weshalb das NVP-C-750-Ar am Ende die höhere Kapazität liefert (Abbildung 21b). Ein Blick auf die Kurven der differentiellen Kapazität in Abbildung 21c+d zeigt, dass diese im Falle des NVP-wenigC-750-Ar mit steigender Zyklenzahl abnimmt, während sie beim NVP-C-750-Ar nahezu unverändert bleibt. Für beide Materialien ist jedoch nur eine geringe Vergrößerung der Polarisation zu erkennen, da sowohl beim Laden als auch beim Entladen nur eine geringe Verschiebung des Redoxpeaks auftritt. Somit ist der Kapazitätsverlust nicht auf ein Ansteigen der Ladespannung über das Spannungsfenster hinaus zurückzuführen, sondern kommt von

5. Hierarchisch strukturiertes Natriumvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NVP/C)

einer geringeren elektrochemischen Aktivität. Diese ist an der abnehmenden Intensität der Redoxpeaks zu erkennen.

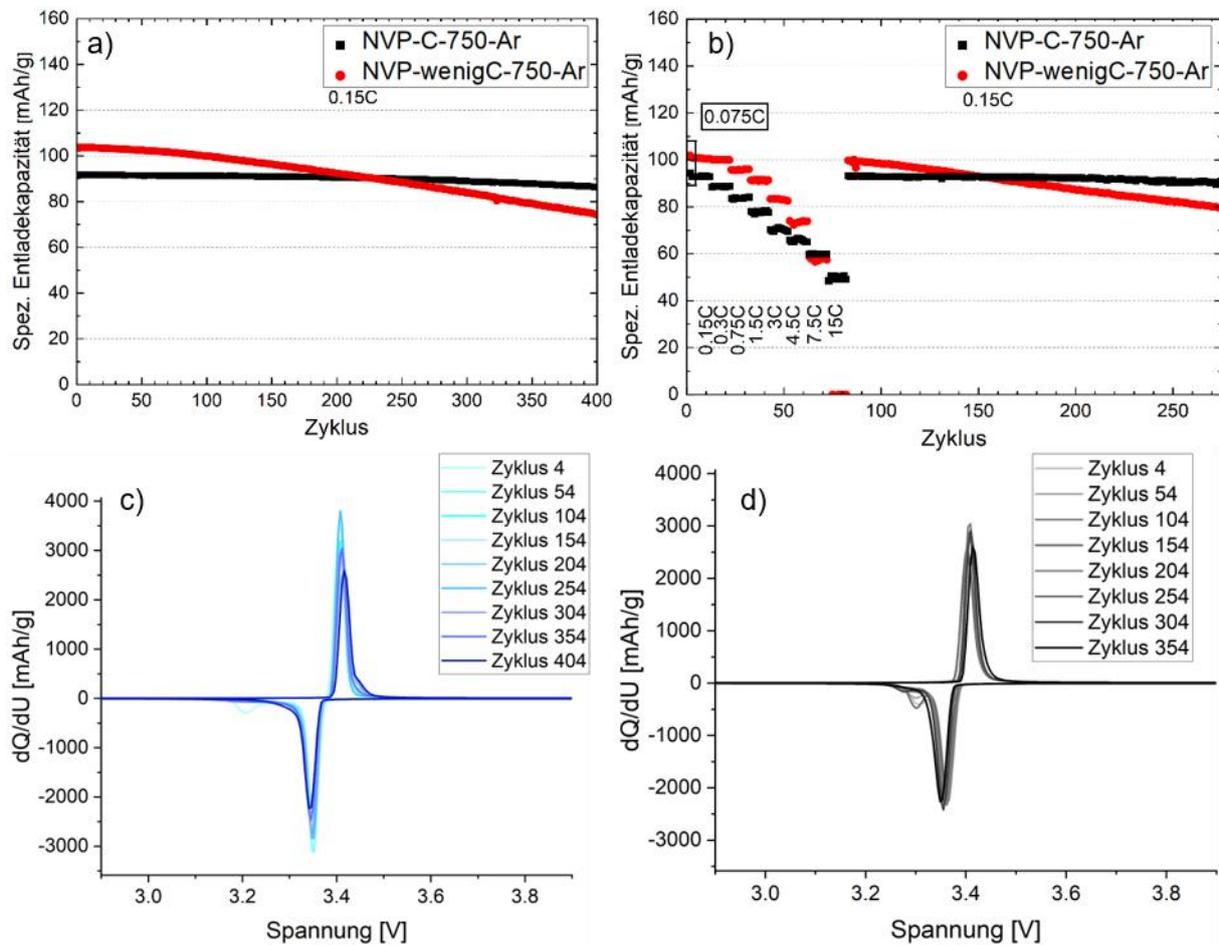


Abbildung 21: Vergleich der elektrochemischen Performanz von NVP-wenigC-750-Ar und NVP-C-750-Ar. a) Stabilitätstest mit einer C-Rate von 0.15 C, b) Ratentest mit verschiedenen C-Raten zwischen 0.075 C und 15 C c) dQ/dU-Kurven des NVP-wenigC-750-Ar und d) dQ/dU-Kurven des NVP-C-750-Ar.

Für eine genauere Untersuchung der Degradation der Materialien wurden die Stabilitätstests mit höherer Stromrate und einer höheren Zyklenzahl wiederholt (Abbildung 22) und anschließend mittels REM-Aufnahmen (Abbildung 24) sowie XRD die Veränderung der Materialien untersucht (Abbildung 25). Hierfür wurden die Materialien 500 Zyklen mit einer C-Rate von 1.5 C und anschließend 500 Zyklen mit 3 C zyklisiert. Bei den Stabilitätstests bei den höheren Raten zeigt hier ebenfalls das NVP-C-750-Ar den deutlich höheren Kapazitätserhalt im Vergleich zum NVP-wenigC-750-Ar. Die Schwankungen in der Kapazität bei höheren Zyklenzahl kommen vermutlich durch Dendritenbildungen zustande. Der Grund hierfür liegt in der starken SEI-Ausbildung durch die Zugabe des FEC, wodurch ein höheres Überpotential entsteht und somit das beim Ablagern des Natriums an der Anode in Form von Dendriten kleine elektrische Kurzschlüsse entstehen.¹²⁶

5. Hierarchisch strukturiertes Natriumvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NVP/C)

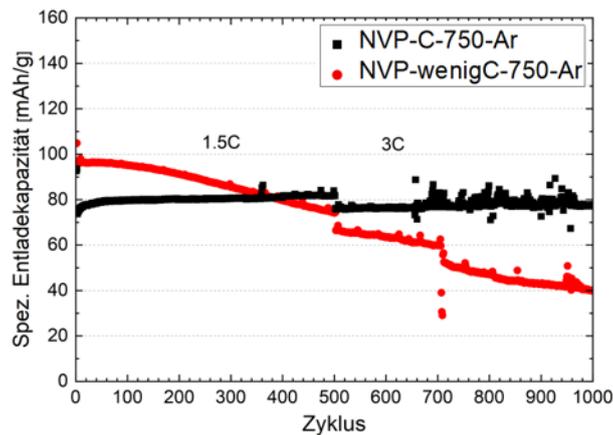


Abbildung 22: Stabilitätstest von NVP-C-750-Ar und NVP-wenigC-750-Ar bei einer C-Rate von 1.5 C von Zyklus 1 – 500 bzw 3 C von Zyklus 501 - 1000.

Für die Untersuchung der Veränderung des Materials wurden zuerst von den Pulvern der beiden Ausgangsmaterialien Querschliffe im REM untersucht, welche in Abbildung 23 zu sehen sind. Ebenfalls zu sehen sind die Ergebnisse der jeweiligen Quecksilberporositätsmessung.

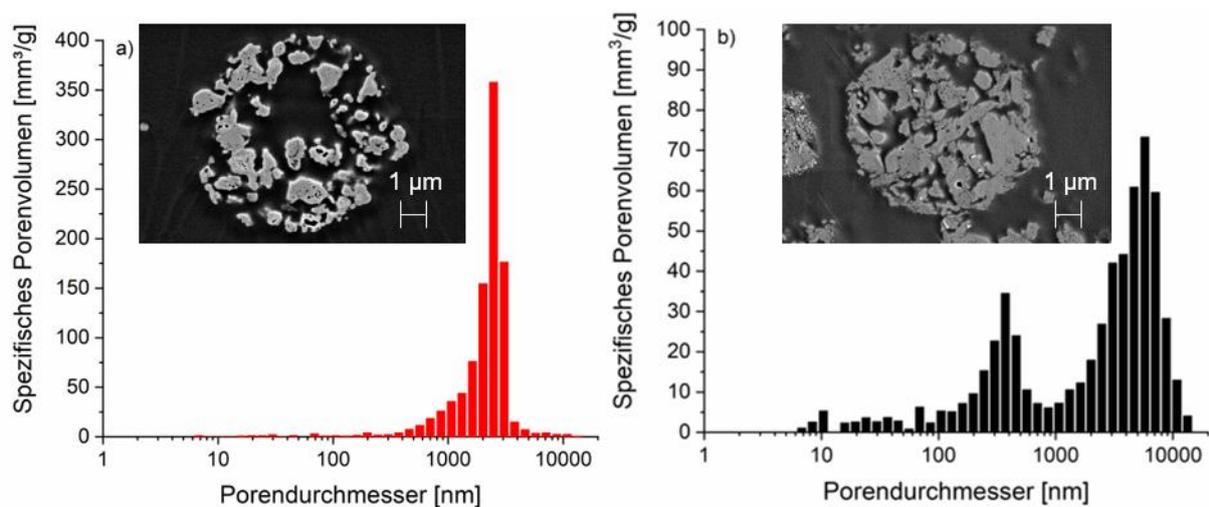


Abbildung 23: REM-Aufnahmen der Querschliffe und der über Quecksilberporosimetrie ermittelten Porengrößenverteilung der Pulver von a) NVP-wenigC-750-Ar und b) NVP-C-750-Ar

Es ist zu erkennen, dass NVP-C-750-Ar im Vergleich eine dichtere und dickere Hülle aufweist, was am höheren Kohlenstoffgehalt zu liegen scheint. Ebenfalls ist zu sehen, dass die Poren, innerhalb des Granulats beim NVP-wenigC-750-Ar größere Durchmesser aufweisen. Hierbei ließ sich für das NVP-C-750-Ar über die Quecksilberporosimetrie eine innere Porosität von 33.5 % bestimmen. Aufgrund der Überlagerung der inter- und intragranularen Poren konnte für das NVP-wenigC-750-Ar hierüber keine Porosität bestimmt werden. Darum wurden für beide Materialien über eine Bildanalyse Porositäten bestimmt. Hierbei ergab sich für das NVP-wenigC-750-Ar 60 % und für das NVP-C-750-Ar von 28 %.

5. Hierarchisch strukturiertes Natriumvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NVP/C)

Darüber hinaus wurden von den prozessierten Elektroden vor und nach der Zyklisierung Querschliffe im REM betrachtet (Abbildung 24) sowie Diffraktogramme aufgenommen (Abbildung 25).

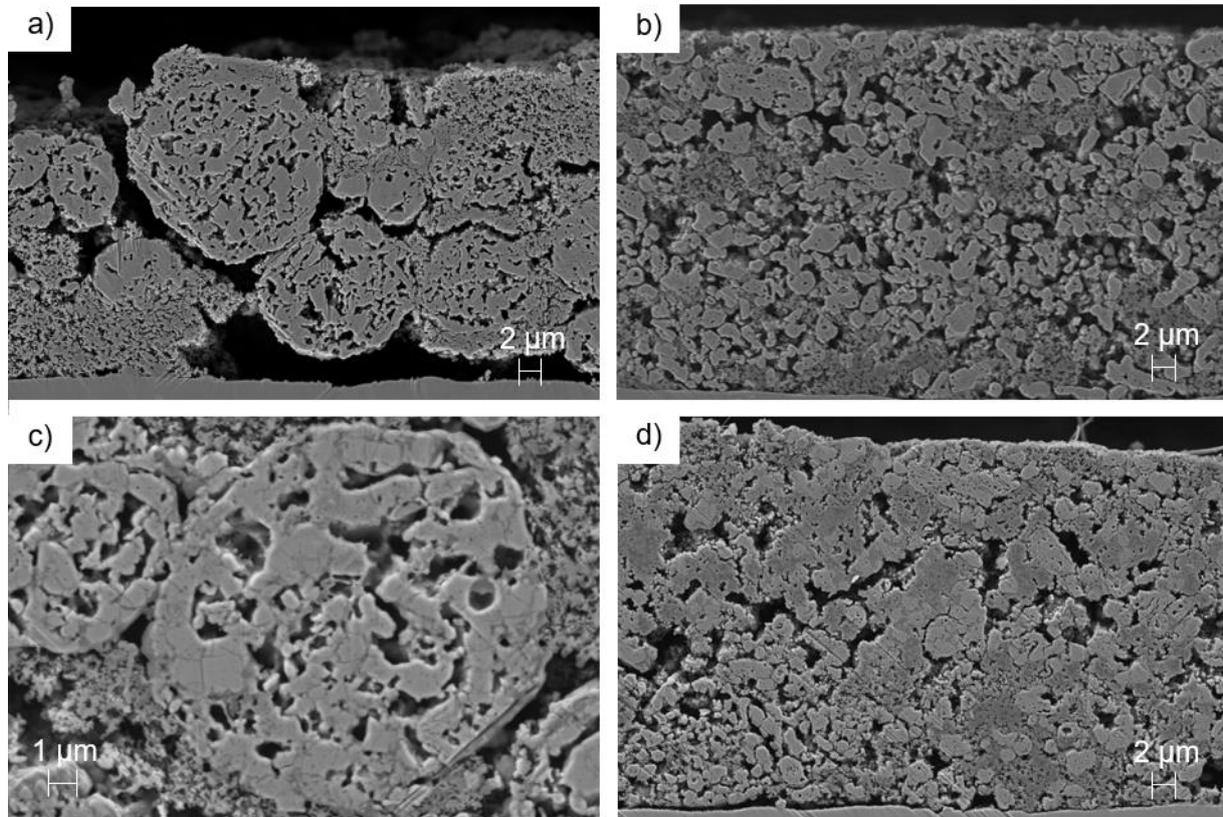


Abbildung 24: REM-Aufnahmen der Querschliffe der Elektroden von a) unzyklierten NVP-C-750-Ar b) unzyklierten NVP-wenigC-750-Ar c) zyklisiertem NVP-C-750-Ar und d) zyklisiertem NVP-wenigC-750-Ar.

Hier ist zu erkennen, dass beim NVP-wenigC-750-Ar in der Elektrode keine Granulate mehr vorhanden sind, was darauf schließen lässt, dass diese bei der Elektrodenprozessierung zerstört werden. Der Grund hierfür ist die deutlich höhere Porosität des NVP-wenigC-750-Ar, was zu instabileren Granulaten führt.¹²⁷ Darüber hinaus ist zu erkennen, dass beim NVP-wenigC-750-Ar keine Veränderung des Materials während des Zyklierens auftritt. Beim NVP-C-750-Ar hingegen treten bei den Primärpartikeln der Granulate Risse auf. Dies führt zu einer Verkleinerung der Kristallitgröße von 162 nm auf 58 nm, wohingegen beim NVP-wenigC-750-Ar diese mit 179 nm bzw. 178 nm unverändert bleibt. Ein Blick auf den Stabilitätstest zeigt, dass diese Risse jedoch keinen Einfluss auf die Performanz haben, da das Material auch nach über 1000 Zyklen nur eine sehr geringe Degradation aufweist. Durch die Rissbildung werden kleinere Kristallite erzeugt, was zu einer Verkürzung der Diffusionswege führt. Dies begünstigt die ionische wie elektronische Leitfähigkeit und führt somit zu einer verbesserten Performanz. Andererseits führt die Ausbildung von Rissen zu Kontaktverlust innerhalb der Granulate, was eine Verschlechterung der Diffusionseigenschaften zur Folge hat. Im Falle des hier gezeigten

5. Hierarchisch strukturiertes Natriumvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NVP/C)

NVP/C-Kohlenstoffkomposit NVP-C-750-Ar scheinen sich beide Effekte partiell zu kompensieren, wodurch ein Kathodenmaterial mit hoher Stabilität erreicht wird.

Die Verkleinerung der Kristallite ist auch in den Diffraktogrammen (D8-Phaser) der zyklisierten Elektrode zu sehen (Abbildung 25).

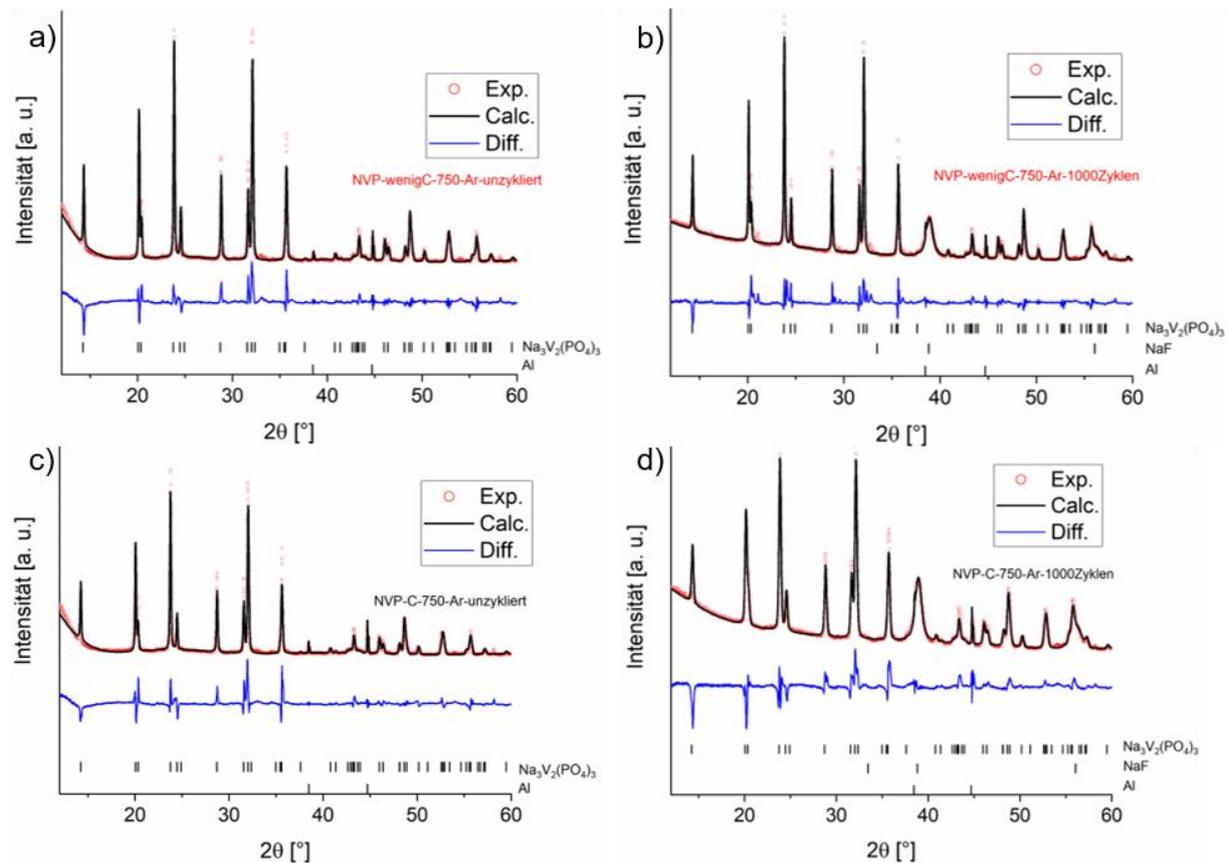


Abbildung 25: Diffraktogramme der unzyklierten sowie zyklisierten Elektroden von NVP-C-750-Ar und NVP-wenigC-750-Ar inklusive durchgeführter Rietveldanalysen. Für die Rietveldanalyse wurden NaF, Al und NVP als vorliegende Verbindungen angenommen. Aufgrund der Textur der Al-Folie wurde der Beitrag der Al-Phase mit der Le Bail Methode berücksichtigt

Hier sind die Reflexe des NVP-C-750-Ar im Vergleich zum Ausgangsmaterial deutlich verbreitert. Dies liegt an den kleineren Primärpartikeln. Des Weiteren ist zu sehen, dass sich durch die Zyklisierung eine große Menge an Natriumfluorid (NaF, gekennzeichnet mit *) gebildet hat. Im Falle des NVP-wenigC-750-Ar liegen hierbei etwa 29 % NaF vor und beim NVP-C-750-Ar etwa 34 %. Dies deutet auf die Ausbildung einer Cathodic-Electrolyte-Interface (CEI) hin. Grund hierfür ist das beigesetzte FEC, welches das Fluor für die Ausbildung des NaF liefert und neben der SEI auch die CEI-Bildung verstärkt. Die hierbei entstandene Dicke der CEI würde sich auf etwa 3 μm belaufen. Die großen Mengen könnten im Elektrolyt zu einer Natriumverarmung führen, da in unserem Zellsetup allerdings ein deutlicher Überschuss an Elektrolyt vorliegt beeinflusst dies die Performanz kaum. Trotz der erhöhten Menge an gebildetem NaF zeigt das NVP-C-750-Ar die bessere elektrochemische Performanz, weshalb die Dicke dieser CEI keinen Einfluss auf die Kapazität zu haben scheint. Beim NVP-wenigC-

5. Hierarchisch strukturiertes Natriumvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NVP/C)

750-Ar hingegen tritt keine Verbreiterung der Reflexe auf, jedoch ist neben dem entstandenen NaF eine weitere unbestimmte Nebenphase zu erkennen. Diese ist indiziert mit Δ und deutet auf eine langsame Veränderung der Materialzusammensetzung während der Zyklisierung hin. Durch das Entstehen einer Nebenphase scheint das NVP-wenigC-750-Ar während der Zyklisierung einer Zersetzung zu unterliegen. Diese könnte die stärkere Degradation erklären.

Ein Blick auf die Potentialverläufe der beiden Materialien bei unterschiedlichen C-Raten in Abbildung 26 zeigt eine steigende Polarisierung für beide Materialien beim Erhöhen der Stromrate. Bei niedrigen C-Raten ist für beide Materialien sowohl beim Laden als auch beim Entladen ein Plateau bei einer Spannung von etwa 3.4 V zu erkennen. Hierbei liegen für das NVP-C-750-Ar und NVP-wenigC-750-Ar Polarisierungen von 0.020 V bzw. 0.035 V bei 0.15 C vor. Darüber hinaus tritt ein unerwartetes Abfallen der Spannung beim Entladen bei $65 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ bzw. $80 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ auf. Dieses unübliche Verhalten tritt, durch eine Polarisierung der Natriumanode, welche aufgrund der Reaktion dieses mit dem FEC-Additiv auftritt, nur in den ersten Zyklen auf und wurde in Kapitel 5.1 genauer diskutiert. Beim Erhöhen der C-Rate auf 7.5 C steigen die Polarisierungen des NVP-C-750-Ar und NVP-wenigC-750-Ar auf 0.25 V bzw. 0.75 V. Somit ist der Anstieg der Polarisierung beim NVP-wenigC-750-Ar deutlich stärker ausgeprägt. Durch die starke Polarisierung ist das Plateau des NVP-wenigC-750-Ar beim Laden auf eine Spannung von 3.75 V verschoben, was nahe der Abschaltspannung bei 3.9 V liegt. Eine weitere Erhöhung der Stromrate auf 15 C würde dieses noch weiter nach oben verschieben. Daher liegt dieses oberhalb der Abschaltspannung, weshalb für das NVP-wenigC-750-Ar auch keine elektrochemische Aktivität mehr auftritt. Da diese Polarisierung beim NVP-C-750-Ar deutlich geringer ausfällt liegt das Spannungsplateau während des Ladevorgangs bei einer Stromrate von 15 C bei 3.6 V wodurch noch die Kapazitäten von $49 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ erreicht werden. Beim Zurückkehren zur niedrigen Stromrate sinken die Polarisierungen beider Materialien wieder auf den ursprünglichen Wert. Somit sorgt ein höherer Kohlenstoffgehalt für eine bessere elektrochemische Performanz. Der Grund liegt in der Verringerung des elektrischen Widerstands durch den höheren Kohlenstoffgehalt von $2.67 \Omega\text{cm}$ beim NVP-wenigC-750-Ar auf $1.54 \Omega\text{cm}$ des NVP-C-750-Ar. Diese Erniedrigung kann neben Kohlenstoffgehalt durch die Morphologie der Partikel beeinflusst werden, da die Granulate des NVP-wenigC-750-Ar während der Prozessierung brechen. Beide Materialien zeigen eine Porosität, welche das Eindringen des Elektrolyten in die Granulate erlauben sollte. Hierdurch entsteht für beide Materialien eine Elektrolyt-Aktivmaterial-Grenzfläche innerhalb der Sekundärpartikel. Wie in

Tabelle 2 zu sehen sorgt der höhere Anteil an Kohlenstoffmatrix von 8.0 % für eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche von $2.4 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ auf $12.2 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$.

5. Hierarchisch strukturiertes Natriumvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NVP/C)

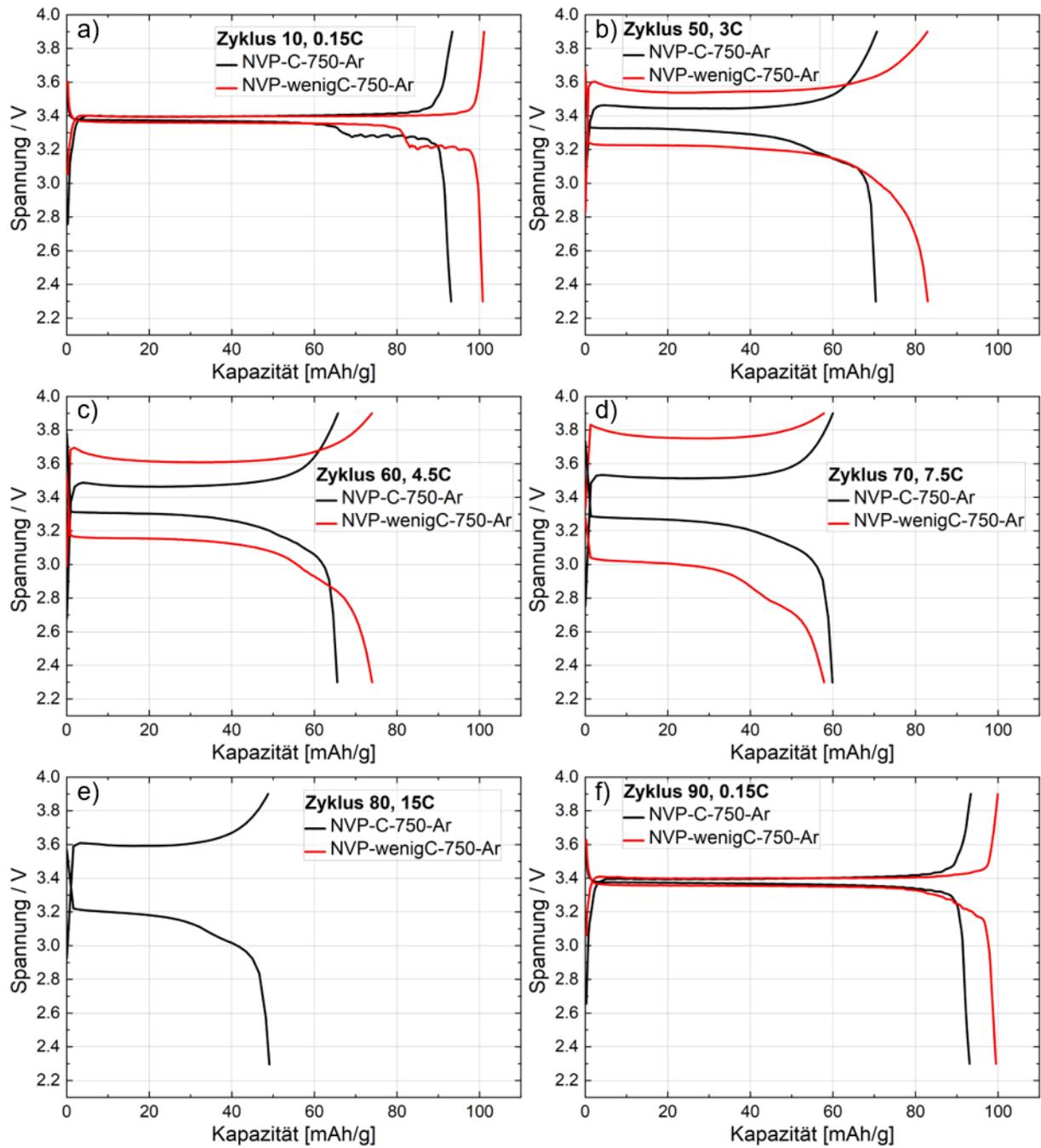


Abbildung 26: Lade- und Entladekurven der von NVP-wenigC-750-Ar und NVP-C-750-Ar bei unterschiedlichen C-Raten während der Ratentests. a) Zyklus 10 bei 0.15 C, b) Zyklus 50 bei 3 C, c) Zyklus 60 bei 4.5 C, d) Zyklus 70 bei 7.5 C, e) Zyklus 80 bei 15 C und f) Zyklus 90 bei 0.15 C.

5.3 Einfluss der Kalzinierungstemperatur

Da die Kalzinierungstemperatur einen Einfluss auf die elektrochemische Performanz und die Partikeleigenschaften wie Morphologie zeigt⁶⁵, wurden die beiden Präkursor NVP-C-Pre und NVP-wenigC bei verschiedenen Temperaturen unter Argon kalziniert. Eine Übersicht über die unterschiedlichen Partikeleigenschaften findet sich in

Tabelle 2. Das NVP-wenigC-Pre wurde bei 700 °C, 750 °C und 800 °C kalziniert. Die entstandenen Materialien wurden in ihren Partikeleigenschaften charakterisiert (

Tabelle 2), Röntgendiffraktogramme aufgenommen (Abbildung 72), im REM untersucht (Abbildung 67) sowie durch das Prozessieren zu Elektroden elektrochemisch untersucht (Abbildung 73). Die zugehörigen Ergebnisse sind im Appendix gezeigt. Hierbei zeigte das NVP-wenigC-750-Ar die beste Performanz.

Auf der Grundlage, dass der höhere Kohlenstoffgehalt für eine gute elektrochemische Performanz notwendig ist, wurden weiterführende Untersuchungen mit dem NVP-C-Pre durchgeführt. Da im Diffraktogramm des NVP-wenigC-700-Ar (Abbildung 72) zu sehen ist, dass eine Kalzinierungstemperatur von 700 °C zu gering zur vollständigen Ausbildung des $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ist, wurden Kalzinierungstemperaturen von 750°C und darüber untersucht. Hierfür wurde der Präkursor NVP-C-Pre bei verschiedenen Temperaturen kalziniert. Hierfür wurden Temperaturen zwischen 750 °C und 950 °C in 50 °C Schritten sukzessive erhöht. Die hierbei entstandenen Granulate wurden in derselben Weise charakterisiert, wobei die Ergebnisse der Partikeleigenschaften in

Tabelle 2 zu sehen sind. Hier ist zu erkennen, dass mit steigender Kalzinierungstemperatur der Kohlenstoffgehalt des Materials abnimmt. Der abnehmende Kohlenstoffgehalt ist auf Emission von CO_2 und teilweise CO zurückzuführen. Darüber hinaus ist keine direkte Korrelation zwischen dem Sekundärpartikeldurchmesser und der Kalzinierungstemperatur zu erkennen, jedoch sind die Granulate mit Durchmessern um die 20 μm etwa doppelt so groß wie die des kalzinierten NVP-wenigC-750-Ar. Für alle Materialien ließ sich eine innere Porosität bestimmen, welche mit steigender Kalzinierungstemperatur von 33.5 % bei 750 °C bis auf 45.3 % bei 900 °C anstieg. Dies liegt am geringeren Kohlenstoffgehalt, da dieser teilweise die inneren Poren besetzt. Bei einer Verringerung dieser Besetzung steigt die zugängliche Porosität an. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur auf 950 °C sinkt diese jedoch auf 21.4 % ab. Gleichzeitig ist bei dieser Temperaturerhöhung ein sprunghafter Anstieg des Porendurchmessers von 458 μm auf 1160 μm zu erkennen. Da hier nur noch ein Kohlenstoffgehalt von 0.4 % verblieben ist, lässt dies die Annahme zu, dass ähnlich dem NVP-wenigC-Ar eine teilweise Überlappung der inter- und intragranularen Porendurchmesser vorliegt

5. Hierarchisch strukturiertes Natriumvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NVP/C)

(Abbildung 127). Diese ergibt sich durch ein verstärktes Primärpartikelwachstum, welches durch den geringen Kohlenstoffanteil stattfindet. Somit ergibt sich nach einer Bestimmung mittels der Hg-Porosimetrie eine Porosität von 19 %, wobei eine Bildanalyse 28 % ergab. Diese starke Diskrepanz lässt sich auf die starke Überlappung der inter- und intragranulare Porendurchmesser zurückführen. Diese tritt mit erhöhter Kalzinierungstemperatur verstärkt auf. Somit lassen sich für die Verbindungen NVP-C-750-Ar und NVP-C-850-Ar mit 30.0 % bzw. 33.3 % vergleichbare Werte mit der Quecksilberporosimetrie bestimmen. Um dies genauer zu untersuchen wurden von allen Materialien Querschliffe gemacht und diese im REM untersucht (Abbildung 27). Die REM-Aufnahmen der Querschliffe zeigen, dass alle Granulate ihre sphärische Morphologie behalten, was durch die Aufnahmen der Partikel (Abbildung 28) bekräftigt wird.

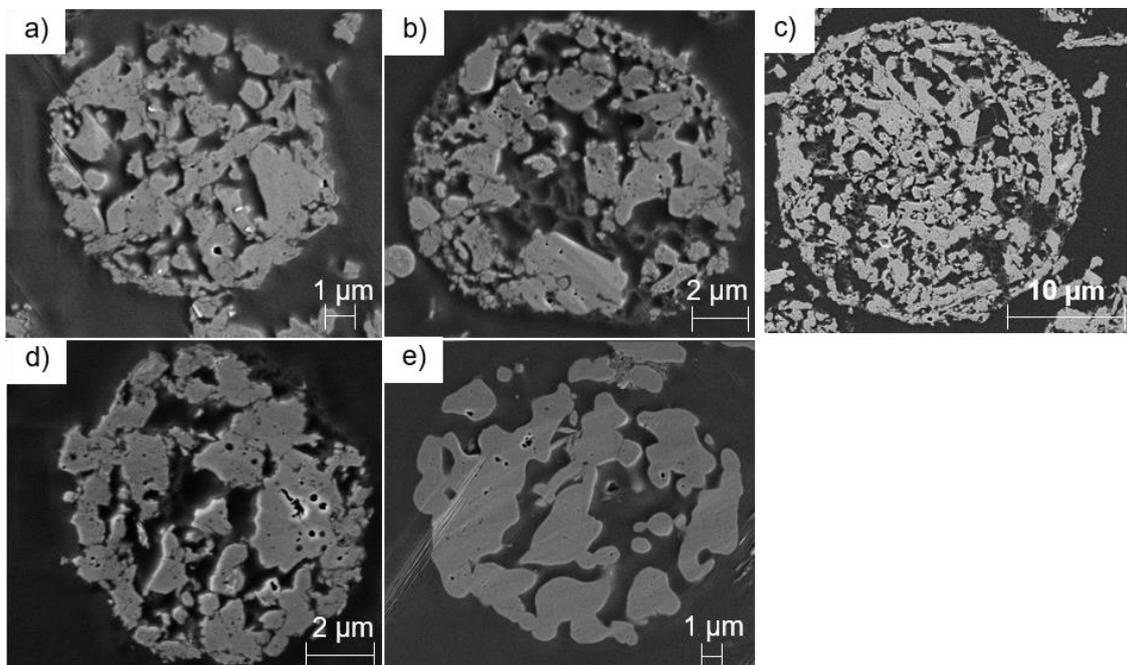


Abbildung 27: REM-Aufnahmen der Querschliffe von a) NVP-C-750-Ar, b) NVP-800-C-Ar, c) NVP-C-850-Ar, d) NVP-C-900-Ar und e) NVP-C-950-Ar.

5. Hierarchisch strukturiertes Natriumvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NVP/C)

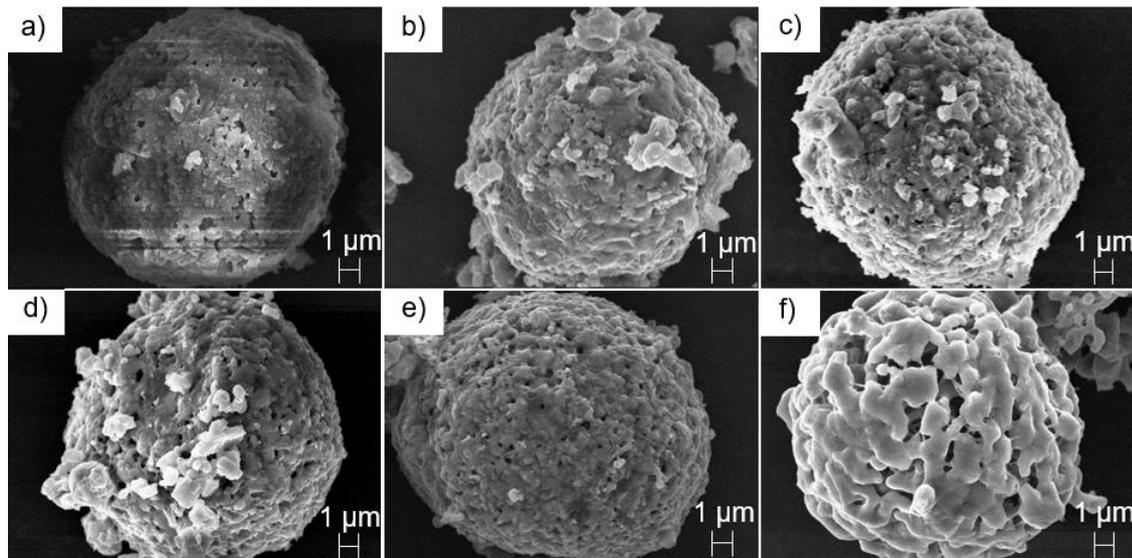


Abbildung 28: REM-Aufnahmen der Partikel von a) NVP-C-Pre, b) NVP-C-750-Ar, c) NVP-C-800-Ar, d) NVP-C-850-Ar, e) NVP-C-900-Ar und f) NVP-C-950-Ar.

Für die Kalzinierungstemperaturen von 750 °C bis 900 °C ist außerdem eine Kohlenstoffvernetzung innerhalb und an der Hülle der Partikel zu sehen. Diese ist beim NVP-C-950-Ar nicht mehr vorhanden. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass die Poren im Vergleich zu den anderen Materialien tatsächlich einen größeren Durchmesser haben. EDX-Aufnahmen des Querschliffs NVP-C-850-Ar sind im Appendix in Abbildung 75 gezeigt.

Für die genauere Untersuchung der Kristallstruktur und der Zusammensetzung wurden von allen Proben Röntgendiffraktogramme (monochromatische $\text{MoK}\alpha_1$ -Wellenlänge) aufgenommen (Abbildung 30a). Hierbei ist zu sehen, dass bei Kalzinierungstemperaturen von 800 °C und 850 °C Reflexe bei 17.0 ° sowie 19.7 °, indiziert mit *, die mit steigender Kalzinierungstemperatur in ihrer Intensität steigen, zu finden sind. Durch die Annahme des Vorliegens einer VC_{1-x} -Phase, welche aufgrund des Gitterparameters $a=4.13 \text{ \AA}$ der $\text{VC}_{0.75}$ -Phase entsprechen könnte, lassen sich beide Reflexe beschreiben (Abbildung 30b).¹²⁸ In der rhomboedrischen R3c-Struktur des $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ gibt es zwei unterschiedliche Na-Positionen. In der er Na(1)-Position befindet sich das Natriumion auf der Wyckoffposition 6b, wohingegen es sich in der Na(2)-Position auf an 18e befindet. Bei der Auswertung des Diffraktogramms unter der Annahme dieser Phase kommt es zu einem großen Temperaturfaktor von ca. 6.0 \AA^2 . Da es durch eine Erhöhung der Temperatur zu einer Erhöhung der Unordnung kommen kann lässt sich das Na(1)-Ion ebenfalls an der 36f-Position darstellen, wobei das Natrium hierbei durch an eine allgemeineren Lage gesetzt wird.¹²⁹ Ein Vergleich beider Modelle und die daraus resultierende Rietveldanalyse ist in Abbildung 74 im Appendix gezeigt. Hierbei liegt der RWP-Wert für die Annahme der 18e-Lage bei 9.1 %, wohingegen die Annahme der 36f-Lage einen RWP-Wert von 6.8 %. Ebenfalls erkennbar ist der bessere Fit an der Natriumbesetzung welche bei 18e bei 3.15 liegt, wohingegen die 36f-Lage 2.9-Na-ionen liefert. Für die Werte

5. Hierarchisch strukturiertes Natriumvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NVP/C)

wurden die NVP-Phase und die VC-Nebenphase angenommen. Durch die Verwendung der Na-Koordinaten (0.03608, 0.31773, 0.06732) statt der ursprünglichen (0.72176, 0, $\frac{1}{4}$) lässt sich der Reflex bei 17.0 ° beschreiben. Der Reflex bei 19.7 ° lässt sich jedoch nicht beschreiben wodurch die Abweichung der errechneten Kurve an dieser Stelle immer größer wird (Abbildung 30a). Durch die Annahme einer vorliegenden VC_x-Phase wird dieser Reflex jedoch beschrieben und die Abweichung bleibt für alle Materialien unverändert (Abbildung 30b). Da wie bereits oben gezeigt ein Überschuss an Vanadium in der Verbindung vorliegt, deutet dies in Summe mit den Röntgendiffraktogrammen auf das Vorliegen einer VC_{1-x}-Phase hin. Da diese Phase in Reaktionen mit demselben eingesetzten Edukt¹³⁰ und bei ähnlichen Temperaturen¹³¹ entstanden sind, erscheint dies als plausibel. Ein weiteres Indiz ist das Vorliegen von etwa 1 Gew-% V₂O₃ beim NVP-C-750-Ar, da dies wie in der Literatur als Vorstufe des VC gebildet wird.¹³² Durch das Nichtvorhandensein beim NVP-wenigC-800-Ar wird die Entstehung des VC_{1-x} weiter untermauert. Denn durch den geringen Kohlenstoffanteil kann sich diese nicht ausbilden.

5. Hierarchisch strukturiertes Natriumvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NVP/C)

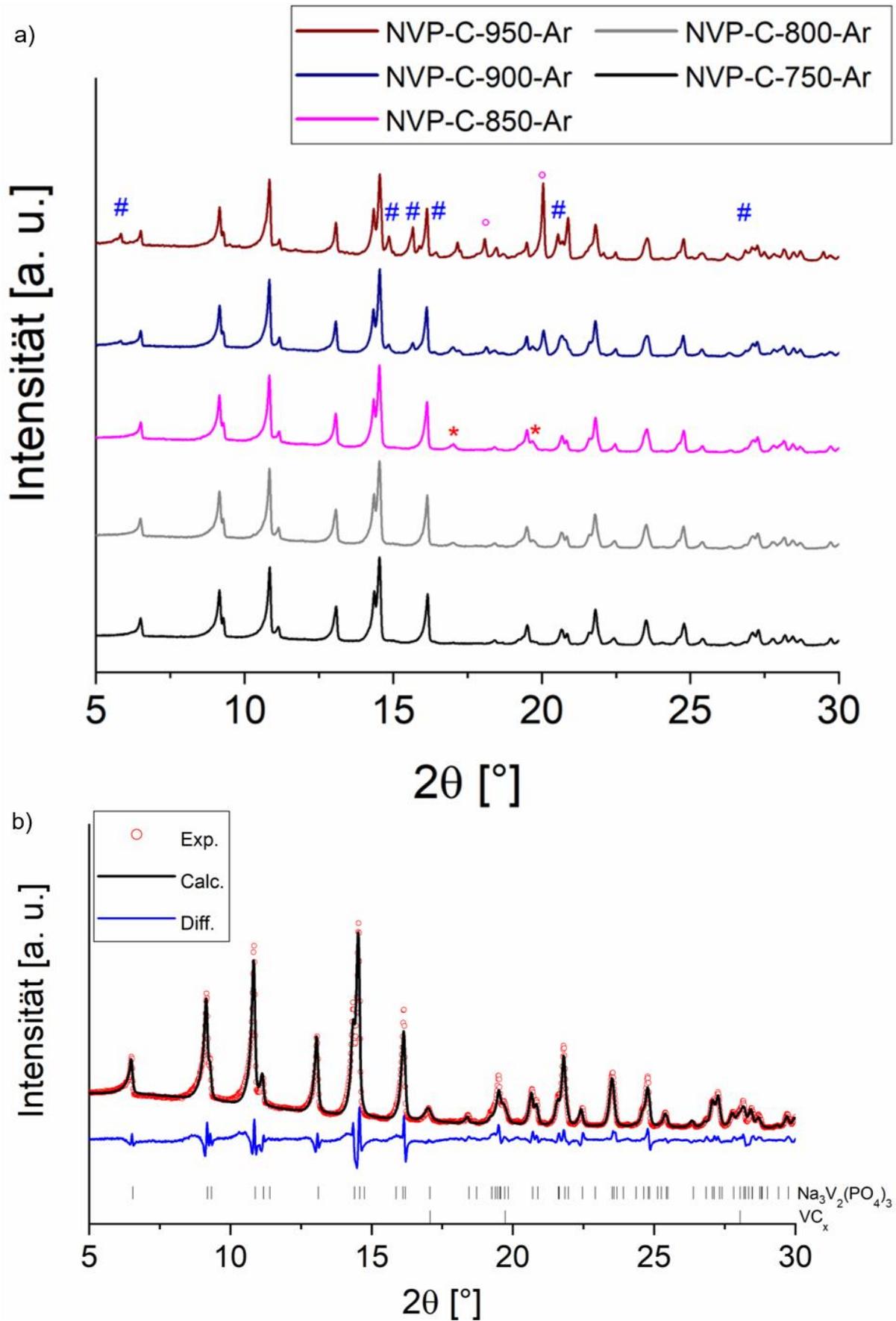


Abbildung 29: a) Röntgendiffraktogramme der Verbindungen NVP-C-750-Ar, NVP-C-800-Ar, NVP-C-850-Ar, NVP-C-900-Ar und NVP-C-950-Ar sowie b) die beispielhafte Rietveldanalyse mit Hilfe des VC und des rhomboedrischen NVP mit einer festen Na-Lage von (0.72176, 0, 0.25) am NVP-C-850-Ar.

5. Hierarchisch strukturiertes Natriumvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NVP/C)

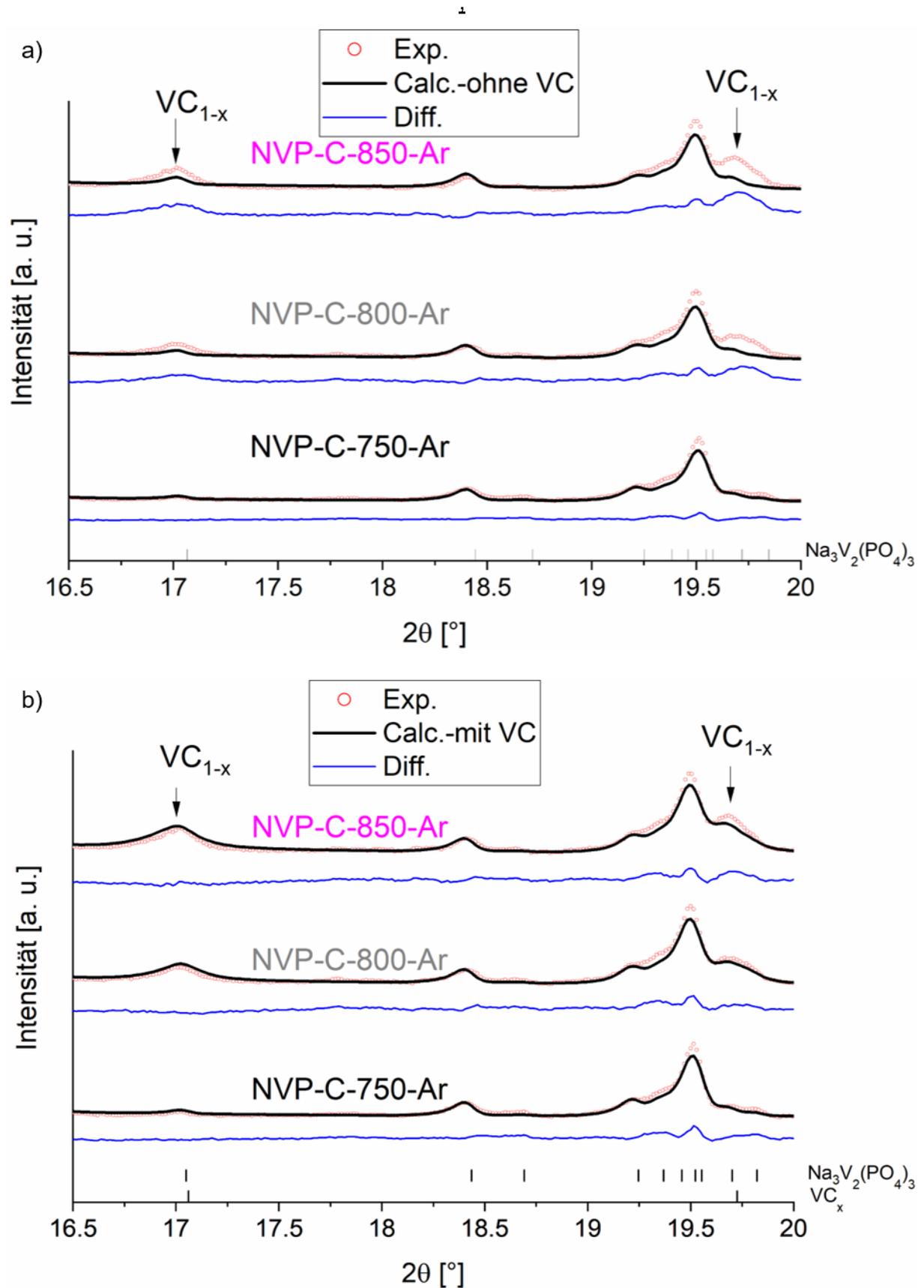


Abbildung 30: Rietveldanalysen der Verbindungen NVP-C-750-Ar, NVP-C-800-Ar und NVP-C-850-Ar. a) Unter der Annahme des Vorliegens einer rhomboedrischen NVP-Struktur mit einer allgemeinen Na-Lage (0.03608, 0.31773, 0.06732) und keiner weiteren Phase, b) die Annahme der gleichen Phase sowie des als Nebenphase vorliegenden VC_x.

5. Hierarchisch strukturiertes Natriumvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NVP/C)

Beim NVP-C-800-Ar liegen etwa 3.0 Gew.-% der VC_{1-x}-Phase vor, wobei der Anteil durch die Erhöhung der Temperatur auf 850 °C auf 4.8 Gew.-% ansteigt. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur tritt eine vanadium- und phosphatärmere Phase des NVP, das Na₃V(PO₄)₂ (markiert mit #) sowie eine weitere unidentifizierte Nebenphase (markiert mit °) auf. Dies unterstützt die These, welche sich aus den thermogravimetrischen Untersuchungen ableitete, dass bei Temperaturen über 850 °C eine Zersetzung des Materials unter der Freisetzung von CO stattfindet. Dies wird des Weiteren dadurch unterstützt, dass beim NVP-C-950-Ar, bei welchem nur noch 0.4 % Kohlenstoff vorhanden sind kein, VC mehr vorliegt. Für die weiteren Rietveldanalysen wurden deshalb die ungeordnete NVP-Phase sowie die VC_x-Phase als Grundlage angenommen. Beim NVP-C-900-Ar liegen jedoch noch 5.8 % VC vor.

Für eine weitere Untersuchung der Zusammensetzung wurde das NVP-C-850-Ar mit der ICP-OES untersucht. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse dieser sowie die Abweichung der gemessenen Atom-%-Wert von den theoretischen zu sehen. Die gemessenen Massenanteile sind im Appendix in Tabelle 13 gezeigt. Hierbei treten geringe, relative Abweichungen von ≤ 6 % auf.

Tabelle 3: Ergebnisse der ICP-OES-Messung des NVP-C-850-Ar.

| Element | Atom-% (theoretisch) [%] | Atom-% (ICP-OES) [%] |
|---------|--------------------------|----------------------|
| Na | 37.5 | 37.9 ±0.15 |
| V | 25 | 26.5 ±0.15 |
| P | 37.5 | 35.6 ±0.037 |

Da der Kohlenstoff den Großteil der spez. Oberfläche ausmacht wäre, aufgrund des sinkenden Kohlenstoffgehalts mit steigender Kalzinierungstemperatur, ein konstanter Abfall der spezifischen Oberfläche zu erwarten. Jedoch steigt diese bei 800 °C und bei 900 °C an. In beiden Fällen tritt hier eine Materialveränderung durch das Entstehen einer neuen Phase auf (Abbildung 30). Somit lässt sich der Anstieg der spez. Oberfläche auf die Bildung neuer Kristallite zurückführen. Das NVP-C-750-Ar zeigt eine spez. Oberfläche von $12.2 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ bei einem Kohlenstoffgehalt von 8.0 %. Bei einer Erhöhung auf 800 °C steigt die spez. Oberfläche auf $15 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ an und fällt bei 850 °C wieder auf $8.5 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ ab. Grund hierfür ist die Entstehung von Vanadiumcarbid bei einer Kalzinierungstemperatur von 800 °C. Die hierbei entstehenden kleinen Kristallite sorgen für den Anstieg der spez. Oberfläche. Das NVP-C-900-Ar zeigt mit $19.8 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ die höchste spez. Oberfläche, wobei nur ein geringer Kohlenstoffgehalt von 4.5 % vorliegt. Diese lässt sich auf die Ausbildung der Na₂V(PO₄)₂-Phase sowie einer weiteren nicht identifizierten Phase zurückführen, was ebenfalls für kleine Kristallite sorgt. Der geringe Wert des NVP-C-950-Ar von $0.9 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ lässt sich auf den extrem geringen Kohlenstoffgehalt von 0.4 %

5. Hierarchisch strukturiertes Natriumvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NVP/C)

zurückführen. Ein weiterer Grund für den unerwarteten Anstieg der spez. Oberfläche bei 800 °C und 900 °C könnte die Kohlenstoffmodifikation sein, die hierauf ebenfalls einen Einfluss hat.¹³³ Hierbei hat sowohl die Kalzinierungstemperatur, als auch die Kalzinierungsatmosphäre einen Einfluss auf die spez. Oberfläche.

Neben den Partikeleigenschaften wurde auch die elektrochemische Performanz der verschiedenen Materialien untersucht. Die Ergebnisse der Stabilitäts- und Ratenuntersuchungen sind in Abbildung 31 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass das NVP-C-950-Ar die schlechteste Performanz im Stabilitätstest zeigt. Die initiale Kapazität von $47 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ sinkt nach 275 Zyklen auf $32 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ ab, was lediglich 66.6 % Kapazitätserhalt entspricht. Es wird ein höherer Kohlenstoffgehalt benötigt um eine stabile Kapazität zu erhalten. Da das NVP-C-950-Ar jedoch lediglich über 0.4 % Kohlenstoff verfügt ist dies der Grund für die schlechte Stabilität sowie Ratenbeständigkeit. Darüber hinaus sorgt die Zersetzung des NVP für die geringe Ausgangskapazität. Die beste Performanz zeigt das NVP-C-850-Ar mit einer initialen Kapazität von $103 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$, dicht gefolgt vom NVP-C-800-Ar mit $102 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$. Die theoretische Kapazität beläuft sich unter dem Einbezug der VC-Nebenphase hierbei auf $112 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ bzw. $114 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$, wodurch nur eine geringe Abweichung von $9 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ bzw. $12 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ vorliegt. Beide zeigen hierbei einen Kapazitätserhalt von etwa 98.8 % nach 275 Zyklen. Das NVP-C-750-Ar und NVP-C-900-Ar liefern mit $92 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ bzw. $93 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ eine etwas geringere initiale Kapazität. Der Kapazitätserhalt beläuft sich auf 98.4 % bzw. 95.8 % (Abbildung 31a). Der Kohlenstoffgehalt der Materialien NVP-C-750-Ar, NVP-C-800-Ar und NVP-C-850-Ar liegt zwischen 8.0 % und 7.4 %, wobei die Stabilität bei allen drei Materialien bei über 98 % nach 275 Zyklen liegt. Somit scheint diese Menge Kohlenstoff auszureichen um das NVP elektrochemisch zu stabilisieren. Da bei Kalzinierungstemperaturen über 750 °C VC gebildet wird und der Kapazitätserhalt mit 98.8 % etwas über dem des NVP-C-750-Ar mit 98.4 % liegt könnte dies auch zur Verbesserung der elektrochemischen Performanz beitragen. Bei hohen C-Raten liefert ebenfalls das NVP-C-850-Ar mit $70 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ die höchste Kapazität. Auch hier zeigt das NVP-C-800-Ar die zweitbeste Performanz und liefert bei 15 C noch $63 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$.

5. Hierarchisch strukturiertes Natriumvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NVP/C)

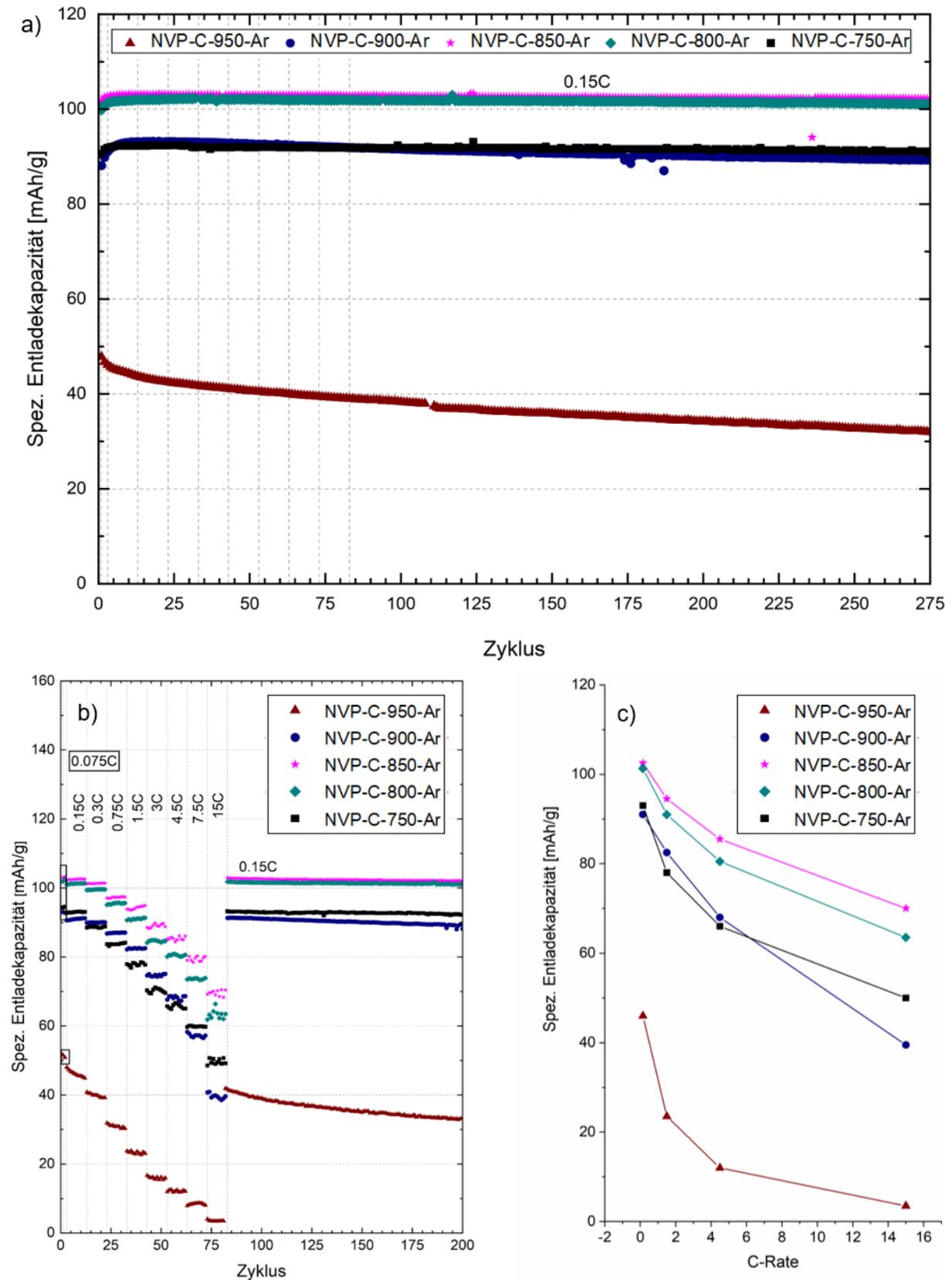


Abbildung 31: Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen zwischen 2.3 V und 3.9 V von NVP-C-750-Ar bis NVP-C-950-Ar. a) Stabilitätstest bei einer Stromrate 0.15 C, b) C-Ratentest bei verschiedenen Stromraten zwischen 0.075 C und 15 C und c) Auftragung der verfügbaren Kapazität bei unterschiedlichen C-Raten.

Es ist zu erkennen, dass mit steigender C-Rate der Unterschied zwischen den beiden anwächst. Somit scheint der höhere Anteil an VC tatsächlich zu einer Verbesserung beizutragen.

5. Hierarchisch strukturiertes Natriumvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NVP/C)

Die könnte an der elektronischen Leitfähigkeit des VC liegen.^{134,135} Das NVP-C-750-Ar und NVP-C-900-Ar liefern bei 15 C noch Kapazitäten von $49 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ bzw. $40 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$. Somit zeigt das NVP-C-750-Ar trotz einer geringeren initialen Kapazität eine höhere Kapazität bei hohen C-Raten. Dies zeigt erneut, dass der Kohlenstoffgehalt von 4.5 % zu gering ist um dem Material genügend elektronische Leitfähigkeit zu liefern. Ein weiterer Grund könnte die bereits stattfindende Zersetzung des NVP sein, wobei die auftretenden Nebenphasen über eine schlechtere Ratenfähigkeit verfügen. Das NVP-C-950-Ar zeigt auch beim Ratentest die schlechteste Performanz und liefert bei 15 C nur noch $3.5 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$, was nahezu keiner elektrochemischen Aktivität entspricht. Gründe hierfür sind der geringe Kohlenstoffanteil sowie die Zersetzung des NVP. Der Vergleich der Kalzinierungstemperatur zeigt, dass die beste elektrochemische Performanz bei einer Temperatur von 850 °C erhalten wird.

5.4 Einfluss der Kalzinierungsatmosphäre

Da in der Literatur bereits Kapazitäten von bis zu $116 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ erreicht wurden⁷⁶, war das Ziel näher an die theoretische Kapazität heranzurücken. Eine Idee für die Abweichung lag in der Oxidationsstufe. Falls in den synthetisierten Materialien nun schon im ungeladenen Zustand Vanadium in der Oxidationsstufe +IV vorliegen sollte, könnten weniger Elektronen abgegeben werden, was zu einer Verringerung der Kapazität führen würde. Um das komplette Vanadium im dreiwertigen Zustand zu erhalten, wurde der NVP-C-Pre unter reduzierenden Bedingungen kalziniert. Um nicht zu sehr von dem vorher verwendeten Argon abzuweichen, wurde ein Argon-Wasserstoffgemisch (Ar/H₂) verwendet. Da sich 850 °C als beste Kalzinierungstemperatur für die elektrochemische Performanz erwiesen hat, wurde diese auch beim Kalzinieren unter reduzierenden Bedingungen verwendet. Der Einfluss auf die Partikel- und Materialeigenschaften ist in

Tabelle 2 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass beim NVP-C-850-Ar/H₂ mit 8.4 % ein höherer Kohlenstoffgehalt als beim NVP-C-850-Ar (7.4 %) vorliegt. Durch die reduzierende Atmosphäre wird die Emission von CO₂ während des Erhitzens verringert, wodurch eine größere Menge an Kohlenstoffmatrix verbleibt. Dieser höhere Kohlenstoffgehalt hat einen großen Einfluss auf die spezifische Oberfläche, welche sich von $8.5 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ auf $33.9 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ erhöht hat. Ein Grund hierfür ist neben dem höheren Kohlenstoffgehalt vermutlich erneut die Kohlenstoffmodifikation, da der Wechsel zu einer reduzierenden Atmosphäre zu einer Erhöhung der spez. Oberfläche des Kohlenstoffs führen kann.¹³³ Der Sekundärpartikeldurchmesser von 17 µm liegt im ähnlichen Bereich und scheint nicht beeinflusst zu werden. In gleichem Maße ist die Porosität mit 36 % nur leicht verändert. Der etwas geringere Wert ergibt sich durch den geringeren Ausstoß von CO₂, wodurch mehr Kohlenstoff in den Poren verbleibt, welcher somit für eine geringere Porosität sorgt. Ein genauerer Blick auf die Porositätsmessung zeigt auch eine nahezu identische Porengrößenverteilung mit ähnlichen Porendurchmessern. Diese Beobachtungen lassen sich durch REM-Aufnahmen sowohl der Pulver als auch an Querschliffen bestätigen (Abbildung 32). Ebenso lässt sich die ebenfalls sphärische Morphologie erkennen.

5. Hierarchisch strukturiertes Natriumvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NVP/C)

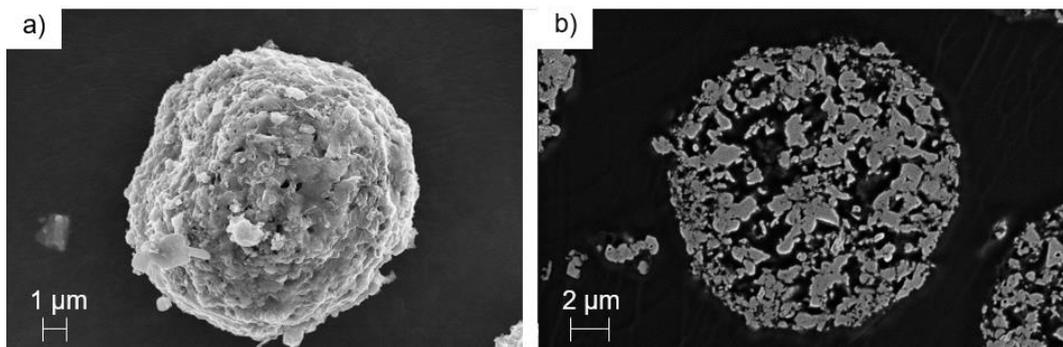


Abbildung 32: REM-Aufnahmen a) der Partikel und b) Querschliffe von NVP-C-850-Ar/H₂.

Für eine Untersuchung der Zusammensetzung wurde vom NVP-C-850-Ar/H₂ ein Röntgendiffraktogramm (monochromatische Mo_{Kα1}-Wellenlänge) aufgenommen (Abbildung 33). Im Vergleich zum NVP-C-850-Ar ist kein erkennbarer Unterschied vorhanden. Auch beim NVP-C-850-Ar/H₂ existiert das VC mit 5.0 % als Nebenphase und die Kristallstruktur bleibt unverändert.

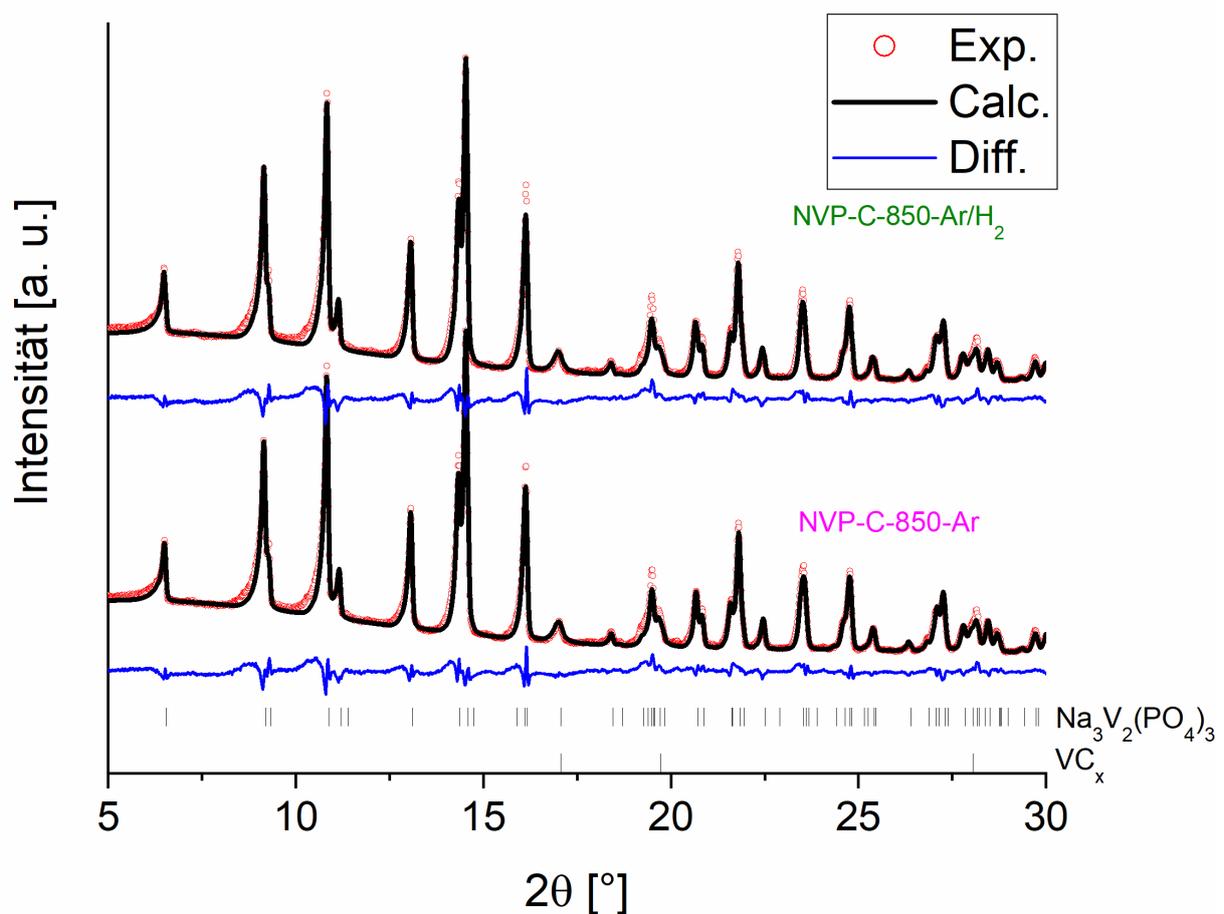


Abbildung 33: Diffraktogramme der Materialien NVP-C-850-Ar und NVP-C-850-Ar/H₂ im Vergleich inklusive der Rietveldanalyse.

Ein Blick auf die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen in Abbildung 34 zeigt jedoch, dass die Kalzinierung unter reduktiven Bedingungen eine Verbesserung bewirkt. Die

5. Hierarchisch strukturiertes Natriumvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NVP/C)

initiale Kapazität beträgt $106 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ im Vergleich zu den $103 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$, welche vom NVP-C-850-Ar erreicht werden. Hierdurch wird die Abweichung von der theoretischen Kapazität, welche unter der Einbeziehung der VC-Nebenphase $112 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ beträgt, auf lediglich $6 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ reduziert. Diese Differenz kommt vermutlich durch den Oxidationszustand des Vanadiums zustande, welcher zwischen $-I$ und $+V$, liegen kann, wobei unter Luft nur die Stufen $+III$ bis $+V$ von Relevanz stabil und somit von Relevanz sind.^{136,137}

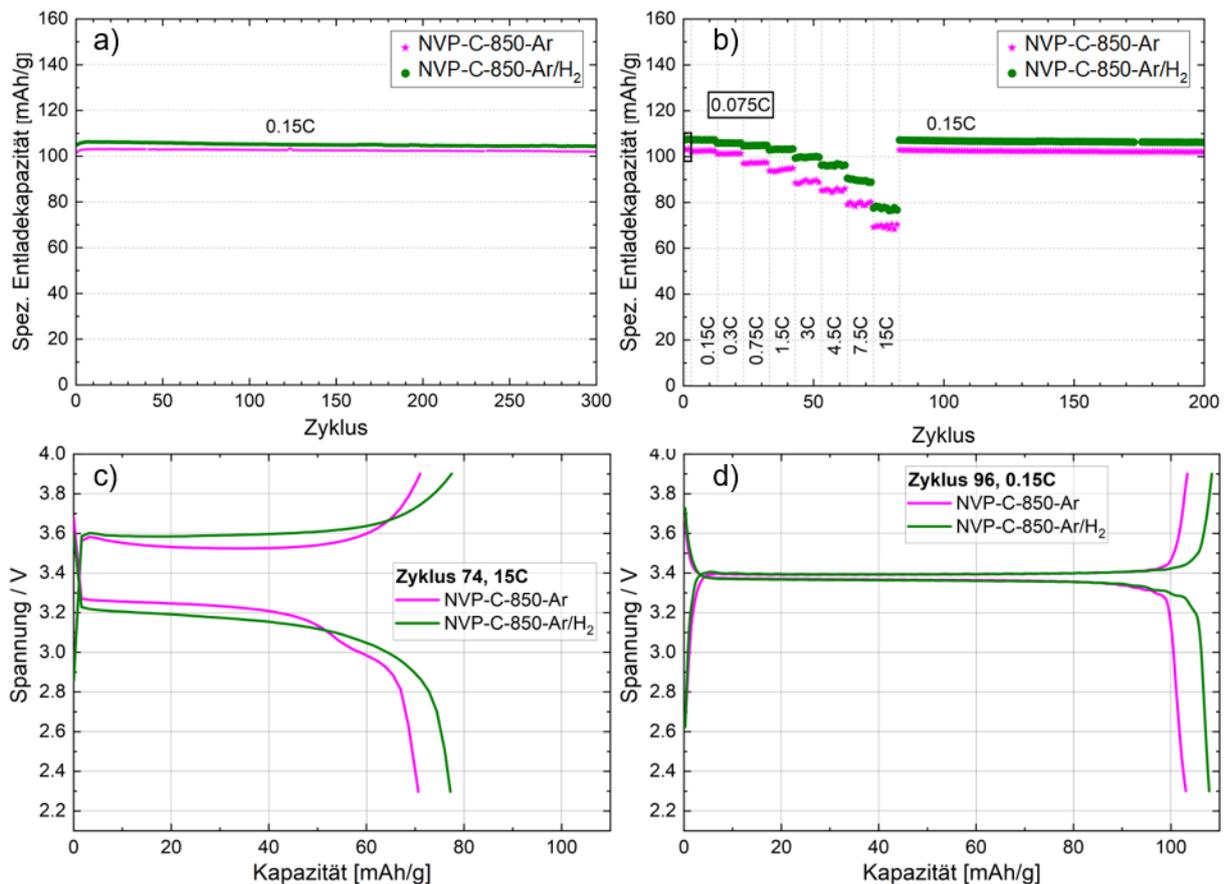


Abbildung 34: Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen zwischen 2.3 V und 3.9 V der Materialien NVP-C-850-Ar und NVP-C-850-Ar/H₂. a) Stabilitätstest bei 0.15 C, b) Ratentest bei verschiedenen Stromraten zwischen 0.075 C und 15 C, c) Lade- und Entladekurve bei 15 C bei Zyklus 74, d) Lade- und Entladekurve nach dem Ratentest bei 0.15 C bei Zyklus 96.

Der Kapazitätserhalt ist mit 98.4 % nach 275 Zyklen vergleichbar. Darüber hinaus zeigt sich das NVP-C-850-Ar/H₂ auch bei höheren Stromraten verbessert. Bei 15 C liefert es eine Kapazität von $77 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$, was die $70 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ des NVP-C-850-Ar übertrifft. Grund hierfür könnte der etwas höhere Kohlenstoffanteil, welcher eine erhöhte Leitfähigkeit mit sich bringt sein. Darüber hinaus wurde ein Teil des Vanadiums von der Oxidationsstufe $+IV$ zu $+III$ reduziert, was für eine höhere Kapazität sorgt. Darüber hinaus sind die Potentialverläufe der beiden Materialien zu sehen, wobei zu erkennen, dass bei hohen C-Raten, dass NVP-C-850-Ar/H₂ eine höhere Polarisation aufweist. Obgleich er höheren Polarisierung weist das NVP-C-850-Ar/H₂ eine höhere Kapazität auf. Bei der Rückkehr zu niedrigen Stromraten weisen beide Materialien mit

5. Hierarchisch strukturiertes Natriumvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NVP/C)

0.029 V beim NVP-C-850-Ar bzw. 0.032 V beim NVP-C-850-Ar/H₂ wieder eine nahezu identische Polarisation auf, wobei das Plateau beim Laden bei 3.4 V und beim Entladen bei 3.35 V liegt. Beim NVP-C-850-Ar/H₂ verbleibt die Spannung, sowohl bei höheren als auch bei niedrigen Stromraten auf dem jeweiligen Plateau. Da der Hauptteil der Auslagerung bzw. Einlagerung der Na⁺-Ionen während des Verbleibs auf dem Plateau stattfindet, wird hierdurch die höhere Kapazität erreicht. Da die Auslagerung des Natriums mit einer Oxidation der V³⁺-Ionen zu V⁴⁺-Ionen einhergeht, ist das Vorliegen des Vanadiums im dreiwertigen Zustand unumgänglich für die elektrochemische Aktivität. Der Oxidationszustand kann im NVP jedoch schon im Ausgangszustand gemischt vorliegen.¹³⁸ Die erhöhte Kapazität des NVP-C-850-Ar/H₂ deutet somit daraufhin, dass das Vanadium im NVP-C-850-Ar/H₂ zu einem größeren Anteil als V³⁺ vorliegt. Da die Morphologie durch die Kalzinierungsatmosphäre unverändert bleibt hat diese keinen Einfluss. Der erhöhte Kohlenstoffanteil kann, speziell bei hohen Stromraten zu einer deutlichen Verbesserung der elektrochemischen Performanz führen. Dies liegt an der hierdurch erhöhten Leitfähigkeit, wodurch der Elektronentransfer deutlich schneller stattfinden kann.

5.5 Einfluss der Primärpartikelgröße

Wie in den Querschliffen (Abbildung 35) zu erkennen weisen die Primärpartikel Größen im Mikrometerbereich auf. Da nanoskalige Partikel durch die kurzen Diffusionswege und eine erhöhte Oberfläche die ionischen und elektronischen Eigenschaften des NVP verbessern können,^{69,70} entstand der Plan, kleinere Primärpartikel zu erzeugen. Um dies zu erreichen, wurde ein zweiter Mahlschritt mit feineren Mahlkugeln in einer Rührwerkskugelmühle eingebaut. REM-Aufnahmen des hierbei entstandenen NVP-C-850-Ar/H₂-fein sowie Querschliffe des Materials sind in Abbildung 35 gezeigt.

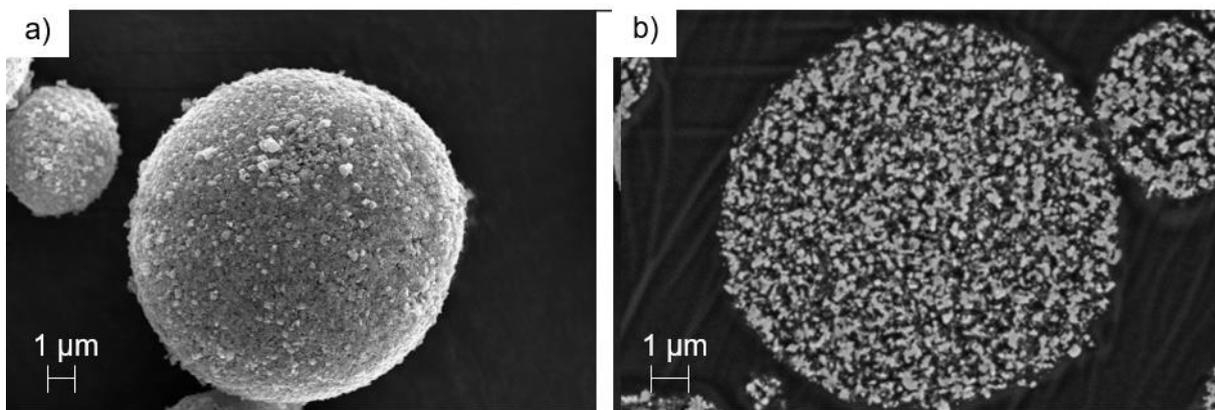


Abbildung 35: REM-Aufnahmen des NVP-C-850-Ar/H₂-fein von a) Pulver (Streupräparat) und b) Querschliff.

Es ist zu erkennen, dass die Primärpartikel deutlich kleiner als beim NVP-C-850-Ar/H₂ sind und Durchmesser im Nanometerbereich aufweisen. Darüber hinaus ist weiterhin eine poröse innere Struktur der Partikel zu sehen. Auch ist hier Kohlenstoff sowohl an der porösen Kohlenstoffhülle als auch im Inneren der Partikel zu sehen. Ein Blick auf die Partikeleigenschaften in

Tabelle 2 zeigt, dass durch das erneute Mahlen neben der Primärpartikelgröße auch die Sekundärpartikelgröße reduziert worden ist. So weist das NVP-C-850-Ar/H₂-fein nur noch einen Partikeldurchmesser von 10 µm auf, was durch den Einsatz einer Suspension mit einem geringeren Feststoffanteil zurückzuführen ist. Darüber hinaus ist die spezifische Oberfläche von $34 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ auf $120 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ gestiegen. Da nanoskalige Partikel ein größeres Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis aufweisen, war dieser Anstieg aufgrund der kleineren Primärpartikel zu erwarten.¹³⁹ Hierdurch kann ebenfalls die elektrochemisch aktive Oberfläche erhöht werden.¹⁴⁰ Neben der spezifischen Oberfläche ist ebenso eine Steigerung der Porosität von 36,4 % auf 51,5 % zu sehen. Dies liegt zum einen erneut an dem geringeren Kohlenstoffgehalt, da dieser zu einer geringeren Besetzung der inneren Porosität führt. Ebenso spielt der bereits erwähnte geringere Feststoffgehalt eine Rolle und führt zur Ausbildung poröserer Partikel. Zum anderen

5. Hierarchisch strukturiertes Natriumvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NVP/C)

sorgt das Agglomerieren der kleineren Partikel zu einer Struktur mit vielen kleinen Poren. Dies ist auch an der Reduktion des Porendurchmessers von 387 nm auf 76 nm zu erkennen. Die vergrößerte Oberfläche, welche die Oxidation des Kohlenstoffs verstärkt, müsste in gleicher Weise zu einer Reduktion des Vanadiums zum dreiwertigen V^{3+} während der Kalzinierung unter der Argon-Wasserstoff-Atmosphäre und damit zu einer Erhöhung der Kapazität führen. Die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen hierzu sind in Abbildung 36 gezeigt. Das NVP-C-Ar/H₂-fein liefert mit $109 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ eine höhere initiale Kapazität als das NVP-C-850-Ar/H₂ ($106 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$). Der Kapazitätserhalt beläuft sich hierbei auf 96.9 % bzw. 97.8 % nach 325 Zyklen. Ein Blick auf die Ratenests zeigt, dass durch den zweiten Mahlprozess die Kapazität bei 15 C von $77 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ auf $91 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ erhöht werden kann. Somit zeigt das NVP-C-850-Ar/H₂-fein eine erhöhte initiale Kapazität mit einem vergleichbaren Kapazitätserhalt bei gleichzeitig verbesserter Ratenbeständigkeit. Die vergrößerte spez. Oberfläche sowie die erhöhte Porosität scheinen durch eine erleichterte Elektrolytpenetration und der hieraus resultierenden größeren Kontaktfläche zwischen Elektrolyt und NVP für eine verbesserte elektronische Leitfähigkeit zu sorgen. Darüber hinaus sind die Diffusionswege verkleinert wodurch die Ratenfähigkeit weiter verstärkt wird. Hierbei ist die Polarisierung des NVP-C-850-Ar/H₂-fein bei hohen Stromraten zwar größer, jedoch die Kapazität trotzdem höher. Die größere Polarisierung könnte am geringeren Kohlenstoffgehalt liegen, aber auch wieder an einer abweichenden Natriumanode. Ein längerer Verbleib auf dem Plateau bei 3.4 V ist bei niedrigen Strömen aufgrund des Ladeprozess bis zur Plateau-Spannung, welcher beim NVP-C-850-Ar/H₂ länger dauert und somit mehr Kapazität in Anspruch nimmt, nicht zu sehen. Dennoch ist die erhöhte Kapazität vermutlich auf einen höheren V^{3+} -Anteil im Ausgangsmaterial zurückzuführen, was an der differentiellen Kapazität zu erkennen ist. Hierbei ist die Fläche des Entladepeaks des NVP-C-850-Ar/H₂-fein mit $109.45 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ etwas höher als die des NVP-C-850-Ar/H₂ mit lediglich $108.00 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$. Die Peakform bleibt hier unverändert und in beiden sind nur die Redoxpeaks des $V^{3+} \rightleftharpoons V^{4+}$ zu sehen (Abbildung 36e+f).

5. Hierarchisch strukturiertes Natriumvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NVP/C)

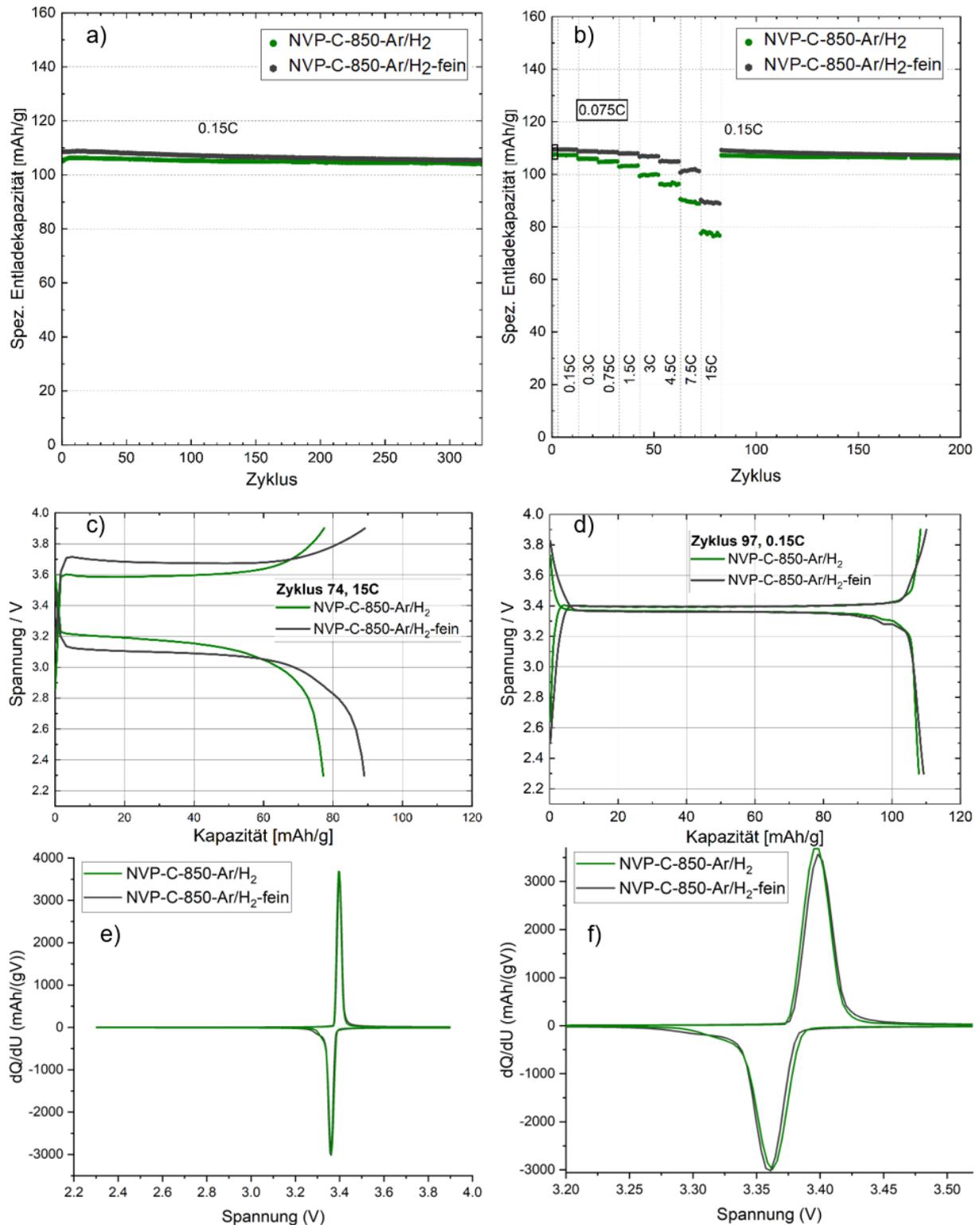


Abbildung 36: Ergebnisse der elektrochemischen Messungen von NVP-C-850-Ar/H₂ und NVP-C-850-Ar/H₂-fein. a) Stabilitätstest bei 0.15 C, b) Ratentest bei C-Raten zwischen 0.075 C und 15 C, c) Lade- und Entladekurve bei 15 C und d) Lade- und Entladekurve nach dem Zurückkehren auf niedrige Ströme bei 0.15 C.

In den Röntgendiffraktogrammen (Mo-Wellenlänge) liegt in beiden Fällen NVP und VC vor, wobei der VC-Anteil, indiziert mit#, beim NVP-C-850-Ar/H₂-fein mit 3.8 % unter dem des NVP-C-850-Ar/H₂ mit 5.0 % liegt (Abbildung 37). Dieser etwas geringere Anteil könnte auch zum geringeren Kohlenstoffgehalt von 7.9 % im Vergleich zu den 8.4 % des NVP-C-850-Ar/H₂ sein.

5. Hierarchisch strukturiertes Natriumvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NVP/C)

Durch den geringeren VC-Anteil wird die theoretische Kapazität von $112 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ auf $113 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ erhöht. Die Abweichung verringert sich trotzdem von $6 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ auf $4 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$.

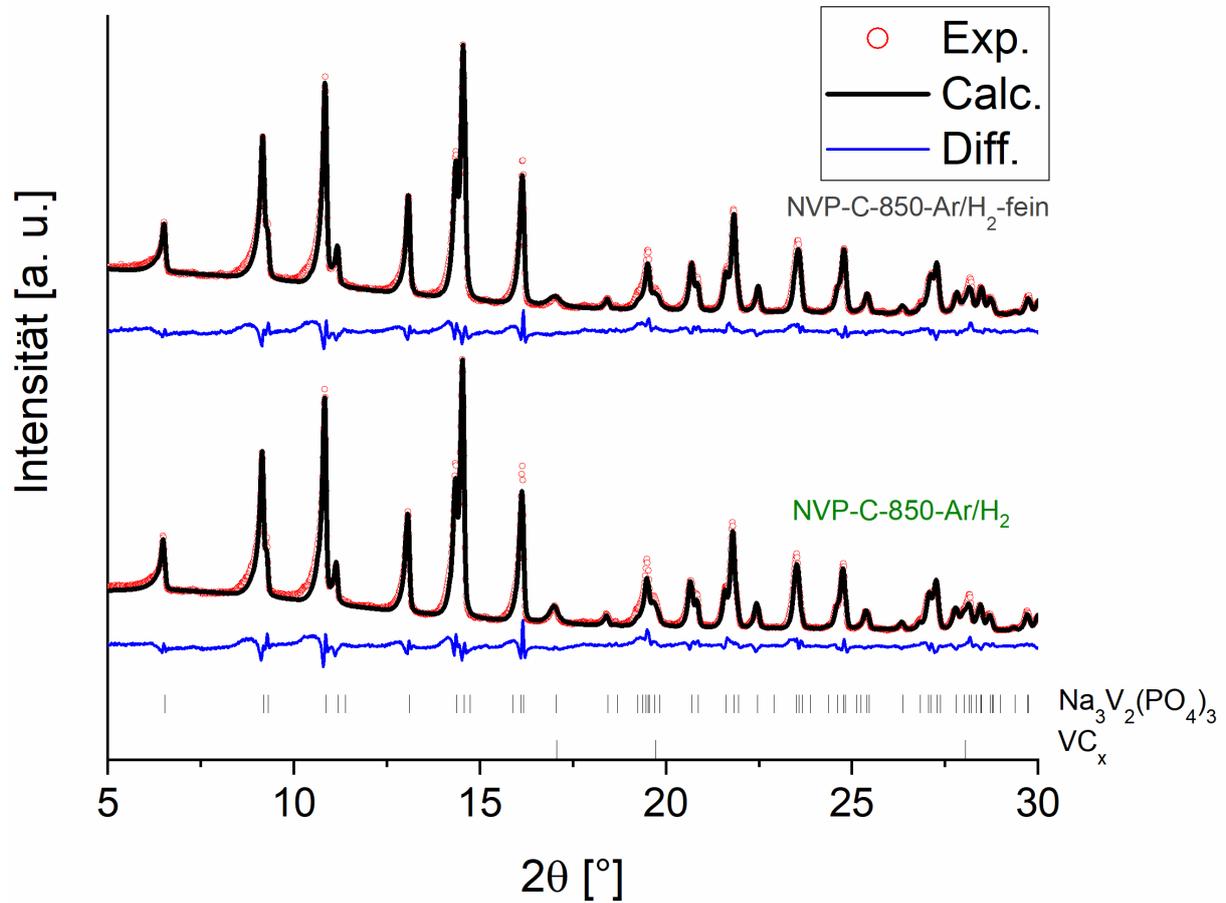


Abbildung 37: Röntgendiffraktogramme von NVP-C-850-Ar/H₂ und NVP-C-850-Ar/H₂-fein inklusive der durchgeführten Rietveldanalyse

5.6 Schlussfolgerung

Die oben gezeigten Ergebnisse zeigen, dass durch die Variation verschiedener Syntheseparameter die Partikeleigenschaften und –morphologie sowie die elektrochemische Performanz beeinflusst werden. Durch den Einsatz unterschiedlicher Kohlenstoffgehalte wurde gezeigt, dass für die Reduktion des Vanadiums in den dreiwertigen Zustand und damit einhergehend die Kristallisation zum NVP, die Zugabe von Kohlenstoffquellen essentiell ist. Bei den Ansätzen mit 5 Gew.-% und 16.7 Gew.-% an PAA und β -Lactose lässt sich das NVP als poröse, sphärische Granulate herstellen. Ein Vergleich beider Materialien zeigt jedoch, dass der höhere Kohlenstoffanteil für die Stabilisierung der Morphologie sorgt. Sichtbar ist dies an der Erhaltung der Form bei der Elektrodenprozessierung, wohingegen die Granulate mit weniger Kohlenstoff zerbrechen. Darüber hinaus sorgt der höhere Kohlenstoffgehalt für eine verbesserte elektrochemische Performanz. Die sphärische Morphologie bleibt auch bei Kalzinierungstemperaturen bis zu 950 °C erhalten, wobei bei 850 °C die beste elektrochemische Performanz erreicht wird. Ein Austausch der inerten Argonatmosphäre durch die reduktive Argon-Wasserstoffatmosphäre führt zu einer weiteren Verbesserung. Die kleineren Primärpartikel welche durch das Einführen eines zweiten Mahlschritts erzeugt werden, sorgen für eine deutliche Erhöhung der spezifischen Oberfläche und Porosität. Diese beiden Eigenschaften sowie die ebenfalls kürzeren Diffusionswege sorgen für eine weitere Verbesserung der elektrochemischen Performanz, besonders bei der Ratenfähigkeit. Durch die Verringerung des Kohlenstoffgehalts der einzelnen Komposite wird die Kapazität erhöht. Dies ist in Abbildung 38 exemplarisch gezeigt. Da die Gesamtkapazität des Komposits erhöht wird. Bei gleicher Zusammensetzung der Elektrode würde sich die Kapazität dieser ebenfalls erhöhen, wodurch die Energiedichte verbessern lassen könnte.

5. Hierarchisch strukturiertes Natriumvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NVP/C)

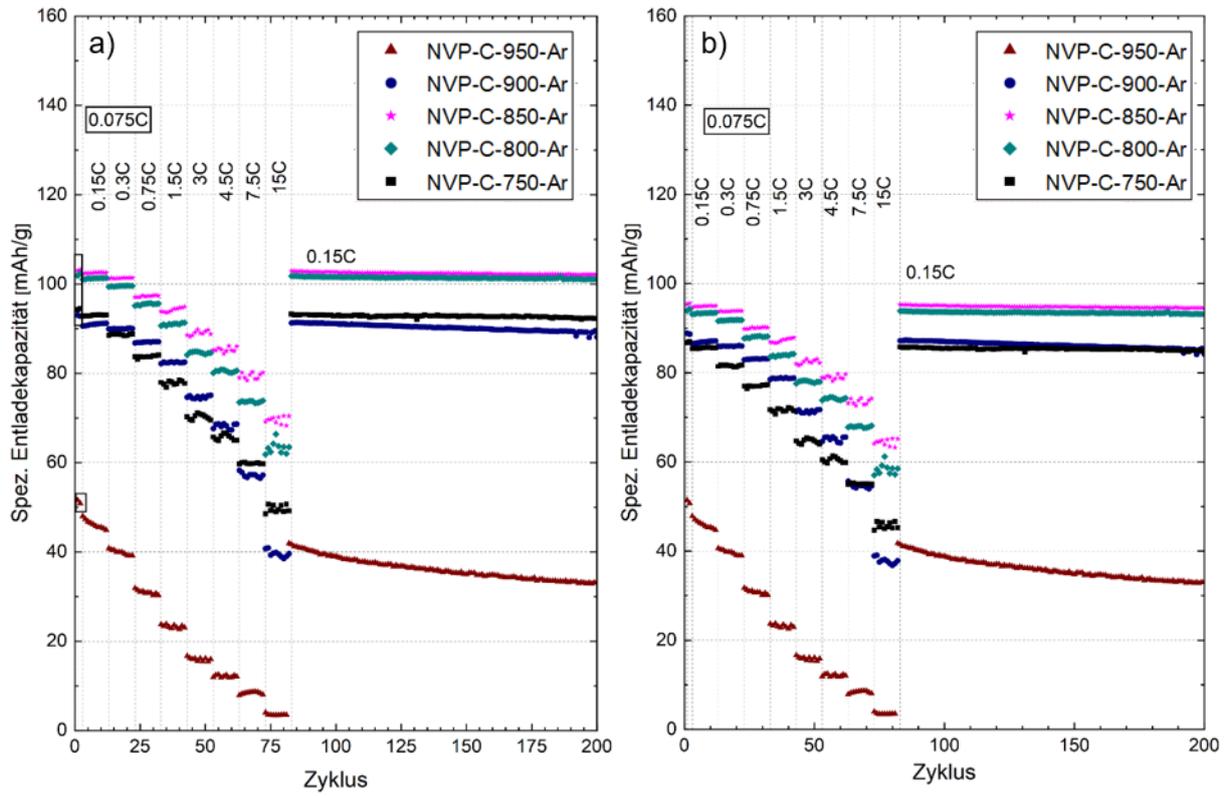


Abbildung 38: Ergebnisse der elektrochemischen Messungen von NVP-C-750-Ar, NVP-C-800-Ar, NVP-C-850-Ar, NVP-C-900-Ar und NVP-C-950-Ar. a) Kapazität auf Aktivmaterial bezogen und b) Kapazität auf die Elektrode bezogen.

6. Hochskalierung der NVP/C-Synthese

Für die Elektrodenentwicklung und die Herstellung großformatiger Zellen ist ein Materialbedarf im Kilogramm-Maßstab erforderlich. Hierzu ist die Synthese des entwickelten NVP/C-Material für Ansätze in den Kilogramm-Maßstab zu skalieren. Für einen ersten Versuch wurde hierfür die Synthese des NVP-C-850-Ar/H₂ mit größeren Einwaagen und Volumina wiederholt. Das hierbei entstandene HS1 zeigte aber sowohl im unkalzinierten als auch im kalzinierten Zustand unförmige Partikel (Abbildung 39). Des Weiteren setzte sich während des Sprühtrocknungsprozesses das Zerstäuberrad immer wieder zu. Aufgrund dessen wurde von einer ethanolischen Suspension zu einer wässrigen Lösung als Ausgangspunkt für die Sprühtrocknung gewechselt. Darüber hinaus hätte dies einen positiven Einfluss auf die Nachhaltigkeit sowie die Handhabung der Synthese.

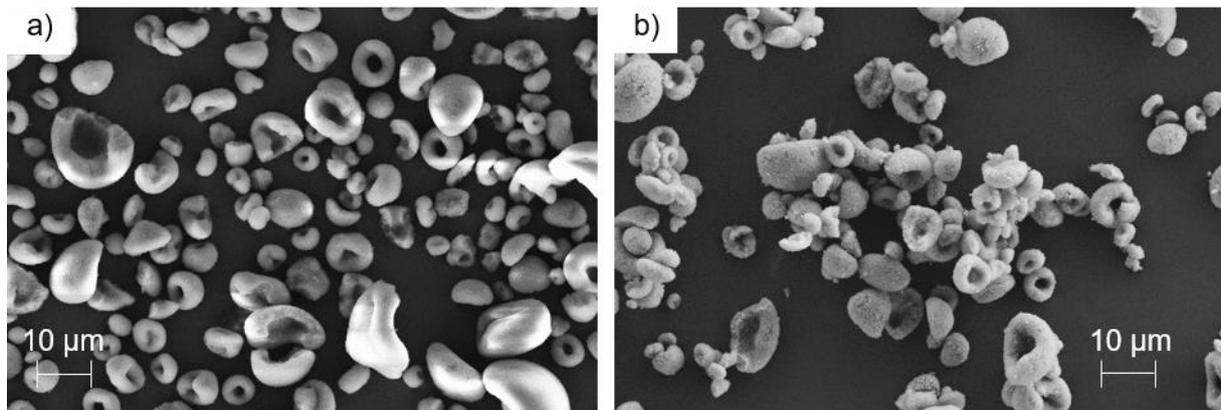


Abbildung 39: REM-Aufnahme des ersten Hochskalierungsversuchs HS1 vom a) Präkursor und b) dem kalzinierten Material.

6.1 Zweistufige, wässrige NVP/C-Synthese

Alle verwendeten Edukte bis auf das Ammoniummetavanadat (NH_4VO_3) weisen eine gute Löslichkeit in Wasser auf. Das NH_4VO_3 machte hierbei mit einer Löslichkeit von nur $5.2 \frac{\text{g}}{\text{L}}$ bei Raumtemperatur Probleme. Um diese zu umgehen wurde das Wasser während des Sprühtrocknens erhitzt, wodurch die Löslichkeit erhöht wurde. Hierbei ließen sich durch verschiedene Ansätze sphärische Präkursorpartikel erhalten, welche nach einem Kalzinierungsschritt teilweise zerstört werden (Abbildung 40).

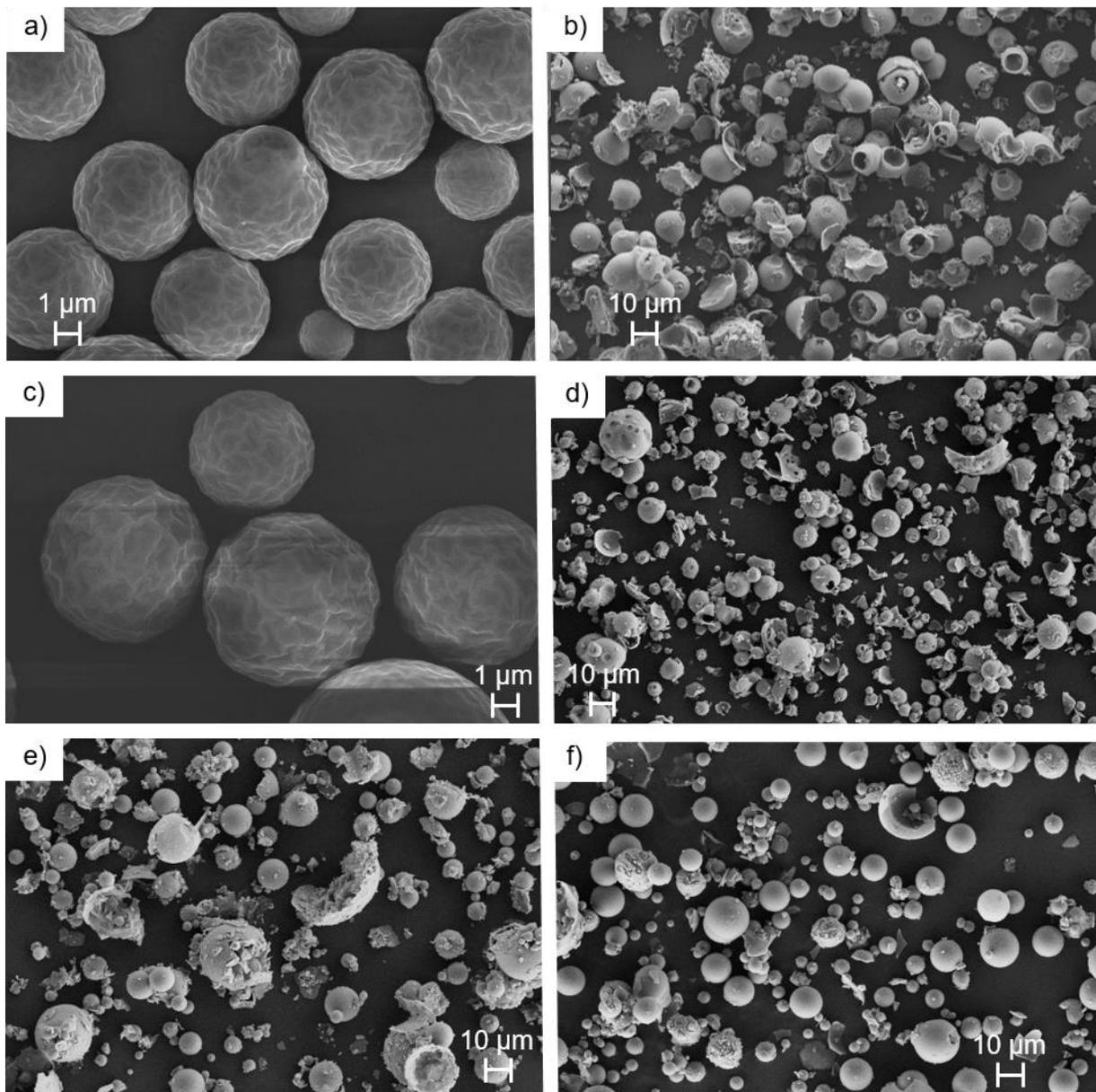


Abbildung 40: REM-Aufnahmen der verschiedenen Hochskalierungsansätze nach dem ersten Sprühtrocknungsschritt. a) Präkursor des HS2, b) vorkalziertes HS2, c) Präkursor des HS3, d) vorkalziertes HS3, e) vorkalziertes HS4 und f) vorkalzierte Stufe des HS5/HS6-Pre.

6. Hochskalierung der NVP/C-Synthese

Die Lösungstemperatur wurde von anfänglich 65 °C bei der Synthese des HS2 auf 73 °C erhöht und hierbei das Volumen von 7 L auf 4 L reduziert. Die Morphologie sowohl des Präkursors als auch des vorkalzinierten Pulvers bleiben hierdurch unverändert. Bei beiden Ansätzen wurden bei der Präkursor-Synthese PAA als Kohlenstoffquelle zugegeben. Der Austausch dieser durch die β -Lactose beim HS4 sowie die Verdoppelung der Ansatzgröße bei der MH5/MH6-Präkursor-Synthese verändern die Morphologie nicht. Da die sphärische Morphologie nach der Kalzinierung verloren geht, ist wie bei der Synthese des NVP-C-850-Ar/H₂-fein ein zweiter Sprühtrocknungsschritt von Nöten. Um kleine Primärpartikel im nanoskaligen Bereich zu erhalten, wird nach der ersten Kalzinierung ein Mahlschritt in der Rührwerkskugelmühle durchgeführt. Für das Mahlen sind kristalline NVP-Partikel mit Partikelgrößen unumgänglich, weshalb sich bei der ersten Kalzinierung die NVP-Phase ausbilden sollte. Um dies zu untersuchen, wurden von den vorkalzinierten Pulvern Röntgendiffraktogramme aufgenommen (Abbildung 41).

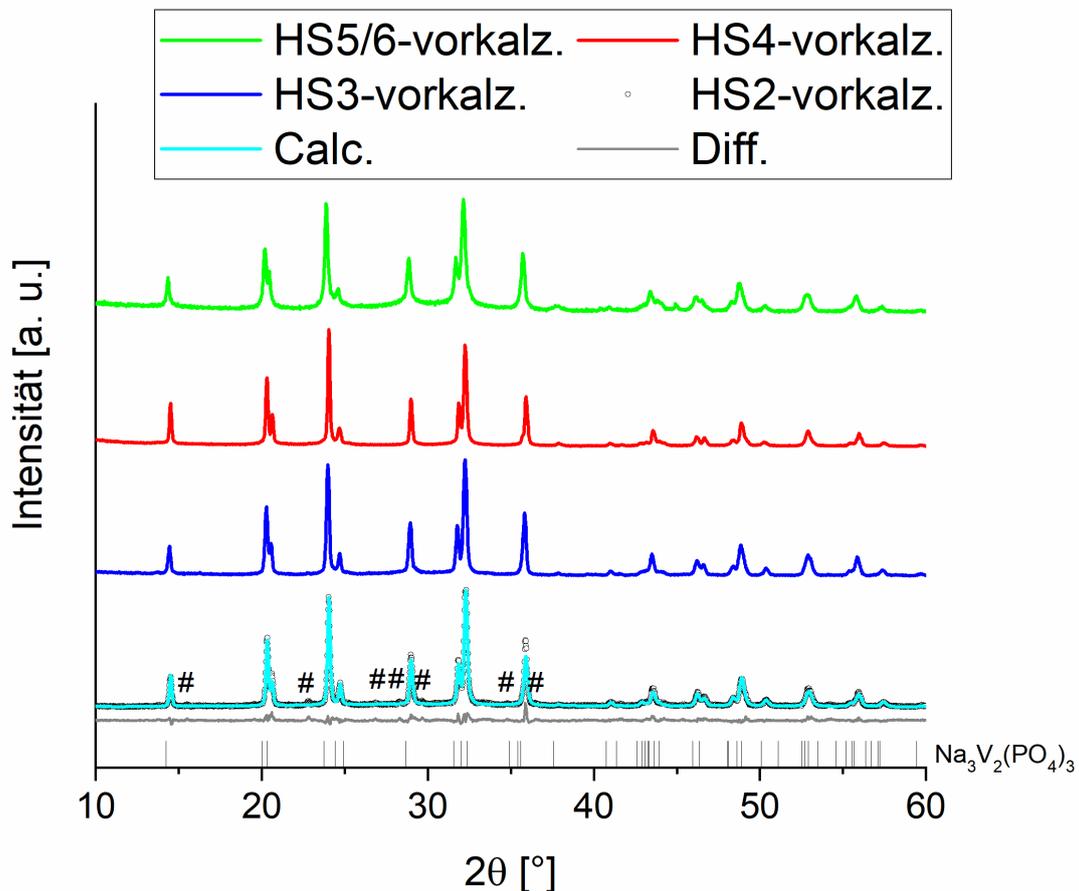


Abbildung 41: Röntgendiffraktogramme der vorkalzinierten Ansätze HS2-HS6. Für die per Rietveldanalyse berechnete Kurve wurde phasenrein vorliegendes $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ angenommen.

Hier ist zu erkennen, dass sich bei allen Materialien das NVP sowie das VC ausgebildet hat. Somit beeinflusst die Variation der Kohlenstoffquelle, der Konzentration und der Vorkalzinierungstemperatur die Partikeleigenschaften der ersten Synthesestufe nur in einem geringen Ausmaß. Hierbei sind beim vorkalzinierten HS2, welches im Gegensatz zu den anderen bei

6. Hochskalierung der NVP/C-Synthese

700 °C vorkalzinieren wurde zusätzliche Reflexe einer bzw. mehrerer unidentifizierten Phasen zu erkennen. Die anderen vorkalzinieren Pulver wurden hierbei bei 850 °C vorkalzinieren. Diese Nebenphase(n) zeigen Reflexe bei 15.5 °, 22.8 °, 26.9 °, 28.3 °; 29.7 °, 34.8 ° sowie 36.5 ° und sind mit # indiziert.

Die hierbei entstandenen Pulver HS2 und HS3 wurden mit einem Energieeintrag von $0.04 \frac{\text{kWh}}{\text{g}}$ gemahlen, während die Pulver HS4, HS5 und HS6 mit $0.07 \frac{\text{kWh}}{\text{g}}$ gemahlen wurden. Bei allen Pulvern ist deshalb von einer Verkleinerung aller Materialien in den nanoskaligen Bereich auszugehen. Nach dem Mahlschritt wurde vor dem zweiten Sprühtrocknungsschritt Polyethylenglykol (PEG, Mn=400) sowie bei den Ansätzen HS2 und HS3 der Dispergator Dulopix CE 64 erneut Kohlenstoffquellen zur Suspension zugegeben. Nach dem Sprühtrocknen wurden die hierbei entstandenen Granulate kalzinieren um die Materialien HS2-HS6 zu erhalten. In Abbildung 42 sind die REM-Aufnahmen der Granulate direkt nach dem Sprühtrocknen sowie die endkalzinieren Pulver zu sehen. Hierbei ist zu erkennen, dass bei den Ansätzen HS2, HS3 und HS5 nach dem zweiten Sprühtrocknen keine sphärische, sondern unförmige Partikelmorphologien zeigen. Diese bleibt nach dem Kalzinieren bei 850 °C für 12 h erhalten, wobei nach 11 h von einem Argonstrom auf das Argon-Wasserstoffgemisch gewechselt wurde. Im Falle des HS5 tritt ein verstärktes Wachstum der Primärpartikel auf. Bei den Ansätzen HS4 und HS6 sind beim zweiten Sprühtrocknen sphärische Partikel entstanden. Die Kalzinieren erfolgte analog zu den Ansätzen HS2, HS3 und HS5, wobei die Sekundärpartikel ihre sphärische Morphologie behalten. Beim HS4 jedoch tritt wie beim HS5 ein verstärktes Primärpartikelwachstum auf, wodurch ein Teil der Granulate aufbricht. Die unterschiedlichen Partikelmorphologien sowie das unterschiedliche Kalzinierenverhalten zeigen, dass die Variation der Syntheseparameter den zweiten Syntheseschritt beeinflussen. Es lassen sich, wie bereits weiter oben gezeigt, bei allen Ansätzen im ersten Syntheseschritt NVP/C-Komposite erzeugen. Bei den beiden Ansätzen HS2 und HS3, bei denen zur Ausbildung der Kohlenstoffmatrix im ersten Syntheseschritt PAA zugegeben wurde werden nach dem Mahlen und der Zugabe von Lactose beim Sprühtrocknungsprozess unförmige sphärische Partikel gebildet. Durch die Abänderung der Kohlenstoffzugabe, wodurch im ersten und im zweiten Syntheseschritt des HS4 Lactose zugegeben wurde lassen sich sphärische Partikel erhalten. Somit hat die Art der Kohlenstoffquelle, welche im ersten Schritt zur Ausbildung einer Kohlenstoffmatrix zugegeben wird, einen Einfluss auf die Partikelmorphologie nach dem Mahlprozess und dem darauf folgenden zweiten Sprühtrocknungsschritt. Da beim HS4 während des zweiten Kalzinieren schritts ein verstärktes Primärpartikelwachstum auftritt, wurde die Synthese in den Ansätzen HS5 und HS6 wiederholt, wobei beide Ansätze aus dem gleichen Präkursor hergestellt wurden.

6. Hochskalierung der NVP/C-Synthese

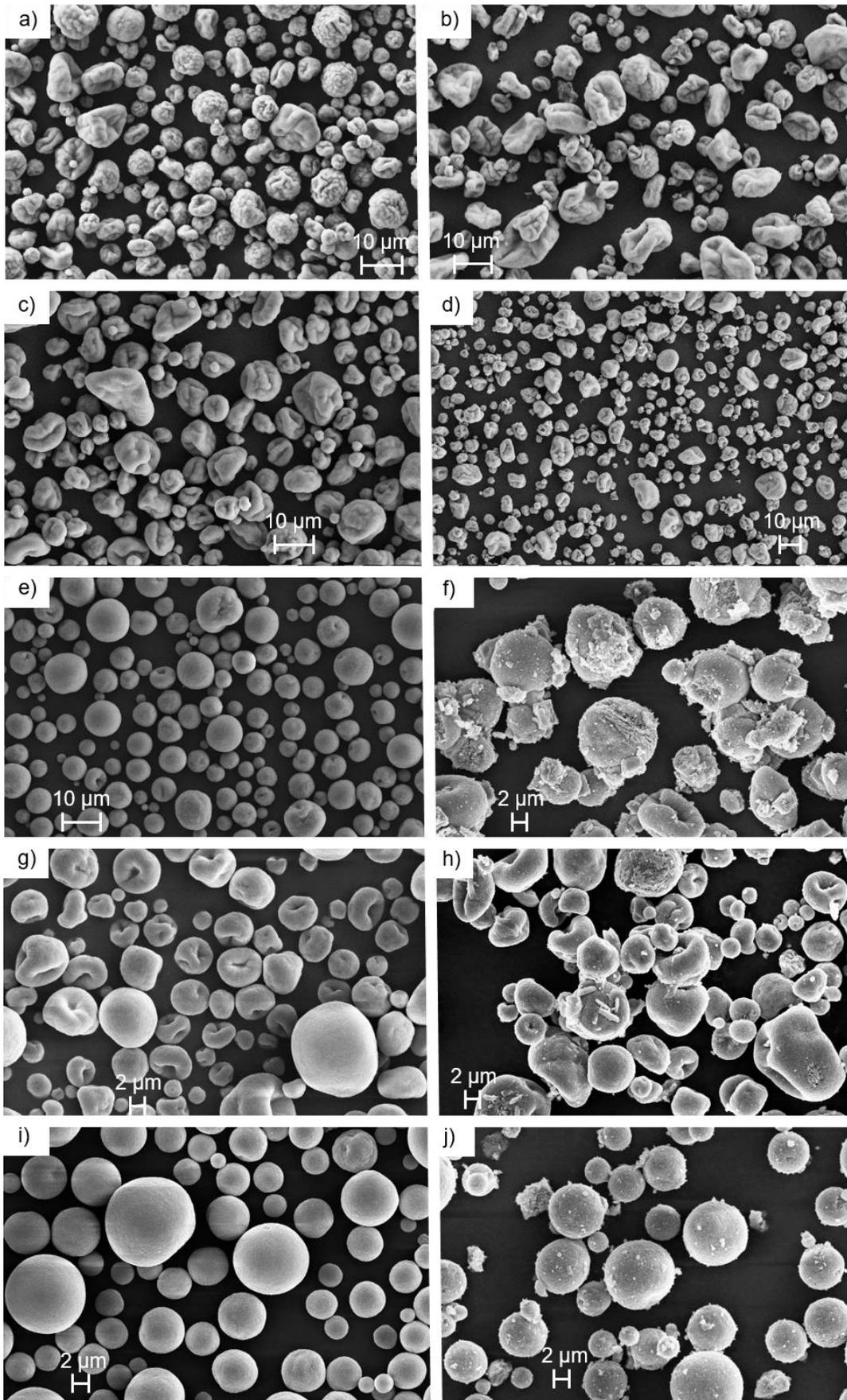


Abbildung 42: REM-Aufnahmen der Hochskalierungsansätze nach dem zweiten Sprühtrocknen. a) HS2-unkalzinert b) HS2-kalzinert, c) HS3-unkalzinert, d) HS3-kalzinert, e) HS4-unkalzinert, f) HS4-kalzinert, g) HS5-unkalzinert, h) HS5-kalzinert, i) HS6-unkalzinert, j) HS6-kalzinert.

6. Hochskalierung der NVP/C-Synthese

Dieser wurde nach der ersten Kalzinierung aufgeteilt und beim HS5 nach dem Mahlen die 1.5-fache Menge, im Vergleich zum HS4, an Lactose zugegeben. Beim HS6 hingegen wurde PAA als Kohlenstoffquelle eingesetzt. Beim HS5 wurden hierbei unförmige Partikel erhalten, wohingegen beim HS6 homogene sphärische Partikel erhalten wurden. Darüber hinaus tritt beim HS5 wieder ein verstärktes Primärpartikelwachstum auf. Somit zeigen sowohl die Art als auch die Menge an zugegebener Kohlenstoffquelle in der zweiten Synthesestufe einen Einfluss auf die Partikelmorphologie sowie das Primärpartikelwachstum. Um homogene sphärische Granulate zu erzeugen, benötigt man die Kombination aus Lactose und PAA, wobei die Lactose während der ersten und PAA während der zweiten Kalzinierungsstufe zugegeben werden muss.

Die Materialeigenschaften der hierbei erhaltenen Pulver sind in Tabelle 4 gezeigt. Hierbei ist zu erkennen, dass der Einsatz von Lactose im ersten Syntheseschritt zu einer Erhöhung der spez. Oberfläche führt. Diese betrug für die Ansätze HS2 bzw. HS3 lediglich $55 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ bzw. $59 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$, wohingegen die Ansätze HS4, HS5 und HS6 jeweils über $60 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ aufweisen.

Tabelle 4: Übersicht über die Partikel- und Materialeigenschaften der Hochskalierungsansätze HS1-HS6.

| Material | Spezifische Oberfläche [$\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$] | Porosität [%] | Porendurchmesser [nm] | Partikeldurchmesser [μm] | Kohlenstoffgehalt [%] |
|----------|--|---------------|-----------------------|---------------------------------------|-----------------------|
| HS2 | 54.6 | - | | 16.4 | 8.6 |
| HS3 | 58.7 | - | | 9.5 | 8.1 |
| HS4 | 65.4 | 29.5 | 17 | 11.2 | 7.7 |
| HS5 | 61.6 | 16.3 | 12 | 6.6 | 9.5 |
| HS6 | 67.4 | 22.0 | 17 | 9.7 | 8.3 |

In Abbildung 43 sind Röntgendiffraktogramme der verschiedenen HS-Chargen gezeigt. Hier ist zu erkennen, dass für alle Materialien wie schon im vorkalzinieren Zustand, NVP und VC vorliegen. Das HS5, welches die größte Einwaage an Kohlenstoff hat, zeigt hierbei mit etwa 5.9 % den größten Anteil an VC. Darüber hinaus sind hier bei 13.0° , 21.5° , 29.5° und 35.0° Reflexe einer unidentifizierten Nebenphase, indiziert mit #, zu erkennen. Eine weitere Nebenphase, indiziert mit *, mit einem Reflex bei 44.8° ist sowohl beim HS5 als auch beim HS6 zu finden. Somit hat die Art und Menge der eingesetzten Kohlenstoffquelle einen Einfluss auf die Zusammensetzung der Materialien nach dem Kalzinieren.

6. Hochskalierung der NVP/C-Synthese

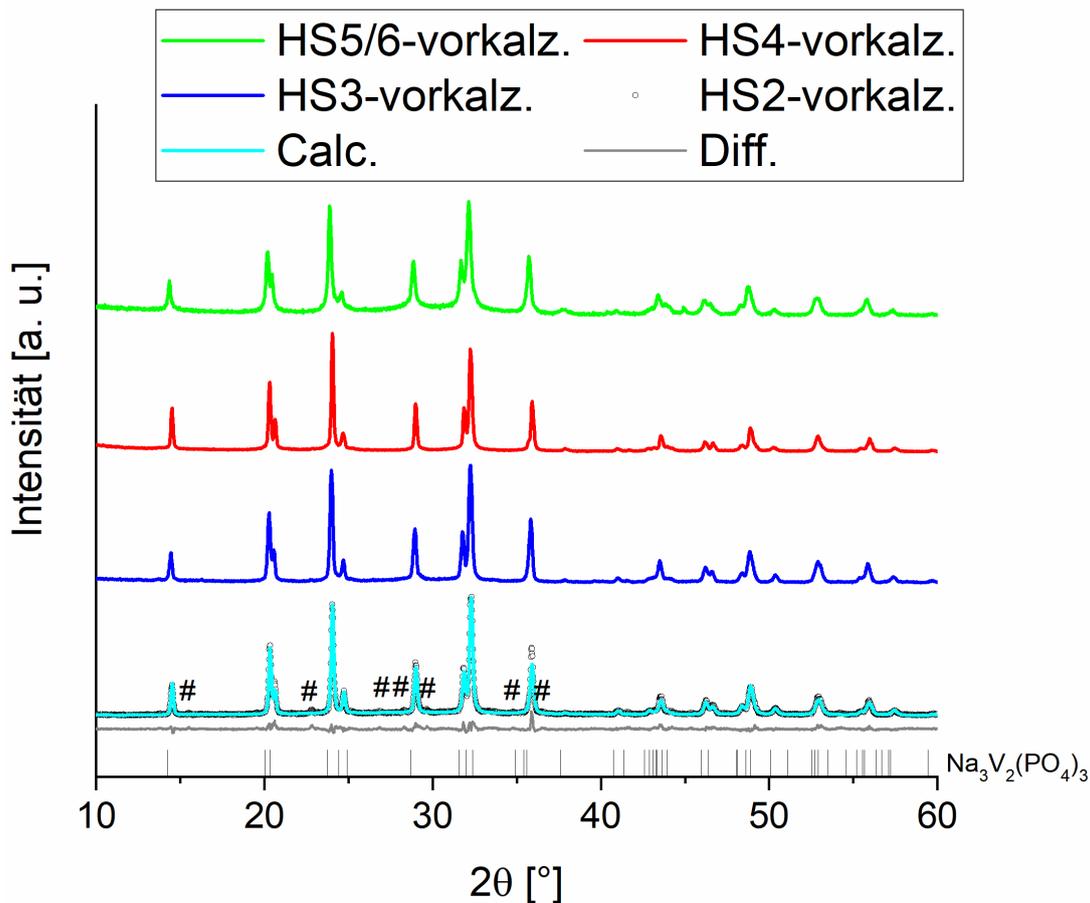


Abbildung 43: Röntgendiffraktogramme der HS-Chargen: HS2, HS3, HS4, HS5 und HS6. Zur Berechnung der kalkulierten Kurve über die Rietveldanalyse wurden NVP und VC als vorliegende Phasen angenommen. Mit # und * sind zwei nicht identifizierte Nebenphasen gekennzeichnet

Beim HS6, welches mit seinen homogenen sphärischen Partikeln die gewünschte Morphologie zeigt, weist einen VC-Anteil von ca. 3.9 % auf. Von allen so synthetisierten HS-Chargen wurden Elektroden hergestellt und elektrochemische Untersuchungen durchgeführt (Abbildung 44). Hierbei ist zu erkennen, dass die Ansätze HS2 und HS3 mit $107 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ bzw. $109 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ die höchste initiale Kapazität mit einer Kapazitätsretention von 99.3 % bzw. 98.6 % nach 83 Zyklen aufweisen. Mit $93 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ zeigt das HS5 die geringste initiale Kapazität, wobei nach 83 Zyklen noch $89 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ also 99.3 % geliefert werden. Die Materialien HS4 und HS6 liegen mit ihren $98 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ bzw. $103 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ dazwischen und zeigen einen Kapazitätserhalt von 98.8 % bzw. 99.4 %. In Sachen Ratenbeständigkeit schneiden das HS2 und HS3 am schlechtesten ab, wobei das HS2 bei 15 C keine elektrochemische Aktivität mehr zeigt. Da das HS5, welches wie HS2 und HS3 unförmige Partikel aufweist, mit nur $42 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ ebenfalls eine schlechte Ratenbeständigkeit zeigt, scheint die Partikelmorphologie hierauf einen großen Einfluss zu haben. Das HS6 mit seinen homogenen sphärischen Partikel liefert noch $55 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ bei 15 C und

6. Hochskalierung der NVP/C-Synthese

zeigt somit die zweitbeste Ratenbeständigkeit. Das HS4, welches ebenfalls sphärische Sekundärpartikel aufweist, jedoch ein verstärktes Primärpartikelwachstum zeigt, liefert mit $74 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ die höchste Kapazität bei 15 C.

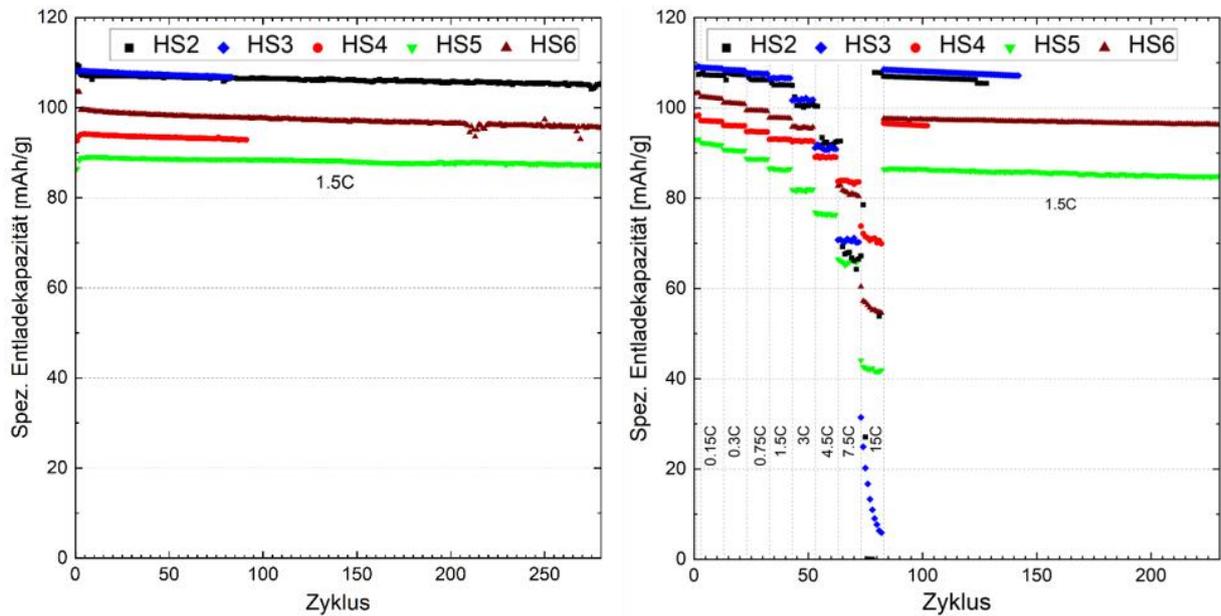


Abbildung 44: Ergebnisse der elektrochemischen Messungen der Hochskalierungsansätze HS2, HS3, HS4, HS5 und HS6. Links: Stabilitätstests bei einer Stromrate von 1.5 C. Rechts: Ratentest bei verschiedenen C-Raten zwischen 0.075 C und 15 C.

6.2 Optimierung und Reproduktion

Aufgrund der relativ hohen Anfangskapazität, der respektablen Ratenbeständigkeit sowie der homogenen, sphärischen Partikelmorphologie wurde der HS6-Ansatz zur weiteren Optimierung gewählt. Hierfür wurde der Ansatz HS6 mit der vierfachen Ansatzgröße als HS7 wiederholt. Der entstandene Präkursor wurde bei 850 °C für 5 h kalziniert und damit mit den gleichen Kalzinierungsbedingungen wie den Präkursoren HS4-Pre und HS5/HS6-Pre behandelt worden. Anschließend wurde das Pulver mit dem Energieeintrag von $0.04 \frac{\text{kWh}}{\text{g}}$ gemahlen und erneut sprühgetrocknet. Das hierbei entstandene Pulver wurde anschließend bei verschiedenen Kalzinierungstemperaturen, -zeiten und -atmosphären kalziniert. Von den verschiedenen Pulvern HS7-800-5h-Ar, HS7-850-3h-Ar, HS7-850-5h-Ar und HS7-850-5h-Ar/H₂ wurden REM-Aufnahmen gemacht, um den Einfluss auf die Partikelmorphologie zu untersuchen (Abbildung 45). Hier ist zu erkennen, dass sowohl der Präkursor als auch das vorkalzinierte Pulver den Äquivalenten des HS6 gleichen (Abbildung 45a+b). Die Pulver, welche bei unterschiedlichen Temperaturen, Atmosphären und Haltezeiten nach dem zweiten Sprühtrocknungsschritt kalziniert wurden, weisen alle homogene, sphärische Sekundärpartikel auf (Abbildung 45c-f). Ein Unterschied ist jedoch bei den Primärpartikelgröße zu sehen. Hierbei zeigt das HS7-850-5h-Ar die größten Primärpartikel, wobei sich durch die Reduzierung der Kalzinierungsdauer auf 3 h sowie der Kalzinierungstemperatur auf 800 °C das Partikelwachstum reduzieren lässt. Das HS7-800-5h-Ar weist aufgrund des geringen Partikelwachstums die glatteste Oberfläche auf, da im Gegensatz zu den anderen Materialien keine größeren Primärpartikel auf der Oberfläche zu finden sind. Ein Tausch der Kalzinierungsatmosphäre zum reduzierenden Argon-Wasserstoffgemisch führt hierbei bei 800 °C Kalzinierungstemperatur zu einer leichten Verstärkung des Partikelwachstums. Daher sind vereinzelt größere Primärpartikel an der Oberfläche zu finden. Im Vergleich zum HS7-850-5h-Ar tritt dies jedoch in einem geringeren Maß auf.

6. Hochskalierung der NVP/C-Synthese

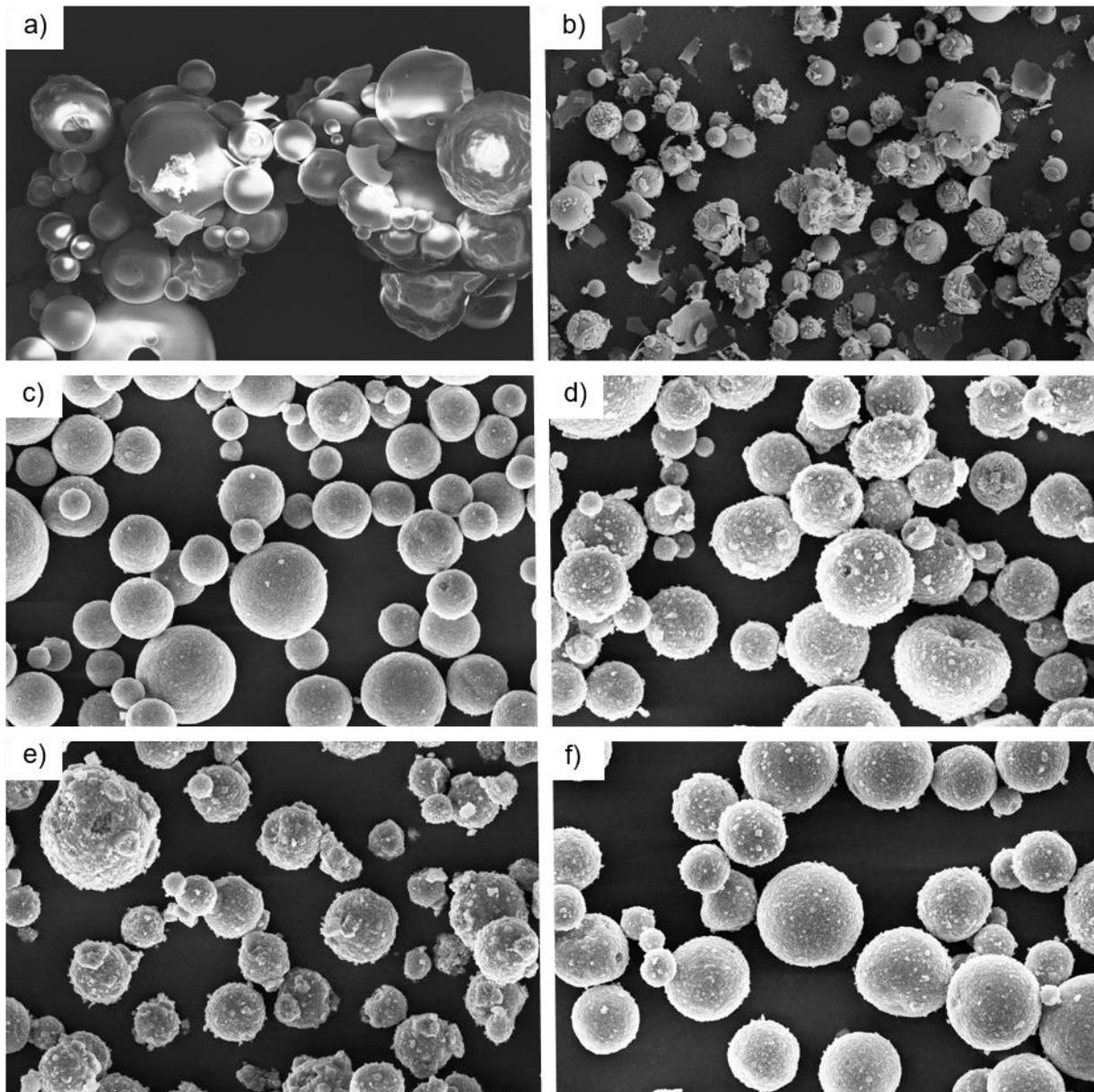


Abbildung 45: REM-Aufnahmen des HS7-Ansatzes. a) Präkursor, b) vorkalziniertes Pulver, c) HS7-800-5h-Ar, d) HS7-850-3h-Ar, e) HS7-850-5h-Ar und f) HS7-850-5h-Ar/H₂.

Ein Überblick über die hieraus resultierenden Partikeleigenschaften ist in Tabelle 5 gezeigt. Alle Materialien zeigen eine Porosität im Bereich von 30 % mit Poren im Nanometerbereich. Die spez. Oberfläche liegt bei HS7-800-5h-Ar und HS7-850-3h-Ar, HS7-850-5h-Ar bei etwa $80 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$. Hierbei ist trotz eines sinkenden Kohlenstoffgehalts von 10.3 % beim HS7-800-5h-Ar auf 9.4 % des HS7-850-5h-Ar bei einer Erhöhung der Kalzinierungstemperatur von 800 °C auf 850 °C und gleichbleibender Haltezeit von 5 h, ein Anstieg der spez. Oberfläche von $78.0 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ bzw. $82.7 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ zu beobachten. Dieser Anstieg ist vermutlich, wie schon beim NVP-C-800-Ar, auf die Kohlenstoffmodifikation zurückzuführen. Das HS7-850-3h-Ar mit einer geringeren Haltezeit von nur 3 h zeigt mit $84.1 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ sowie einem Kohlenstoffgehalt von 9.5 % sehr ähnliche Werte im

6. Hochskalierung der NVP/C-Synthese

Vergleich zum HS7-850-5h-Ar. Somit zeigt die Kalzinierungsdauer keinen großen Einfluss auf die Partikeleigenschaften. Das HS7-800-5h-Ar/H₂ zeigt mit 10.5 % den höchsten Kohlenstoffgehalt und mit $96.6 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ ebenfalls die höchste spez. Oberfläche.

Tabelle 5: Übersicht der Partikel- und Materialeigenschaften von HS7-800-5h-Ar, HS7-850-3h-Ar, HS7-850-5h-Ar und HS7-800-5h-Ar/H₂.

| Material | Spezifische Oberfläche [$\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$] | Porosität [%] | Porendurchmesser [nm] | Kohlenstoffgehalt [%] |
|------------------------------|--|---------------|-----------------------|-----------------------|
| HS7-800-5h-Ar | 78.0 | 29.6 | 14 | 10.3 |
| HS7-850-3h-Ar | 84.1 | 32.0 | 17 | 9.5 |
| HS7-850-5h-Ar | 82.7 | 32.0 | 20 | 9.4 |
| HS7-800-5h-Ar/H ₂ | 96.6 | 31.5 | 15 | 10.5 |

Um die Veränderung der Zusammensetzung zu untersuchen, wurden Röntgendiffraktogramme aufgenommen (Abbildung 46). Hierbei ist zu erkennen, dass NVP und VC vorliegen, wobei der VC-Anteil zwischen 1.8 % und 5.5 % liegt.

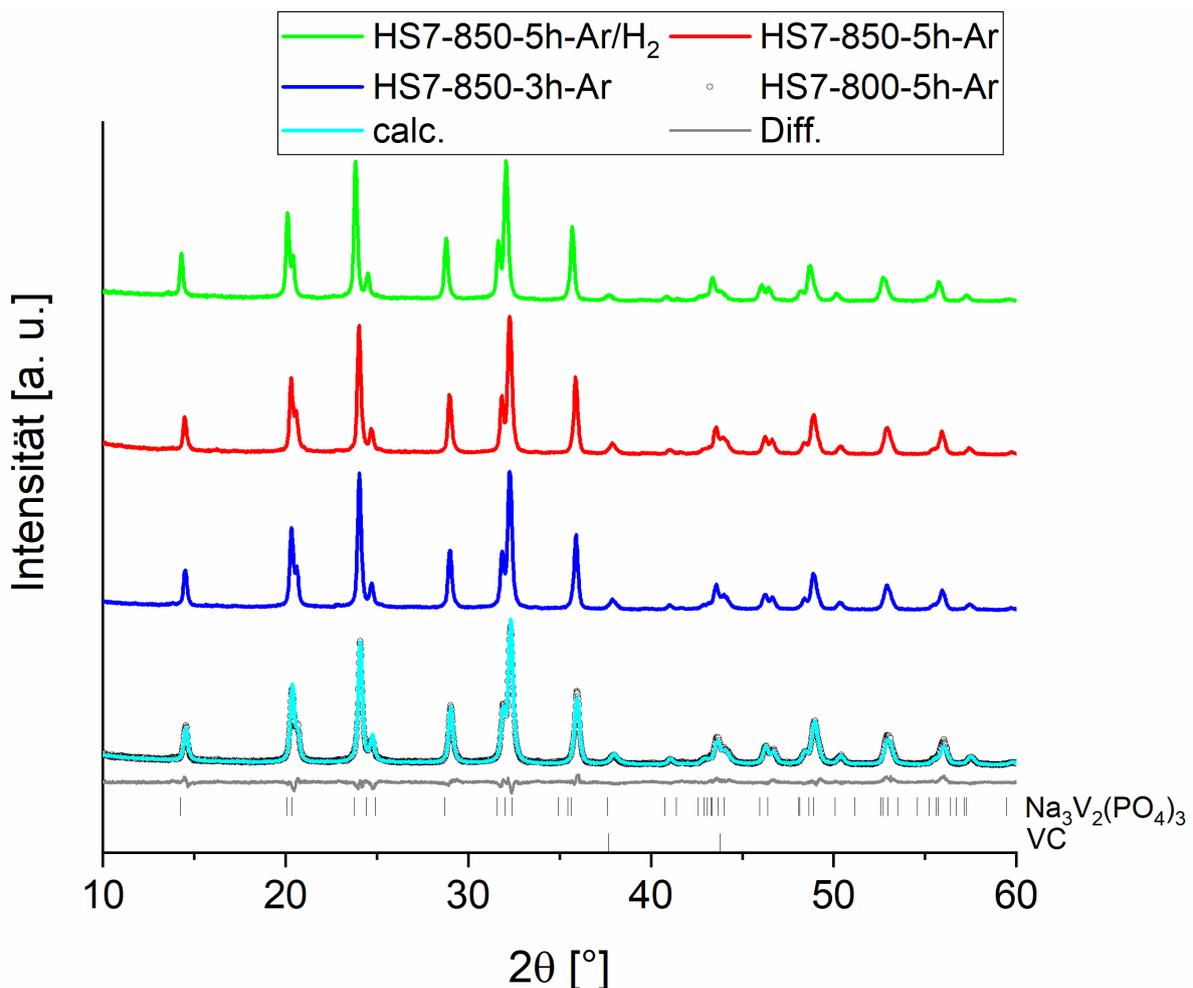
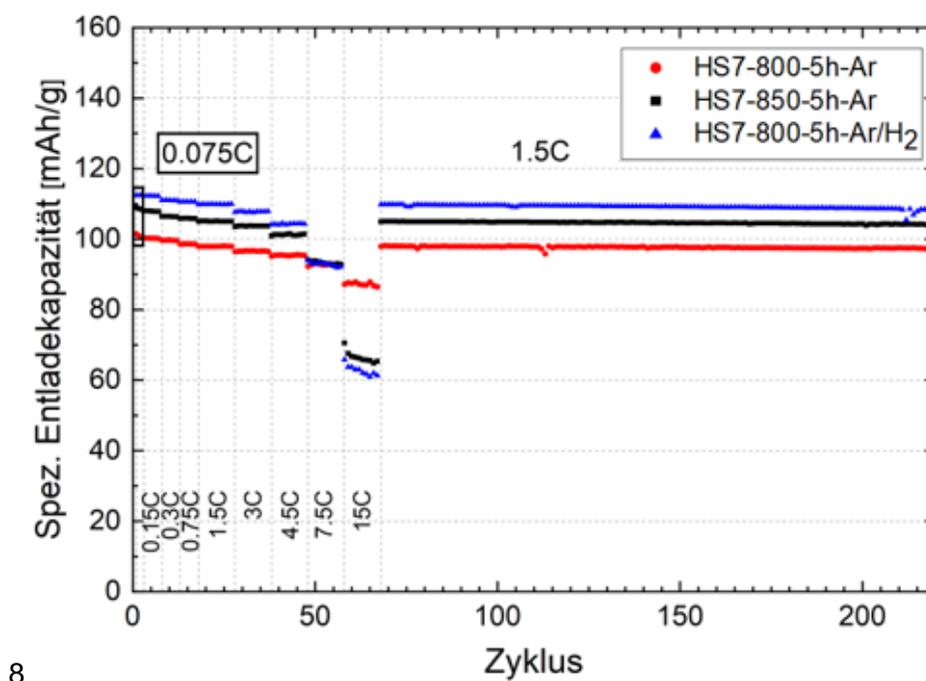


Abbildung 46: Röntgendiffraktogramme der Verbindungen HS7-800-5h-Ar, HS7-850-3h-Ar und HS7-850-5h-Ar inklusive der durchgeführten Rietveldanalyse.

6. Hochskalierung der NVP/C-Synthese

Um die elektrochemische Performanz zu vergleichen, wurden Ratentests mit den Materialien durchgeführt (Abbildung 47). Hier ist zu erkennen, dass HS7-800-5h-Ar/H₂ mit $113 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ die höchste initiale Kapazität zeigt, wohingegen HS7-800-5h-Ar nur $102 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ liefert. Bei hohen C-Raten jedoch übersteigen die $88 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ des HS7-800-5h-Ar, die $62 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ des HS7-800-5h-Ar/H₂ deutlich. Das HS7-850-5h-Ar liegt in beiden Fällen mit $109 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ bzw. $65 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ zwischen den beiden anderen Materialien. Ein Grund für diesen Trend in der Ratenfähigkeit könnten die Flächenbelastungen der verwendeten Elektroden spielen. Hierbei wurden für das HS7-850-5h-Ar Flächenbelastungen von $2.3 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ verwendet, wohingegen die Schichten von HS7-800-5h-Ar und HS7-800-5h-Ar/H₂ $3.3 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ verwendet. Durch die dickere Schicht wird der Diffusionsweg verlängert und der Innenwiderstand vergrößert. Somit sind für die dickeren Schichten bei hohen Stromraten geringere Kapazitäten zu erwarten. Da für die Anwendung in größeren Zellen und einer Hard Carbon Anode hohe Stromraten nicht von großer Bedeutung sind, wurde aufgrund der höheren Kapazität das HS7-5h-Ar/H₂ für die weitere Hochskalierung gewählt.



8

Abbildung 47: Ergebnisse der C-Raten- und Stabilitätstests von HS7-800-5h-Ar, HS7-850-5h-Ar und HS7-800-5h-Ar/H₂.

In Abbildung 48 ist ein Querschliff des HS7-800-5h-Ar/H₂ und die Gegenüberstellung mit NVP-C-850-Ar/H₂-fein zu sehen. Die verringerte Porosität sowie die kleineren Porendurchmesser sind zu erkennen. Darüber hinaus weist das HS7-800-5h-Ar/H₂ einen verdichteten Rand auf. Dieser könnte ebenfalls ein Grund für die geringere Kapazität bei höheren Stromraten sein.

6. Hochskalierung der NVP/C-Synthese

Da nach dem Mahlen nicht alle Partikel die gleiche Größe aufweisen, kommt es zu einer Anlagerung der kleinen Partikel an den Rand, was zu einer Ausbildung dieser dichten Hülle führt.¹¹⁴

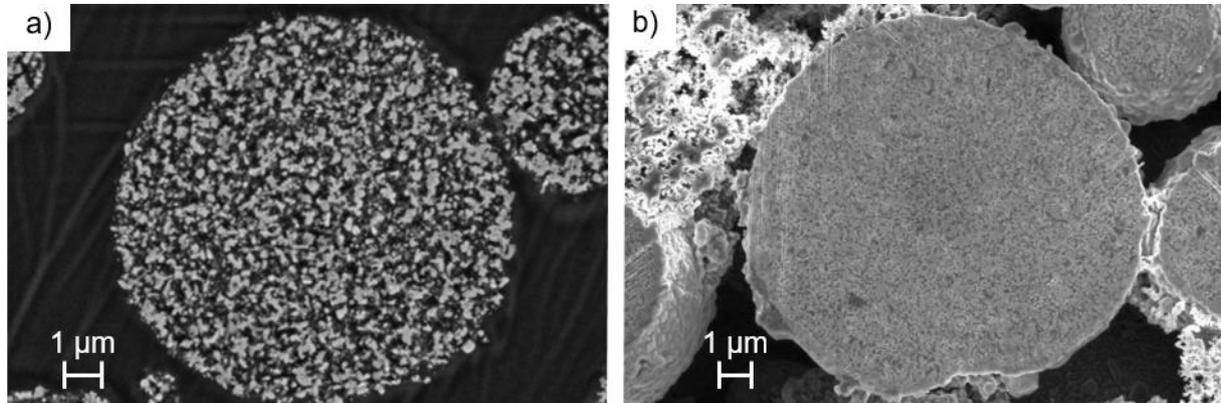


Abbildung 48: REM-Aufnahmen der Querschliffe von a) NVP-C-850-Ar/H₂-fein und b) HS7-800-5h-Ar/H₂.

Für eine genauere Betrachtung der Performanz bei hohen Stromraten wurden Elektroden mit einer Flächenbeladung von $2.77 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ hergestellt und hiervon ebenfalls Ratentests durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 49 gezeigt.

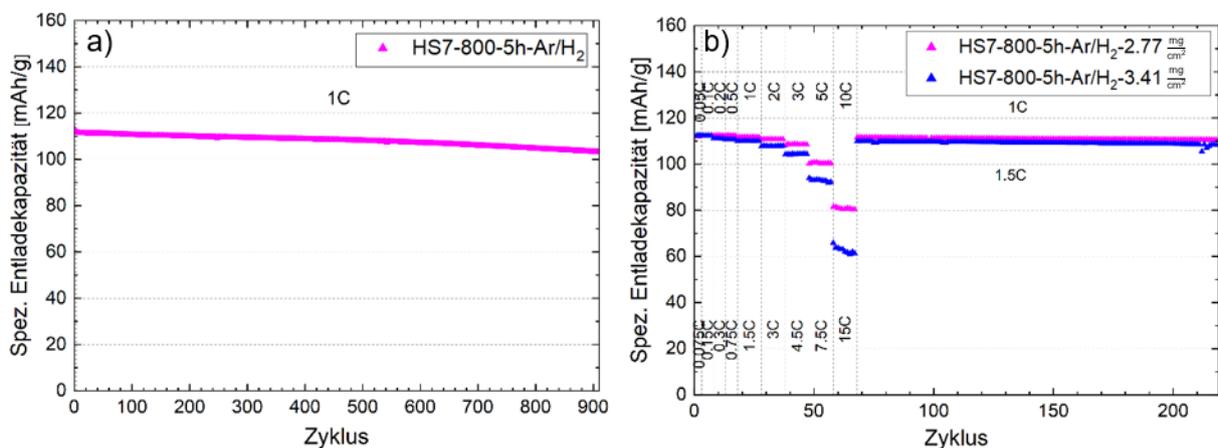


Abbildung 49: Ergebnisse der elektrochemischen Messungen von HS7-800-5h-Ar/H₂ mit einer geringeren Flächenbeladung von $2.77 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ sowie der höheren von $3.3 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$. Link: Stabilitätstest von HS7-800-5h-Ar/H₂ bei einer Stromrate von 1 C; Rechts: C-Ratentest von HS7-800-5h-Ar/H₂ $2.77 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ und HS7-800-5h-Ar/H₂ $3.3 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ bei C-Raten zwischen 0.015 C und 15 C.

Das Material weist eine Retention der Kapazität von 92 % nach 910 Zyklen auf bei einer Zyklierungsrate von 1 C. Hierbei liefert es in den Formierungszyklen eine initiale Kapazität von $113 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$, welche die des NVP-C-850-Ar/H₂-fein übertrifft. Darüber hinaus liefert es bei 10 C

6. Hochskalierung der NVP/C-Synthese

noch $80 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ und zeigt somit eine Performanz vergleichbar mit NVP-C-850-Ar/H₂-fein. Da, wie bereits erwähnt, das Material an verschiedene Arbeitsgruppen geliefert wurde, konnte die Synthese auf Reproduzierbarkeit geprüft werden. Eine Übersicht über die Partikeleigenschaften des HS7-800-5h-Ar/H₂ sowie der wiederholten Synthesen ist in Tabelle 6 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Partikeleigenschaften sich kaum unterscheiden. Somit ist die Synthese für die Synthese verschiedener Ansätze geeignet und kann somit für die Synthese eines Referenzmaterials innerhalb POLiS genutzt werden.

Tabelle 6: Übersicht über die Reproduzierbarkeit der Synthese des HS7-800-5h-Ar/H₂.

| Material | Spezifische Oberfläche [$\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$] | Porosität [%] | Porendurchmesser [nm] | Kohlenstoff-gehalt [%] | Ansatzgröße |
|------------------------------|--|---------------|-----------------------|------------------------|-------------|
| HS7-800-5h-Ar/H ₂ | 96.6 | 31.5 | 15 | 10.5 | 600 g |
| NVP-Reproduktion 1 | 95.5 | 36.8 | 15 | 9.8 | 600 g |
| NVP-Reproduktion 2 | 92.4 | 38.6 | 13 | 10.5 | 2400 g |

Ein Vergleich der Röntgendiffraktogramme der Reproduktionsansätze mit dem HS7-800-5h-Ar/H₂ sind in Abbildung 50 gezeigt. Hierbei ist zu erkennen, dass die Reproduktionsansätze keinen großen Unterschied in den Röntgendiffraktogrammen zeigen. Somit lässt sich das Material reproduzierbar synthetisieren. Ebenfalls sind die VC-Anteile des HS7-800-5h-Ar/H₂, Reproduktion 1 und Reproduktion 2 mit 1.2 %, 1.1 % bzw. 1.3 % vergleichbar.

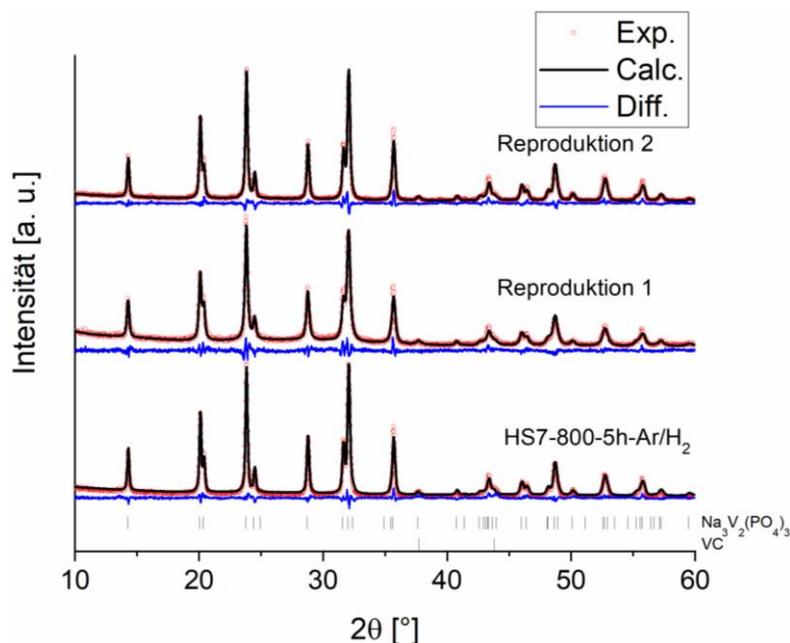


Abbildung 50: Röntgendiffraktogramme sowie die an den Proben durchgeführten Rietveldanalysen des Hochskalierungsansatzes HS7-800-5h-Ar/H₂ sowie der Reproduktionsansätze Reproduktion 1 und Reproduktion 2. Zur Berechnung der Rietveldanalyse wurden Na₃V₂(PO₄)₃ und VC als präsen angenommen.

6.3 Schlussfolgerung

Die Ergebnisse des vorangehenden Kapitels zeigen, dass sowohl die Menge, die Art als auch die Reihenfolge der Kohlenstoffquellenzugabe einen Einfluss auf die Morphologie der entstehenden Granulate hat. Verantwortlich hierfür ist die sich unterschiedlich ausbildende Kohlenstoffmatrix, durch welche die Eigenschaften beim Mahlen, Dispergieren und Sprühtrocknen beeinflusst werden. Um eine stabile sphärische Morphologie zu erhalten, ist eine zweistufige Synthese mit einer Zugabe der Lactose im ersten Sprühtrocknungsschritt von Nöten, während die PAA im zweiten Schritt zugegeben wird. Hierdurch werden Partikel mit einer hohen spezifischen Oberfläche von $96 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ und einer Porosität von 31.5 % erzeugt. Hierbei wurden Kapazitäten von bis zu $113 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ mit einer Retention von 92 % nach 910 Zyklen erreicht. Die Synthese zeigt sich gut reproduzierbar, wodurch verschiedene Chargen mit jeweils 600 g bzw. 2400 g und gleicher Materialqualität erhalten werden.

7. Natriummanganvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NMVP/C)

Da Vanadium sowohl in Sachen Nachhaltigkeit als auch Kosten eine große Rolle spielt, sollte es partiell ersetzt werden. Der Ansatz hierfür war das Natriummanganvanadiumphosphat ($\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$, NMVP), bei welchem 50 % des Vanadiums durch Mangan ersetzt werden. Hierbei teilen sich das Vanadium und Mangan die Gitterplätze in den MO_6 -Oktaedern, wobei Mangan als Mn^{2+} vorliegt. Somit wird ein V^{3+} durch ein Paar aus Na^+ und Mn^{2+} ersetzt. Neben der Reduktion bietet das NMVP den Vorteil einer höheren Arbeitsspannung von 3.5 V, da ein zweites Plateau bei 3.6 V existiert. Aber wie das NVP, benötigt auch das NMVP eine Kohlenstoffmatrix um die notwendige elektronische Leitfähigkeit zu erreichen. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit NMVP/C-Komposite hergestellt.

7. Natriummanganvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NMVP/C)

Die TG-DSC-Messung ist in Abbildung 52 gezeigt. Hier ist ein Massenverlust von etwa 45 % zu erkennen, welche vergleichbar mit den 40 % des NVP-C-Pre sind. In der zugehörigen DSC-Kurve sind zwei endotherme Peaks zwischen 150 °C und 250 °C zu erkennen, welche der Emission von CO₂, NH₃, H₂O und CH₃COCH₃ sowie der zugehörigen Umsetzung der Edukte zum NMVP zuzuordnen. Das endotherme Signal bei 475 °C deutet auf die Ausbildung der Kristallstruktur hin. Ab einer Temperatur von >800 °C sind eine Reihe von endo- und exothermen Peaks zu erkennen, während gleichzeitig ein Massenverlust eintritt. Dies lässt ähnlich dem NVP auf eine Zersetzung des Materials schließen.

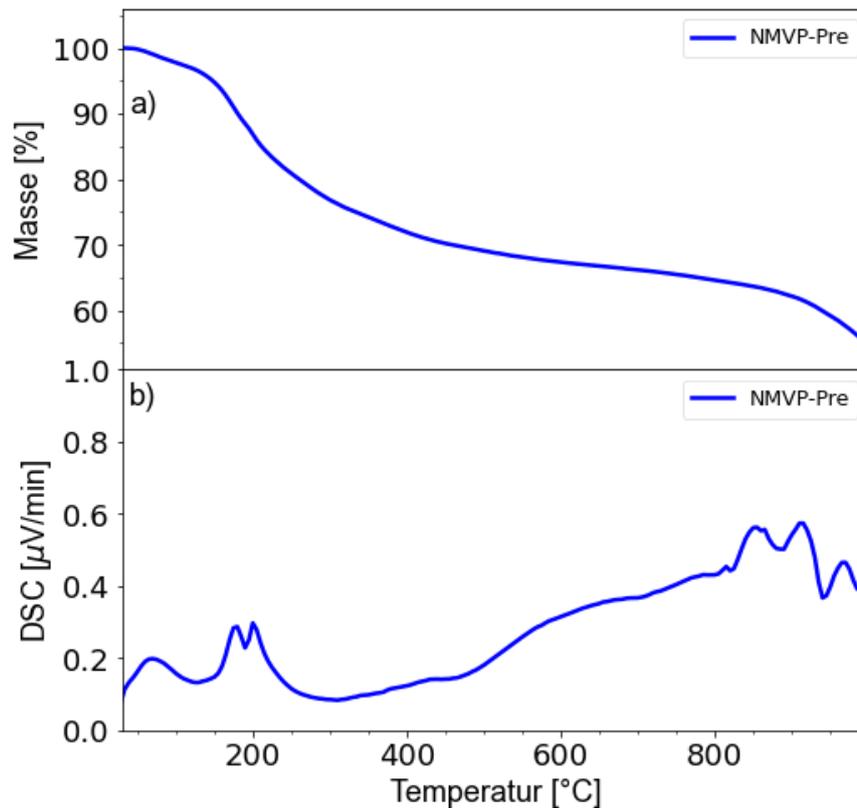


Abbildung 52: a) TG-Messung des NMVP-Pre und b) simultane DSC-Messung des NMVP-Pre in einem Temperaturbereich von 30°C bis 1000°C. Die Heizrate betrug: $5 \frac{\text{K}}{\text{Min}}$, wobei die Messung unter Ar-Atmosphäre durchgeführt worden ist

Für eine genaue Analyse der Zusammensetzung wurde das Pulver nach dem ersten Kalzinierungsschritt mittels ICP-OES, TGHE und CS-Analysator untersucht. Die errechneten Atomprozent sowie die theoretischen Werte in Tabelle 7 gezeigt. Die exakten Messwerte sind in Tabelle 14 gezeigt.

7. Natriummanganvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NMVP/C)

Tabelle 7: Ergebnisse der ICP-OES-Messung des einmal kalzinierten NMVP/C-Komposit, gemeinsam mit den theoretisch errechneten Werten als Vergleich.

| Element | Atom-% (Theoretisch) [%] | Atom-% (ICP-OES) [%] |
|---------|-----------------------------|-------------------------|
| Na | 44.4 | 44.7 |
| Mn | 11.1 | 10.5 |
| V | 11.1 | 11.5 |
| P | 33.3 | 33.4 |

Da bereits in Kapitel 5.3 gezeigt wurde, dass die Kalzinierungsbedingungen einen Einfluss auf die Morphologie und elektrochemische Performanz hat wurde der Präkursor bei verschiedenen Temperaturen kalziniert. Hierfür wurden Temperaturen zwischen 700 °C und 800 °C in 50 °C-Schritten und inerte Argonatmosphäre verwendet. Die Diffraktogramme der hierbei entstandenen Materialien NMVP-700-Ar-vorkalz, NMVP-750-Ar-vorkalz sowie NMVP-800-Ar-vorkalz sind in Abbildung 53 gezeigt. Hier ist zu erkennen, dass sich eine nicht identifizierte Nebenphase, indiziert mit # und Reflexen bei 20.7 ° und 34.1 °, ausbildet, welche mit steigender Temperatur an Intensität gewinnt. Bei einer Temperaturerhöhung existiert somit ein größerer Anteil dieser Nebenphase, was für eine thermische Zersetzung bei höheren Temperaturen spricht.

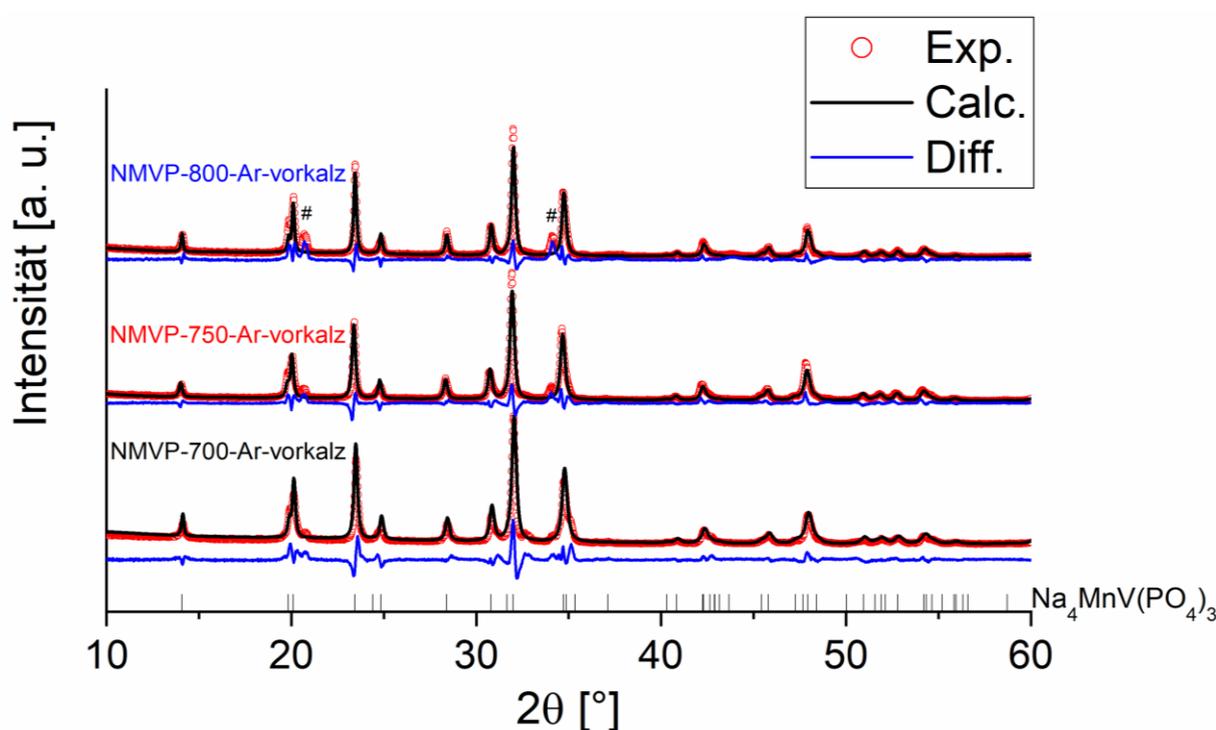


Abbildung 53: Diffraktogramme von NMVP-700-Ar-vorkalz, NMVP-750-Ar-vorkalz und NMVP-800-Ar-vorkalz. Für die Berechnung der kalkulierten Kurve mittels Rietveldanalyse wurde ausschließlich die rhomboedrische R3c-Struktur des NMVP als präsent angenommen.

7. Natriummanganvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NMVP/C)

Den Einfluss der Temperatur auf die Partikeleigenschaften ist in Tabelle 8 gezeigt. Aufgrund der unförmigen Morphologie ergab sich für die vorkalzinierten Pulver mit $3.1 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ eine sehr geringe spezifische Oberfläche. Darüber hinaus konnte aufgrund der Überlappung von inter- und intragranularen Poren keine Porosität bestimmt werden, weswegen auf weitere Untersuchungen verzichtet wurde. Wie beim NVP ist jedoch mit steigender Kalzinierungstemperatur ein sinkender Kohlenstoffgehalt zu erkennen.

Tabelle 8: Partikel- und Materialeigenschaften der verschiedenen NMVP-Ansätze.

| Material | Spezifische Oberfläche [$\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$] | Porosität [%] | Porendurchmesser [nm] | Partikeldurchmesser [μm] | Kohlenstoffgehalt [%] |
|----------------------------|--|---------------|-----------------------|---------------------------------------|-----------------------|
| NMVP-700-Ar-vorkalz | 3.1 | - | - | 18.3 | 12.4 |
| NMVP-750-Ar-vorkalz | 3.1 | - | - | 18.7 | 11.7 |
| NMVP-800-Ar-vorkalz | 3.1 | - | - | 19.0 | 11.0 |
| NMVP-750-Ar | 32.9 | 26.5 | 72 | 11.1 | 6.0 |
| NMVP-750-Ar/H ₂ | 60.7 | 33.3 | 40 | 10.7 | 9.5 |

Den Einfluss der Temperatur auf die elektrochemische Performanz wurde anhand von Stabilitäts- und Ratentests untersucht (Abbildung 54), wobei die reversible Ein- und Auslagerung der Na⁺-Ionen erfolgt gemäß Formel 5 verläuft.⁸⁰

Formel 5: Reaktionsgleichung der reversiblen Ein- und Auslagerung während des Zyklisierung des NMVP.



Hier ist zu erkennen, dass das NMVP-750-Ar-vorkalz die höchste Kapazität liefert und sowohl in Sachen Kapazitätserhalt als auch Ratenbeständigkeit die beste Performanz zeigt. So liefert es bei 10 C noch $11 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$, während die anderen beiden Materialien keine elektrochemische Aktivität mehr zeigen. Darüber hinaus weist es mit 71.3 % Kapazitätserhalt die höchste Stabilität auf, wobei NMVP-700-Ar-vorkalz und NMVP-800-Ar-vorkalz nur 29.0 % bzw. 5.9 % der ursprünglichen Kapazität nach 700 Zyklen aufweisen.

7. Natriummanganvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NMVP/C)

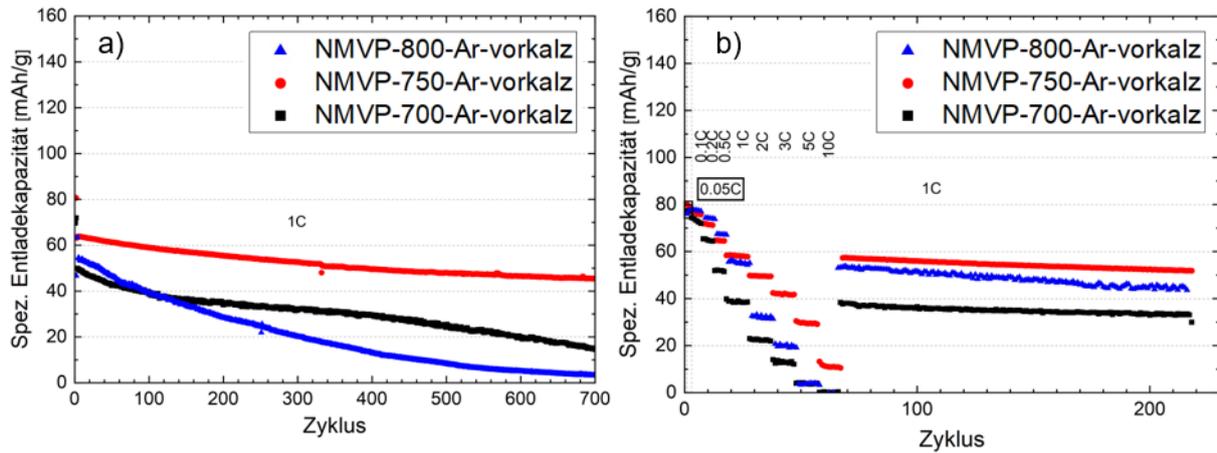


Abbildung 54: Ergebnisse der elektrochemischen Messungen von NMVP-700-Ar-vorkalz, NMVP-750-Ar-vorkalz und NMVP-800-Ar-vorkalz. a) Stabilitätstest bei konstanter C-Rate von 1 C und b) Ratentest bei verschiedenen Stromraten zwischen 0.05 C und 10 C.

Aufgrund dieser Untersuchungen sowie der Literatur⁸⁴ wurde das NMVP-Pre nach dem Mahlen und erneuten Sprühen bei 750 °C kalziniert. Wie beim NVP/C wurden ebenfalls die inerte Argon- sowie die reduktive Ar/H₂-Atmosphäre genutzt. Die REM-Aufnahmen der beiden hierbei entstandenen Materialien NMVP-750-Ar und NMVP-750-Ar/H₂ sind in Abbildung 55 gezeigt. Hier ist zu erkennen, dass beim zweiten Sprühtrocknungsschritt sphärische Partikel entstehen, welche nach dem Kalzinieren ihre Morphologie behalten. Sowohl das unkalzinierte als auch die beiden kalzinierten Materialien zeigen eine innere Porosität mit Poren im Nanometerbereich. Ein Überblick über die Ergebnisse der Partikeleigenschaften dieser sind in Tabelle 8 gezeigt. Das NMVP-750-Ar weist im Gegensatz zu den beiden anderen Pulvern große einphasige Bereiche auf, welche wie zusammengeschmolzenes NMVP aussehen (Abbildung 55f). Dies zeigt sich auch an den großen Poren auf der Oberfläche (Abbildung 55e). Bei allen drei Pulvern lässt sich darüber hinaus, wie schon beim NVP beobachtet, ein dichter Randbereich erkennen. Somit wird dieser dichte Rand nicht durchs Kalzinieren, sondern bereits beim zweiten Sprühtrocknungsvorgang erzeugt. Hierbei könnten ebenfalls die sehr feinen Primärpartikel, welche beim Mahlen entstehen und sich aufgrund ihrer geringen Größe an den Rand anlagern und somit für die Ausbildung des dichteren Rands verantwortlich sind.¹¹⁴ Die Oberfläche des NMVP-750-Ar/H₂ ist glatt und homogen und weist keine großen Brocken oder Poren auf (Abbildung 55). Innerhalb der Partikel ist den Querschliffen (Abbildung 55b,d+f) ist eine Inhomogenität zu erkennen, welche auf eine ungleichmäßige Verteilung des vorliegenden Kohlenstoffs und des NMVPs hindeutet.

7. Natriummanganvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NMVP/C)

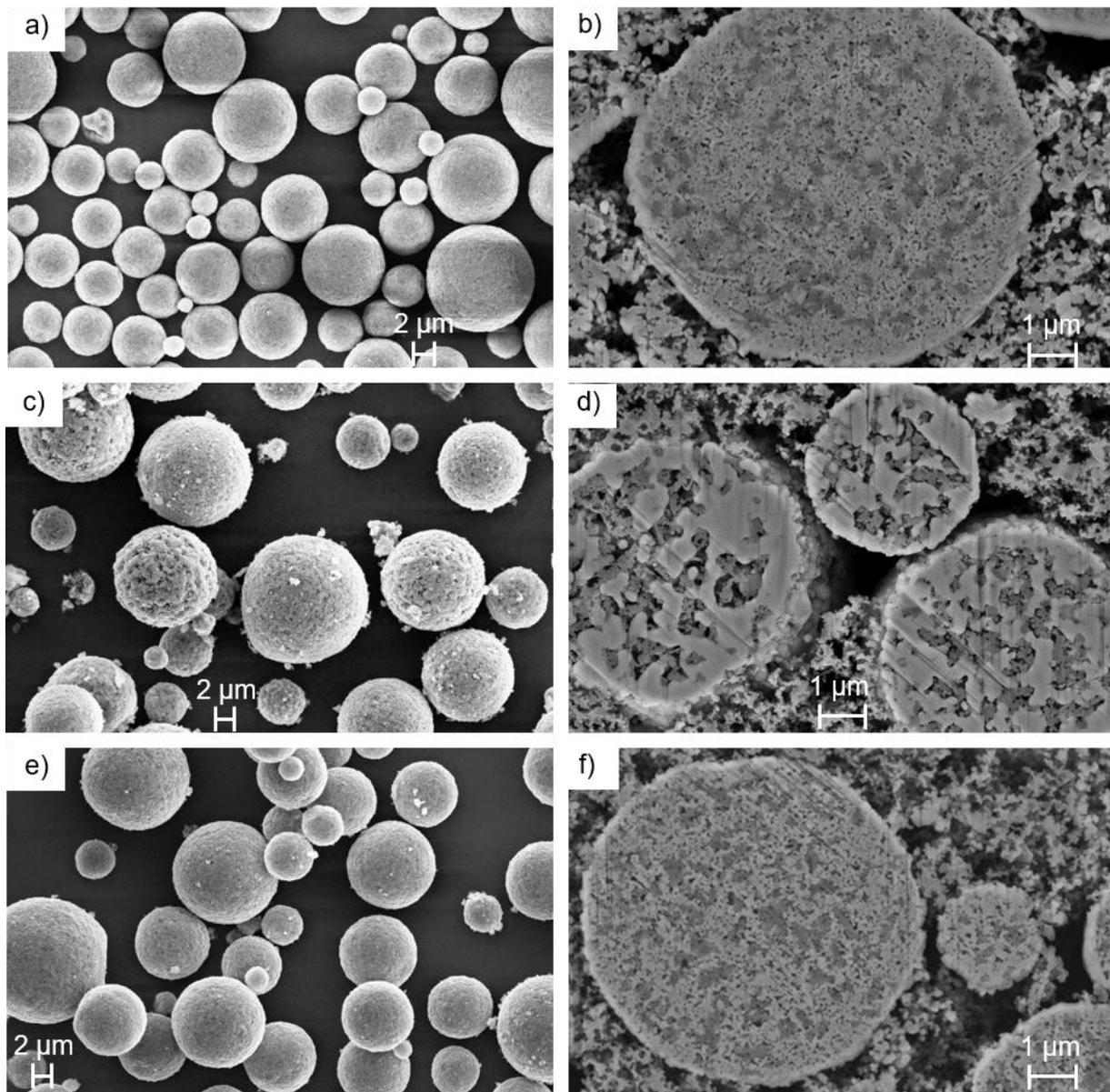


Abbildung 55: REM-Aufnahmen des zweimal gesprühten NMVP. a), c) und e) sind Aufnahmen des jeweiligen Pulvers als Streupräparats, während b), d) und f) Querschnittaufnahmen des jeweiligen Materials sind.

Ein Blick auf die Partikeleigenschaften in Tabelle 8 zeigt, dass das NMVP-750-Ar/H₂ mit einer spez. Oberfläche von $60.7 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ und einer Porosität von 33.3 % die Werte des NMVP-750-Ar deutlich übersteigt. Das im REM sichtbare verstärkte Partikelwachstum scheint somit auch die Partikeleigenschaften zu beeinflussen. Da der Kohlenstoffgehalt des NMVP-750-Ar mit 6.0 % kleiner als die 9.5 % des NMVP-750-Ar/H₂ ist und das verstärkte Partikelwachstum nur partiell auftritt, könnten kohlenstoffarme Bereiche und die Inhomogenität innerhalb der Partikel der Grund für dieses Verhalten sein. Somit wäre bei höheren Temperaturen ein intensiveres Zusammenschmelzen zu erwarten. Dies wäre analog dem NVP-C-950-Ar sowie bei dem ebenfalls durch einen geringen Kohlenstoffgehalt das Partikelwachstum verstärkt wird. Um die Inhomogenität innerhalb der Partikel zu untersuchen, wurde die Probe mittels EDX analysiert

7. Natriummanganvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NMVP/C)

(Abbildung 56). Hierbei ist zu erkennen, dass die dunkler erscheinenden Partikel einer Kohlenstoffphase und die heller erscheinende Phase dem NMVP zuzuordnen ist.

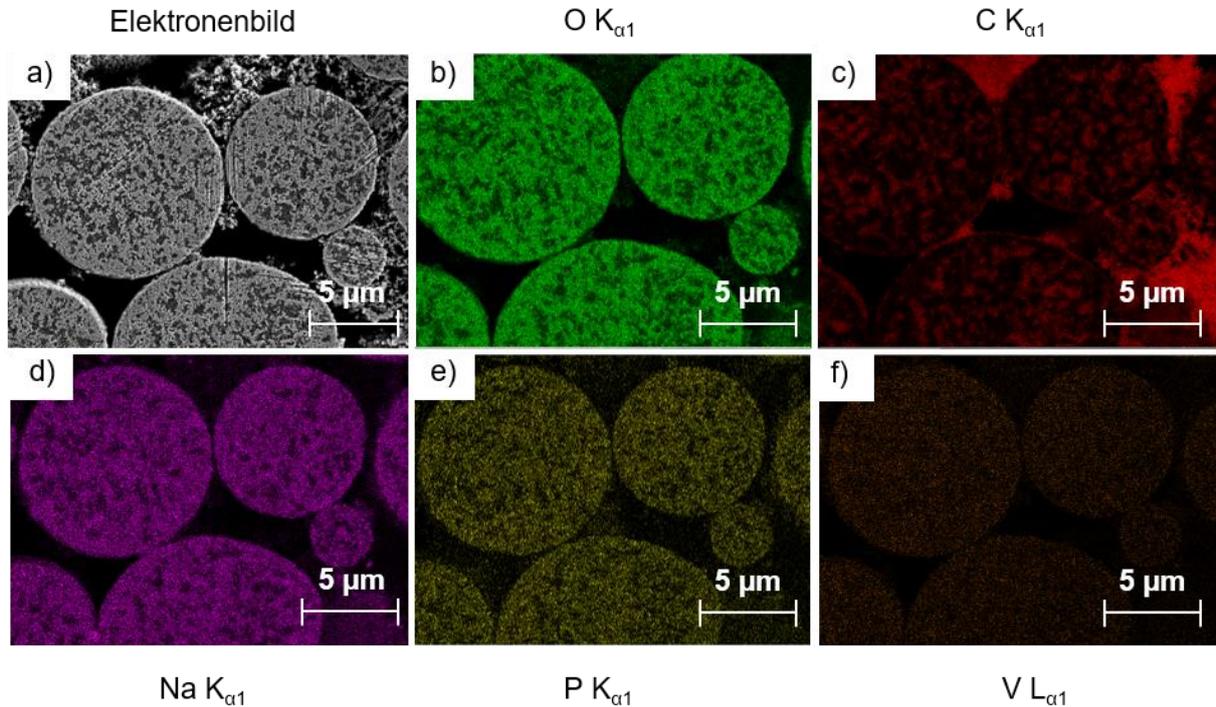


Abbildung 56: a-f) EDX-Scan der Probe NMVP-750-Ar bezüglich der Elemente Sauerstoff, Kohlenstoff, Natrium, Phosphor und Vanadium anhand des Querschliffs einer Elektrode sowie a) Elektronenbild der Probe.

Die Phasenzusammensetzung der Materialien wurde mit Hilfe von Röntgendiffraktogrammen (D8-Phaser) analysiert, welche in Abbildung 57 zu sehen sind. Hier zeigen beide Materialien phasenreines $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$, welches mit seiner rhomboedrischen NASICON-Struktur vorliegt. Somit ist die bei den vorkalzinierten Pulvern existierende Nebenphase nicht mehr präsent und scheint bei der vollständigen Umsetzung zum NMVP zu verschwinden und ist somit einem intermediären Zwischenprodukt zuzuordnen.

7. Natriummanganvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NMVP/C)

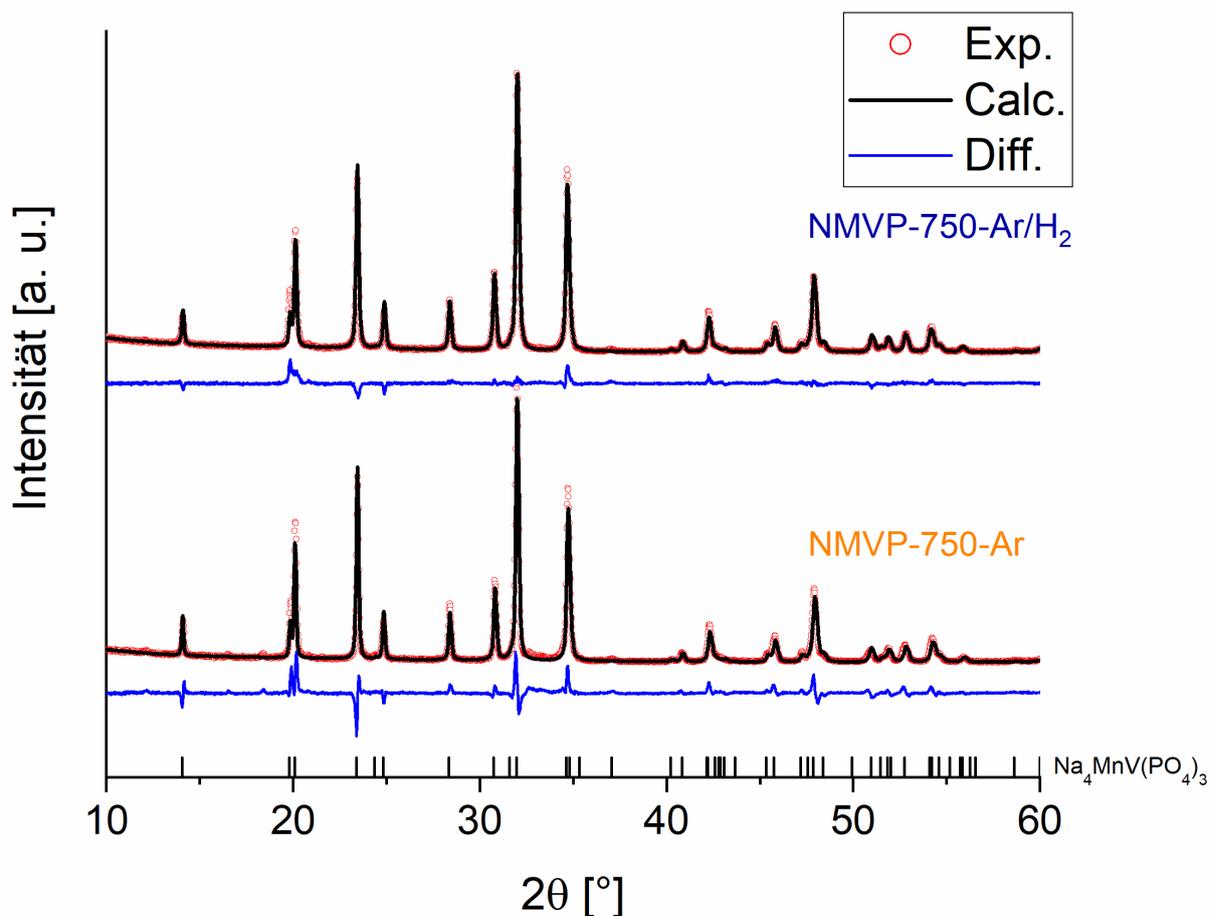


Abbildung 57: Röntgendiffraktogramme der Verbindungen NMVP-750-Ar und NMVP-750-Ar/H₂ inklusive der jeweils durchgeführten Rietveldanalyse.

Um den Einfluss der Partikeleigenschaften auf die elektrochemische Performanz zu untersuchen wurden Stabilitäts- sowie Ratentests durchgeführt, welche in Abbildung 58 gezeigt sind. Hier ist zu erkennen, dass das NMVP-750-Ar/H₂ mit $104 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ eine höhere initiale Kapazität liefert als das NMVP-750-Ar, welches lediglich $72 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ liefert, wobei der Kapazitätserhalt nach 910 Zyklen bei 77.5 % bzw. 83.2 % liegt (Abbildung 58a). Beide übersteigen hiermit die Kapazität des NMVP-750-vorkalz (Abbildung 54) und weisen eine größere Retention der Kapazität auf, wodurch die hierarchische Strukturierung und der zweite Kalzinierungsschritt für eine deutliche Leistungssteigerung sorgen. Dies wird durch die gelieferten $36 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ bzw. $26 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ bei 10 C unterstrichen (Abbildung 58b). Ein Blick auf den Potentialverlauf zeigt, dass bei dem NMVP-750-Ar/H₂ sowie beim NMVP-750-Ar beide erwarteten Plateaus bei 3.4 V und 3.6 V ausgebildet sind, wohingegen bei, NMVP-750-Ar-vorkalz nur das Plateau bei 3.6 V auftritt und bei 3.4 V ein weniger intensiv ausgeprägtes Plateau zu finden ist (Abbildung 58c). Hierbei verstärkt der zweite Kalzinierungsschritt sowie die hierarchische Strukturierung die elektrochemische Aktivität des $\text{V}^{3+/4+}$ sowie des $\text{Mn}^{2+/3+}$. Grund hierfür sind die geschlossenen Poren des vorkalzinieren Pulvers, in welche kein Elektrolyt eindringen kann. Durch die hierarchische

7. Natriummanganvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NMVP/C)

Strukturierung, welche durch den zweiten Sprühtrocknungsschritt erreicht wird die Elektrolyt-penetration ermöglicht, was für einen besseren Ionenaustausch mit dem Elektrolyten führt. Darüber hinaus sorgen die, durchs Mahlen erzeugten, nanoskaligen Primärpartikel zu verkürzten Diffusionswegen, wodurch die Ratenfähigkeit deutlich gesteigert wird. Dies ist auch anhand der differentiellen Kapazität zu erkennen (Abbildung 58d).

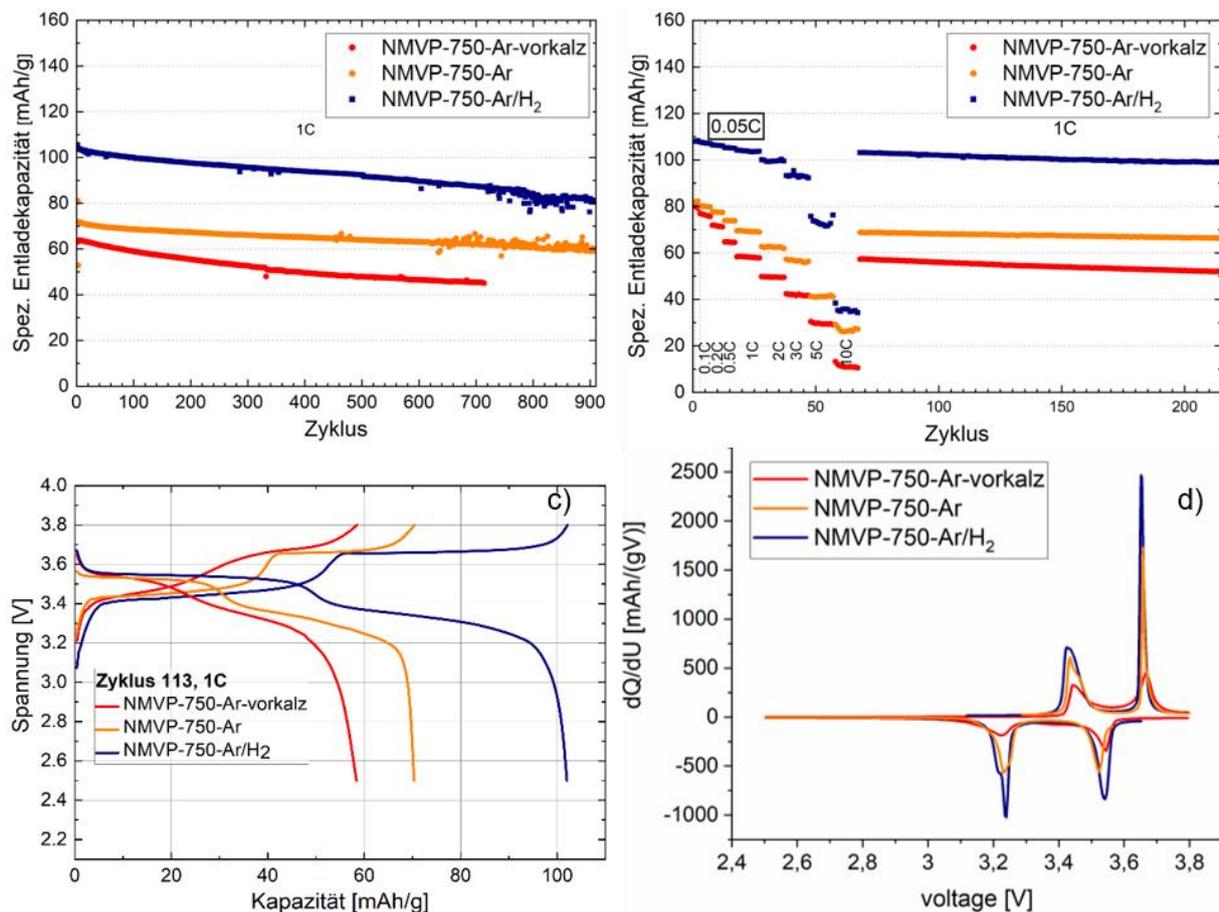


Abbildung 58: Ergebnisse der elektrochemischen Messungen von NMVP-750-Ar und NMVP-750-Ar/H₂ a) Stabilitätstest bei einer Stromrate von 1 C, b) Ratentest bei C-Raten zwischen 0.05 und 10 C, c+d) Lade- und Entladekurve sowie differentielle Kapazität im Vergleich zum NMVP-750-Ar-vorkalz.

Die Kalzinierung unter reduktiven Bedingungen (Ar/H₂), im Vergleich zur inerten Argonatmosphäre, trägt zu einer Steigerung der Kapazität bei. Dies lässt sich analog zum NVP auf eine Reduktion des Vanadiums zu V³⁺ zurückführen. Darüber hinaus tritt hier ebenfalls eine Reduktion des Mangans in den zweiwertigen Zustand auf. Somit werden die beiden Redoxpaare V³⁺→V⁴⁺ und Mn²⁺→Mn³⁺ verstärkt und somit die Kapazität erhöht.

Um genauere Informationen über die Degradation zu bekommen, wurden von den Elektroden sowohl im Ausgangszustand als auch nach über 900 Zyklen REM-Aufnahmen von Querschliffen (Abbildung 59a+b) und Diffraktogramme (Abbildung 60) aufgenommen. Darüber hinaus wurde die Änderung der differentiellen Kapazität über die Zyklenzahl gezeigt (Abbildung 59c).

7. Natriummanganvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NMVP/C)

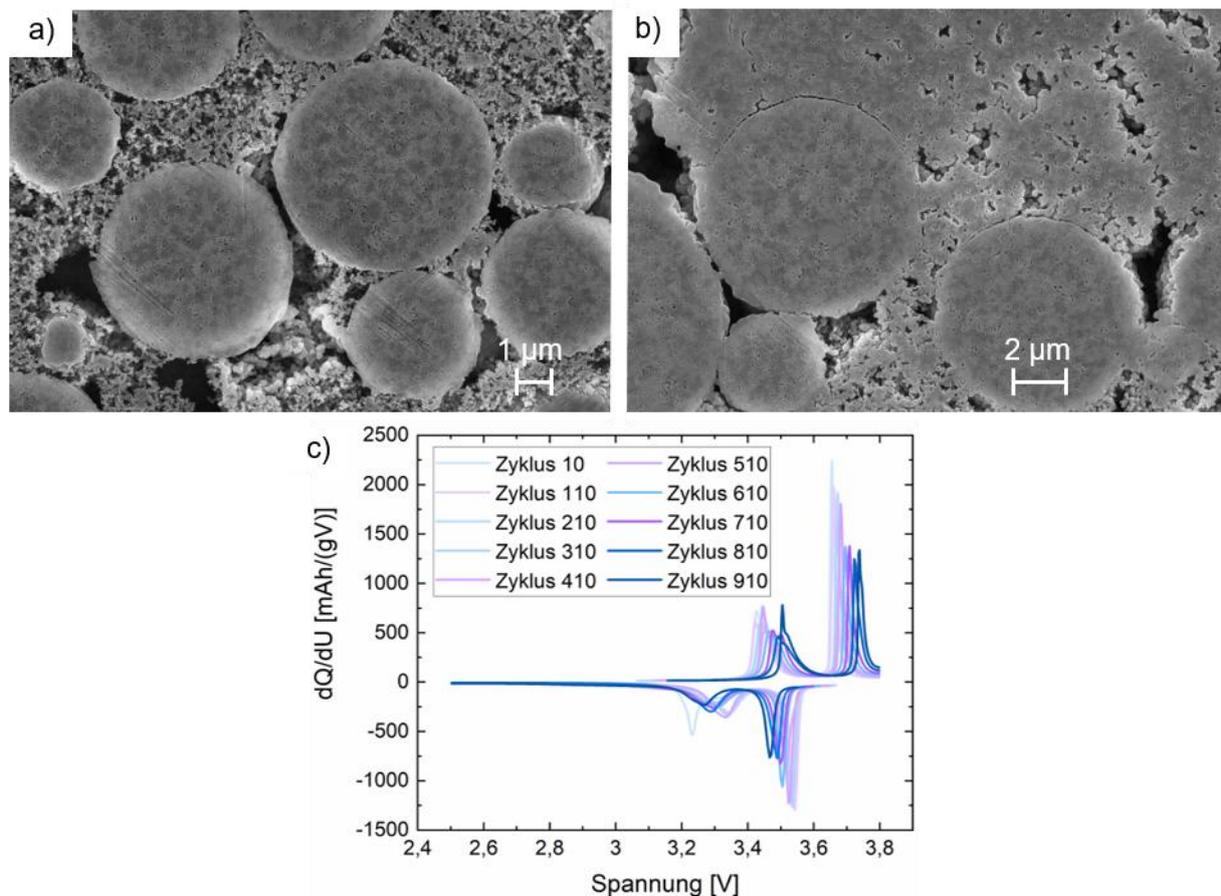


Abbildung 59: REM-Aufnahmen der Querschliffe von a) einer unzyklierten NMVP-750-Ar/H₂-Elektrode und b) einer NMVP-750-Ar/H₂-Elektrode nach 910 Zyklen sowie c) Differenzielle Kapazität der Zyklen 10-910.

Hierbei ist zu erkennen, dass die Beschaffenheit der Partikel nach der Zyklisierung unverändert bleibt. Es treten keine Risse in den Primärpartikeln auf und auch die Morphologie bleibt erhalten. Ebenfalls unverändert bleiben die Reflexe im Diffraktogramm (D8-Phaser, Abbildung 60). Es tritt keine Peakverbreiterung auf und es bildet sich nur, analog zum NVP, das mit # indizierte NaF, welches auf die Ausbildung einer CEI hindeutet. Darüber hinaus ist noch das mit * indizierte Aluminium der Ableiterfolie zu erkennen. Ein Blick auf die Änderung der differentiellen Kapazität zeigt einen stetigen Anstieg der Polarisierung. Dieser führt zu einer Verschiebung des Oxidationspeaks des $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ auf Spannungen von 3,74 V. Bei der Abschaltspannung von 3,8 V läuft dieser nicht mehr auf die Grundlinie und scheint somit nicht vollständig abzulaufen, wodurch die sinkende Kapazität zu erklären ist. Jedoch zeigen die Anteile von Vanadium und Mangan zur gesamten Kapazität keinen eindeutigen Verlauf in Richtung Vanadium. Hierbei sinkt der Mangananteil lediglich von 48,7 % auf 47,1 % ab. Dieses Absinken lässt sich durch die bereits erwähnte Polarisierung erklären. Somit degradiert das Material allgemein, wobei die Ursache ungeklärt ist und weitere Untersuchungen benötigt. Die steigende Polarisierung kommt vermutlich durch die Ausbildung der CEI zu Stande. Eine Vergrößerung des Spannungsfenster würde jedoch zu einer irreversiblen Phasenumwandlung führen wodurch eine stärkere Degradation zu erwarten wäre.⁸⁰

7. Natriummanganvanadiumphosphat-Kohlenstoffkomposit (NMVP/C)

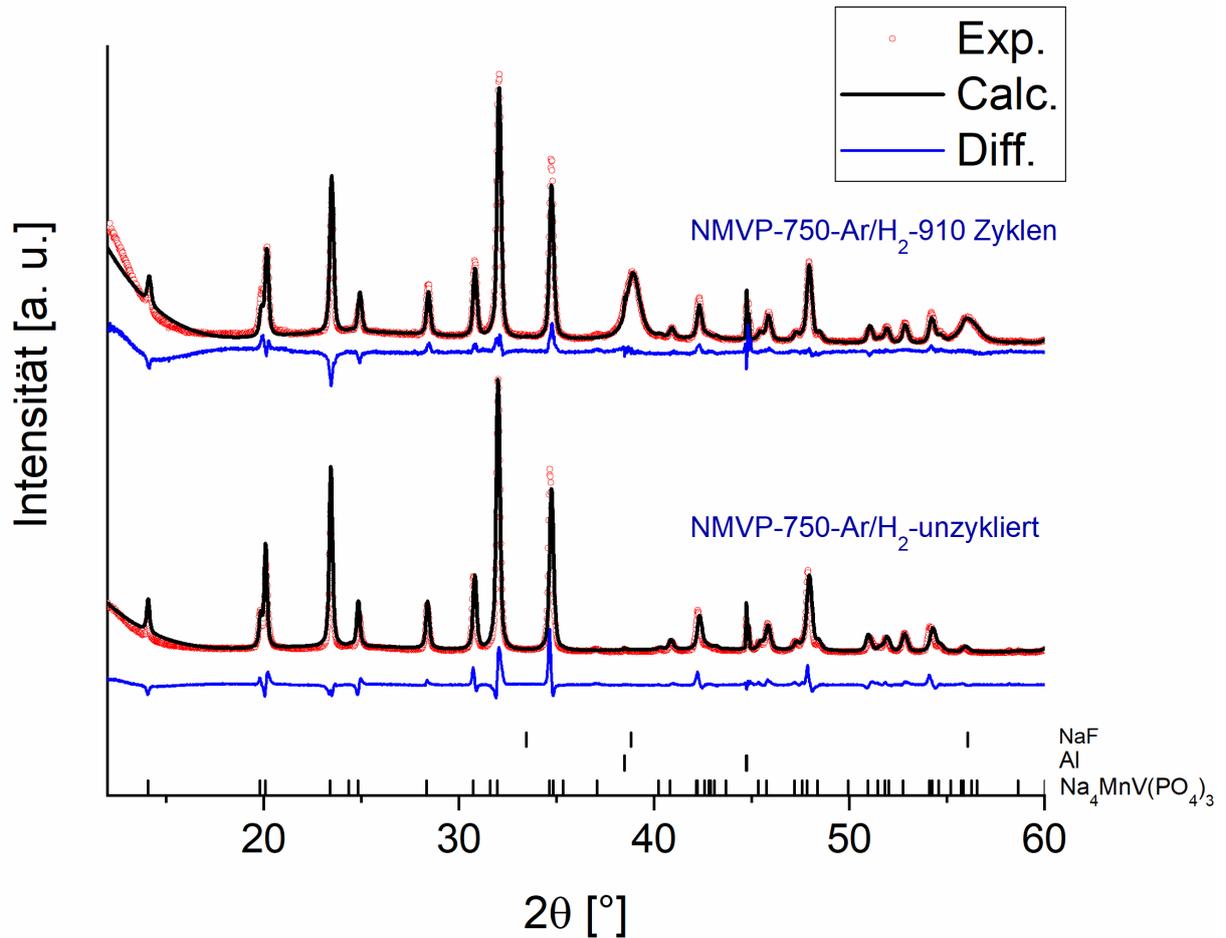


Abbildung 60: Röntgendiffraktogramme einer unzyklierten NMVP-750-Ar/H₂-Elektrode sowie einer NMVP-750-Ar/H₂-Elektrode nach 910 Zyklen. Zur Berechnung der Rietveldkurve wurde für beide die NMVP-Phase und Al sowie beim NMVP-750-Ar/H₂-910 Zyklen zusätzlich NaF. Aufgrund der Textur der Al-Folie wurde der Beitrag der Al-Phase mit der Le Bail Methode berücksichtigt

7.2 Schlussfolgerung

Die Ergebnisse des vorangegangenen Kapitels zeigen, dass die zur Hochskalierung optimierte Synthese für das NVP/C-Komposit sich auf das NMVP/C-Komposit übertragen lässt und sich hierarchisch strukturierte, poröse und sphärische Partikel synthetisieren lassen. Diese Strukturierung sorgt auch dafür, dass Kapazitäten von bis zu $104 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ erreicht werden, was 94.5 % der theoretischen Kapazität entspricht. Mit einer Kapazitätsretention von 77.5 % nach 910 Zyklen sowie einer Kapazität von $74 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ bei 5 C weist es eine solide Performanz auf. Um diese zu erreichen benötigt man eine reduktive Ar/H₂-Atmosphäre sowie die hierarchische Strukturierung, da beide erheblich zu einer Performanzsteigerung beitragen. Dies gelingt durch eine Verstärkung der beiden Redoxaktivitäten von Mn²⁺→Mn³ sowie V³⁺→V⁴⁺. Aufgrund der Analyse einer zyklerten Zelle mit mehr als 900 Zyklen ist ersichtlich, dass sich weder die Beschaffenheit noch die Kristallstruktur des Materials verändern. Die auftretende Polarisierung ergibt sich aufgrund der Ausbildung einer CEI und ist mit für die Degradation verantwortlich. Darüber hinaus könnte die Jahn-Teller Anisotropie sowie Reaktionen mit dem Elektrolyten des Mn³⁺ zu einer Verringerung der Stabilität beitragen.⁸²

8. Vergleich der Materialien

Da die NVP/C- und NMVP/C-Komposite durch den gleichen Syntheseprozess hergestellt wurden, eignen sie sich gut für einen Vergleich. Darüber hinaus ist der Einfluss der Substitution eines V^{3+} durch ein Na^+ -Ion sowie ein Mn^{2+} auf die elektrochemische Performanz interessant. Um dies zu untersuchen, werden in diesem Kapitel das HS7-800-Ar/H₂ und das NMVP-750-Ar/H₂ gegenübergestellt. Beide Materialien wurden mit demselben Syntheseverfahren, mit Ausnahme der unterschiedlichen Kalzinierungstemperatur sowie der angepassten Edukteinwaagen zur Stöchiometrie, hergestellt auf die gleiche Weise charakterisiert. Für die Gegenüberstellung wurden zuerst die Partikeleigenschaften verglichen. Eine Übersicht hiervon befindet sich in Tabelle 9. Hier ist zu sehen, dass beide Materialien in Porosität und Kohlenstoffgehalt nahezu identische Wert aufweisen, wobei der um 0.2 % höhere Kohlenstoffgehalt des NMVP-750-Ar/H₂ vermutlich durch die niedrigere Kalzinierungstemperatur zu Stande kommt. Beide weisen Poren im nanoskaligen Bereich auf, wobei der Porendurchmesser des NMVP-750-Ar/H₂ mit 40 nm etwas größer ist. Ein deutlicher Unterschied ist bei der spez. Oberfläche zu erkennen, bei welcher das HS7-800-5h-Ar/H₂ mit $96.6 \frac{m^2}{g}$ die $60.7 \frac{m^2}{g}$ deutlich übertrifft.

Tabelle 9: Übersicht über die Partikeleigenschaften von HS7-850-Ar/H₂ und NMVP-750-Ar/H₂.

| Material | Spezifische Oberfläche [$\frac{m^2}{g}$] | Porosität [%] | Porendurchmesser [nm] | Kohlenstoffgehalt [%] |
|------------------------------|--|---------------|-----------------------|-----------------------|
| HS7-800-5h-Ar/H ₂ | 96.6 | 31.5 | 15 | 10.5 |
| NMVP-750-Ar/H ₂ | 60.7 | 33.3 | 40 | 10.7 |

Die Nanoporosität lässt sich auch in den REM-Aufnahmen der Querschliffe beider Materialien erkennen, welche in Abbildung 61 gezeigt sind. Beide Materialien weisen einen verdichteten Rand sowie eine poröse innere Struktur auf, wobei die größeren Porendurchmesser des NMVP-750-Ar/H₂ zu erkennen sind. Darüber hinaus zeigen beide eine sphärische Morphologie mit nanoskaligen Primärpartikeln, welche sich zu Granulaten im Größenbereich 10 μm anordnen. Somit lassen sich durch das gleiche Syntheseverfahren für beide Materialien sphärische, nanoporöse Granulate herstellen.

8. Vergleich der Materialien

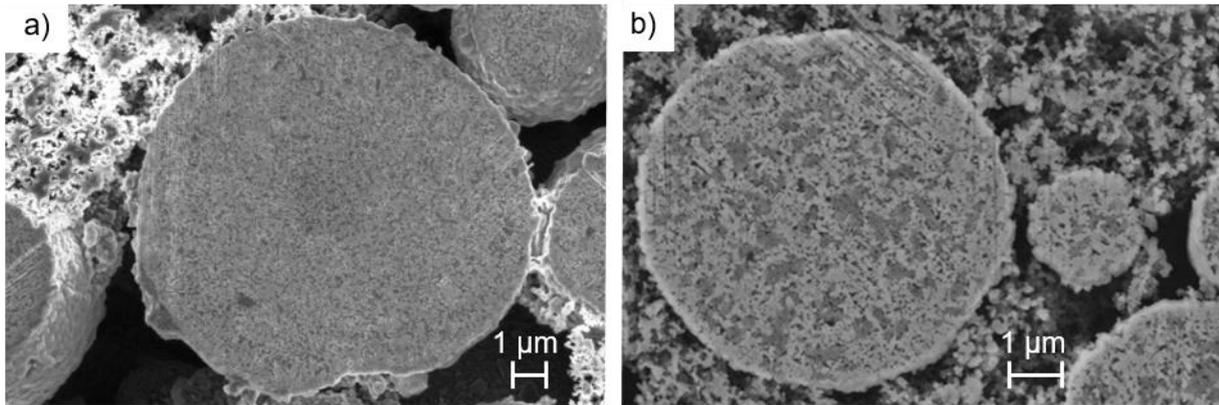


Abbildung 61: REM-Aufnahmen der Querschliffe von a) HS7-800-5h-Ar/H₂ und b) NMVP-750-Ar/H₂.

Ein Blick auf den Vergleich der elektrochemischen Ergebnisse in Abbildung 62 zeigt, dass das HS7-800-5h-Ar/H₂ aufgrund seiner höheren theoretischen Kapazität von $117 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ im Vergleich zu den $111 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ des NMVP-750-Ar/H₂ mit $113 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ eine höhere initiale Kapazität liefert. Relativ zur theoretischen Kapazität liefert das HS7-800-5h-Ar/H₂ 96 %, wohingegen das NMVP mit $104 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ lediglich 94 % davon erreicht. Darüber hinaus zeigt es sowohl mit einer Kapazitätserhaltung von 92 % nach 910 Zyklen sowie einer gelieferten Kapazität von $80 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ bei 15 C eine deutlich bessere Performanz als das NMVP-750-Ar/H₂. Dieses liefert nach 910 Zyklen nur noch 77.5 % der initialen Kapazität und bei einer Stromrate von 10 C sind nur noch $36 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ erreichbar. Aufgrund der ähnlichen Partikeleigenschaften lässt sich dieser Unterschied auf die teilweise Substitution des Vanadiums durch ein Paar aus einem Na⁺-Ion und einem Mn²⁺-Ion zurückführen. Gründe hierfür könnten wie bereits oben erwähnt die Jahn-Teller-Verzerrung des Mn³⁺ sowie die stärkere Polarisierung sein.

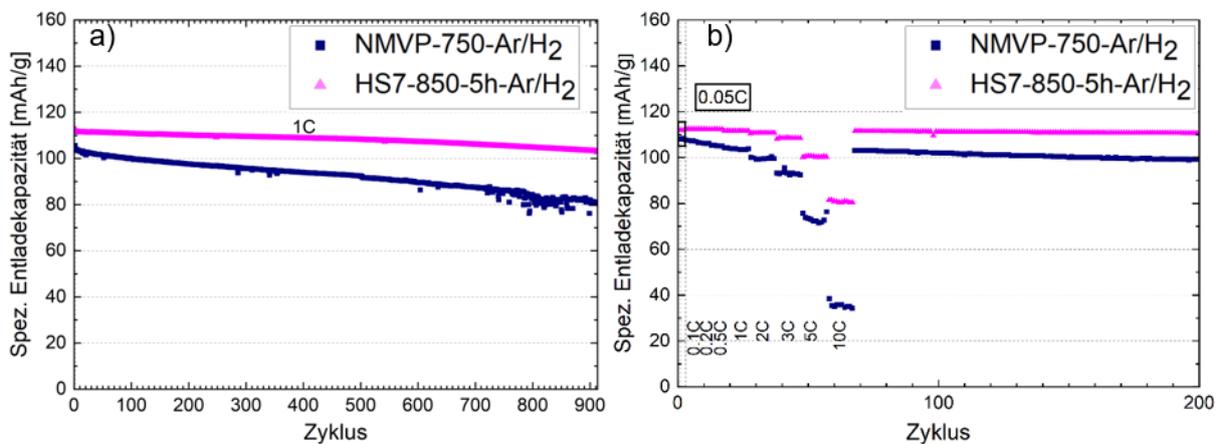


Abbildung 62: Ergebnisse der elektrochemischen Messungen von HS7-850-5h-Ar/H₂ und NMVP-750-Ar/H₂. a) Stabilitätstest bei einer Stromrate von 1C der Proben NMVP-750-Ar/H₂ und HS7-850-5h-Ar/H₂; b) C-Ratentest der Proben NMVP-750-Ar/H₂ und HS7-850-5h-Ar/H₂ bei Stromraten zwischen 0.05C und 10C.

9. Zusammenfassung der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit wurden hierarchisch strukturierte NASICON-Kathodenmaterialien für Natrium-Ionen-Batterien synthetisiert. Von diesen wurden sowohl die Material- und Partikeleigenschaften als auch die elektrochemische Performanz untersucht. Hierbei wurde insbesondere der Einfluss der Variation verschiedener Parameter auf diese untersucht. Da die NASICON-Materialien eine geringe elektronische Leitfähigkeit aufweisen, wurden die unterschiedlichen Verbindungen durch die Verwendung des Sprühtrocknungsprozesses als hierarchisch strukturierte, sphärische und poröse Kohlenstoffkomposite hergestellt. Hierbei konnte gezeigt werden, dass eine Variation der beigefügten Menge an Kohlenstoffquellen zu unterschiedlichen Kohlenstoffanteilen führt. Es wurden für diese Untersuchungen Polyacrylsäure mit einem Molekulargewicht von $1800 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ und β -Lactose verwendet. Als erste Verbindung wurde das $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP) untersucht, wodurch ein NVP/C-Komposit erhalten wurde. Die Menge an zugegebenen Kohlenstoffquellen wurde zwischen 0 %, 5 % und 16.7 % variiert. Bei der Synthese des NVP ohne beigefügte Kohlenstoffquellen wurde kein NVP in NASICON-Struktur, sondern eine röntgenamorphe Verbindung erhalten. Die Analyse des Präkursors hiervon deutet auf eine Art Schmelzprozess hin, welcher nur bei der Synthese ohne Kohlenstoffquelle auftrat. Grund hierfür ist, dass Vanadium unter inerten Bedingungen ohne beigemischten Kohlenstoff nicht reduziert werden kann, wodurch sich die kristalline NVP-Phase nicht ausbilden kann. Bei den beiden anderen Ansätzen wurde nach der Kalzinierung das NVP mit einer rhomboedrische $R\bar{3}c$ -Struktur erhalten. Hierbei ergibt sich ein Kohlenstoffanteil von 1.1 % beim NVP-wenigC-750-Ar bzw. 8.0 % beim NVP-C-750-Ar. In den Querschliffen der Partikel ist zu erkennen, dass beide Materialien eine poröse innere Struktur aufwiesen, wobei die Porendurchmesser des NVP-wenigC-750-Ar deutlich größer sind. Aufgrund des höheren Kohlenstoffgehalts weist das NVP-C-750-Ar zudem eine höhere spez. Oberfläche auf. Ein Blick auf die Elektrochemie zeigt eine höhere initiale Kapazität des NVP-wenigC-750-Ar, welche jedoch mit einer Kapazitätsretention von 71.6 % nach 400 Zyklen schnell unter die Kapazität des NVP-C-750-Ar absinkt. Grund hierfür ist der hohe Kapazitätserhalt des NVP-C-750-Ar mit 94.2 %. Hierbei tritt beim NVP-wenigC-750-Ar eine Zersetzung des Materials während der Zyklierung auf, welche beim NVP-C-750-Ar nicht zu sehen ist. Somit zeigt sich, dass ein Kohlenstoffanteil von 8.0 % ausreicht, um die elektrochemische Performanz zu stabilisieren, wohingegen 1.2 % hierfür nicht ausreichen. Des Weiteren wurde gezeigt, dass sowohl eine Änderung der Kalzinierungstemperatur als auch der Kalzinierungsatmosphäre die elektrochemische Performanz des NVP weiter verbessern kann. Hier zeigte sich, dass durch eine Kalzinierungstemperatur von 850 °C und eine reduktive Argon-Wasserstoff-Atmosphäre die Kapazität von $92 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ auf $106 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ erhöht werden kann. Darüber hinaus wurde die Ratenbeständigkeit erhöht, wodurch bei einer C-Rate von 15 Kapazitäten von bis zu $77 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ erreicht

9. Zusammenfassung der Arbeit

wurden. Ein Grund für die verbesserte Performanz ist die Reduktion des Vanadiums. Durch die Verwendung der reduktiven Kalzinierungsatmosphäre und der hieraus resultierenden Reduktion des Vanadiums liegt nahezu ausschließlich V^{3+} vor, wobei vorher sowohl V^{4+} als auch V^{3+} vorlagen. Als zweiter Grund lässt sich das entstehende Vanadiumcarbid (VC) anführen, welches durch seine Leitfähigkeit die elektronische Leitfähigkeit des Komposits erhöht und hierdurch zu einer Verbesserung der Performanz führt. Dieses entsteht ab einer Kalzinierungstemperatur von 800 °C und darüber und scheint für eine Stabilisierung sowie eine Erhöhung der Ratenfähigkeit zu sorgen. Die theoretische Kapazität des NVP von $117 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ wurde in der Literatur schon nahezu vollständig erreicht. Um die starke Abweichung von $11 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ zu verringern wurde durch einen zweiten Mahlschritt die Primärpartikelgröße reduziert, was zu einer Verkürzung der Diffusionswege und zu einer erhöhten spez. Oberfläche führt, wodurch die Kontaktfläche mit dem Elektrolyten erhöht wird. Somit konnte für das hierbei entstandene NVP-C-850-Ar/H₂-fein eine spez. Kapazität von $109 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ erreicht werden. Die kurzen Diffusionswege führen darüber hinaus zu einer guten Ratenbeständigkeit, wodurch bei 15 C noch $91 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ geliefert wurden. Die hohe spez. Oberfläche von $119.5 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ und die Porosität von 51.5 % sorgen somit für die gute elektrochemische Performanz.

Beim Versuch der Hochskalierung der Synthese durch die Verwendung der gleichen Prozessschritte musste der Sprühtrocknungsvorgang aufgrund einer Verstopfung immer wieder unterbrochen werden. Um dieses Problem zu umgehen, wurde von einer ethanolischen Suspension auf eine wässrige Lösung umgestiegen. Da das als Edukt verwendete NH_4VO_3 jedoch eine geringe Löslichkeit aufweist, wurde die Lösung hierbei auf 73 °C erhitzt. Somit konnte die Synthese auch mit größeren Einwaagen ohne Unterbrechungen durchgeführt werden. Durch den nun zweistufigen Prozess, bei dem eine zweifache Kalzinierung von Nöten war, wurde die Zugabe der Kohlenstoffquellen auf die beiden Schritte verteilt. Zu Beginn wurde im ersten Schritt die Polyacrylsäure zugegeben, die Lactose hingegen erst nach der ersten Kalzinierung und dem anschließenden Mahlen. Hierbei wurden asphärische inhomogene Partikel erhalten. Durch die Variation der Reihenfolge sowie der Zusammensetzung der Kohlenstoffquellen wurde versucht diesem Verhalten entgegenzuwirken. Durch die Verwendung von Lactose in beiden Schritten konnten sphärische Partikel erzeugt werden, welche jedoch im zweiten Kalzinierungsschritt zusammenwuchsen und, aufgrund des starken Primärpartikelwachstums, aufbrachen. Die Zugabe von Lactose im ersten sowie PAA im zweiten Sprühtrocknungsschritt sorgte für die Ausbildung homogener sphärischer Partikel, welche auch nach dem Kalzinieren ihre Form behielten. Auch hier trat ein verstärktes Primärpartikelwachstum auf, weshalb eine Kalzinierungstemperatur von 800 °C gewählt wurde, um die Ausbildung von größeren Kristalliten auf der Partikeloberfläche zu unterbinden.

9. Zusammenfassung der Arbeit

Das hierbei erzeugte HS7-800-5h-Ar/H₂ lieferte Kapazitäten von bis zu $113 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ bei niedrigen Strömen und $80 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ bei einer C-Rate von 15. Ebenfalls weist es mit $96.6 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ eine hohe spez. Oberfläche auf und zeigt eine Porosität von 31.5 %. Im Vergleich zum NVP-C-850-Ar/H₂ zeigt es somit eine erhöhte initiale Kapazität, aber eine etwas verringerte Ratenbeständigkeit. Grund hierfür könnte der auftretende Dichte Rand des HS7-800-5h-Ar/H₂ sein. Ebenfalls ist in den Querschliffen zu erkennen, dass das HS7-800-5h-Ar/H₂ deutlich kleinere Porendurchmesser im nanoskaligen Bereich aufweist. Dies ist auch in den Ergebnissen der Hg-Porosimetrie zu erkennen, bei welcher ein Porendurchmesser von 15 nm bestimmt wurde. Die somit zur Hochskalierung optimierte Synthese zeigt sich reproduzierbar, wodurch 2.4 kg NVP/C in einem Ansatz hergestellt werden konnten.

Darüber hinaus ließ sich der Prozess auf das ebenfalls in NASICON-Struktur vorliegende Na₄MnV(PO₄)₃ (NMVP) übertragen. Dieses wurde ebenfalls als Kohlenstoffkomposit hergestellt. Durch die Verwendung der gleichen Prozessschritte wurde somit NMVP-750-Ar/H₂ hergestellt. Dieses zeigt ebenfalls eine sphärische Morphologie sowie eine poröse innere Struktur. Es weist eine spez. Oberfläche von $60.7 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ sowie eine Porosität von 33.3 % auf, wobei auch hier die Porendurchmesser im nanoskaligen Bereich liegen. Das NMVP-750-Ar/H₂ liefert Kapazitäten von bis zu $104 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ bei kleinen Strömen und $36 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ bei einer C-Rate von 10. Die Retention der Kapazität von 77.5 % nach 910 Zyklen liegt deutlich unter der des NVP, wodurch das NMVP sowohl bei Stabilität als auch bei Ratenbeständigkeit dem NVP unterlegen ist. Die teilweise Substitution des Vanadiums durch ein Paar aus Na⁺ und Mn²⁺ wirkt sich somit negativ auf die elektrochemische Performanz aus. Grund hierfür könnte das Mangan sein, welches durch den auftretenden Jahn-Teller-Effekt sowie seine Löslichkeit im Elektrolyten, die elektrochemischen Eigenschaften verschlechtern könnte.

10. Ausblick

Eine teilweise oder komplette Substitution des Vanadiums ist aufgrund von Kosten- und Nachhaltigkeitsgründen unumgänglich, weshalb die elektrochemische Performanz des NMVP weiter optimiert werden müsste. Eine Vergrößerung des Spannungsfensters, sodass zwischen 2.5 V und 4 V zyklert wird, könnte sowohl zu einer erhöhten Stabilität als auch zu einer verbesserten Ratenbeständigkeit führen. Ebenfalls wäre eine Optimierung in Sachen Kohlenstoffgehalt sowie Primärpartikelgröße möglich. Hierfür könnten beispielsweise Ansätze mit variierenden Mengen sowie Kohlenstoffquellen gemacht werden. In gleicher Weise könnte die Mahldauer sowie die Größe der Mahlkugeln variiert werden.

Da das NMVP aber weiterhin noch Vanadium enthält, wäre die komplette Substitution der nächste Schritt in Richtung nachhaltiges und kostengünstiges Kathodenmaterial. Um dies zu erreichen könnten die beiden NASICON-Materialien $\text{Na}_3\text{MnTi}(\text{PO}_4)_3$ sowie $\text{Na}_3\text{MnZr}(\text{PO}_4)_3$ synthetisiert werden. Diese weisen ebenfalls die rhomboedrische $R\bar{3}c$ -Struktur und eine vergleichbare theoretische Kapazität auf. Da durch die beiden Redoxpaare $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$, welche bei den Spannungen von 3.6 V und 4.1 V liegen, eine höhere Durchschnittsspannung auftritt, weisen die beiden Materialien eine hohe Energiedichte auf. Auch die Synthese der beiden Materialien wurde unter der Verwendung desselben Syntheseprozesses begonnen. Wie in Abbildung 63 zu sehen, konnten auch hier sphärische, nanoporöse Granulate hergestellt werden. Jedoch wurden hier nur 80 % der theoretischen Kapazität erreicht und das Material unterliegt einer starken Degradation und zeigt eine schlechte Ratenbeständigkeit.

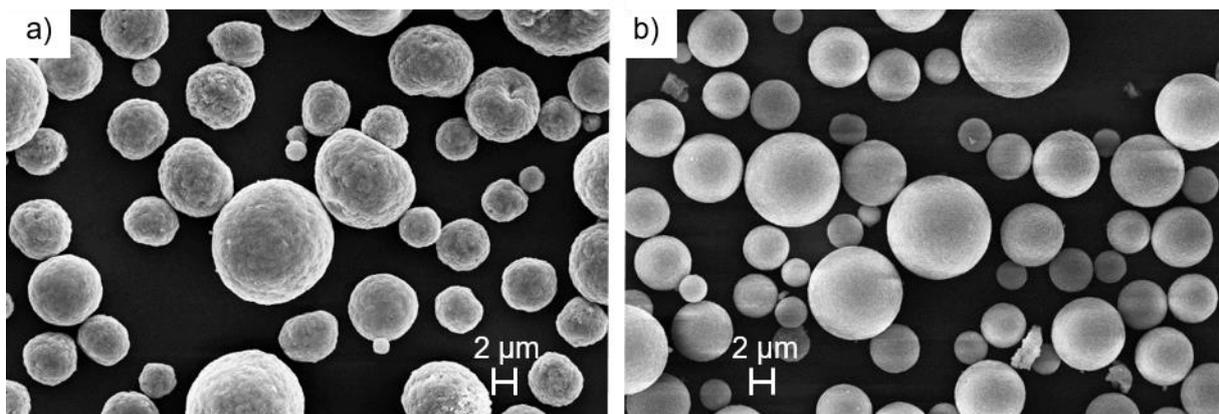


Abbildung 63: REM-Aufnahmen der Granulate von a) $\text{Na}_3\text{MnTi}(\text{PO}_4)_3$ und b) $\text{Na}_3\text{MnZr}(\text{PO}_4)_3$.

Durch eine Optimierung dieser beiden Materialien, wodurch ihre theoretischen Kapazitäten von $111 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ fürs NMTP bzw. $107 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ fürs NMZP erreicht werden könnten, würden sich gegen eine Natriumanode Energiedichten von $457 \frac{\text{Wh}}{\text{kg}}$ bzw. $500 \frac{\text{Wh}}{\text{kg}}$ ergeben. Diese Performanz ist

10. Ausblick

vergleichbar zum NVP. Durch den Austausch des Vanadiums können die für die Kommerzialisierung relevanten, Faktoren Versorgungsrisiko, Kosten pro Kilowattstunde und Toxizität reduziert werden.⁷⁸ Hierdurch würde sich die Aussicht auf die Anwendung der NIB als Alternative zur LIB verbessern.

In den obigen Ergebnissen wurde gezeigt, dass ein Kohlenstoffgehalt von 1.2 % nicht ausreicht, um eine gute elektrochemische Performanz des Materials zu erhalten, 7.4 % reichen hierfür aber aus. Da zwischen diesen beiden Werten keine anderen Versuche unternommen wurden, könnte der Kohlenstoffgehalt durch Versuche mit weiteren Kohlenstoffgehalten reduziert werden, um eine höhere gesamte Energiedichte zu erzielen. Ebenfalls könnte versucht werden, die Ausbildung des dichten Randes während der zweistufigen Synthese mit zu unterbinden. Dieser Rand deutet auf eine Inhomogenität hin. Da sich während des Sprühvorgangs, bei welchem die Lösung konstant auf 73 °C erhitzt wird, die Farbe der Lösung verändert, liegt die Vermutung einer stattfindenden Reaktion nahe. Um dies zu umgehen sowie darüber hinaus den Energieverbrauch für die Synthese und den Arbeitsaufwand zu senken, könnte das in Wasser schwer lösliche NH_4VO_3 durch das lösliche NaVO_3 ersetzt werden. Erste Versuche zu einer solchen Synthese wurden bereits durchgeführt. Hierbei traten allerdings Probleme während des Mahlvorgangs auf, da die Rührwerkskugelmühle verstopft wurde. Die Variation einiger Parameter könnte hier für eine funktionierende Synthese sorgen. Durch diesen Umstieg könnte ebenfalls eine Reduzierung des Lösungsvolumens erfolgen, wodurch die Synthese größerer Ansätze ermöglicht werden würde.

11. Literaturverzeichnis

1. Yoshino, A. Secondary Battery. *Japanese Unexam.* **60**, 127669 (1985).
2. Mizushima, K., Toda, Kohji, Jones, P. C., Wiseman, P. J. & Goodenough, J. B. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A NEW CATHODE MATERIAL FOR BATTERIES OF HIGH ENERGY DENSITY. *Mater. Res. Bull.* **15**, 783–389 (1980).
3. Whittingham, M. S. Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. *Science* (80-). **192**, 1126–1127 (1976).
4. Simon, B., Ziemann, S. & Weil, M. Potential metal requirement of active materials in lithium-ion battery cells of electric vehicles and its impact on reserves: Focus on Europe. *Resour. Conserv. Recycl.* **104**, 300–310 (2015).
5. Schmiegel, J.-P. *et al.* Improving the Cycling Performance of High-Voltage NMC111 || Graphite Lithium Ion Cells By an Effective Urea-Based Electrolyte Additive. *J. Electrochem. Soc.* **166**, A2910–A2920 (2019).
6. Jung, R. *et al.* Nickel, Manganese, and Cobalt Dissolution from Ni-Rich NMC and Their Effects on NMC622-Graphite Cells. *J. Electrochem. Soc.* **166**, A378–A389 (2019).
7. Märker, K., Reeves, P. J., Xu, C., Griffith, K. J. & Grey, C. P. Evolution of Structure and Lithium Dynamics in $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC811) Cathodes during Electrochemical Cycling. *Chem. Mater.* **31**, 2545–2554 (2019).
8. Karupiah, D., Palanisamy, R., Ponnaiah, A., Rengapillai, S. & Marimuthu, S. Cobalt-doped layered lithium nickel oxide as a three-in-one electrode for lithium-ion and sodium-ion batteries and supercapacitor applications. *Int. J. Energy Res.* **44**, 7591–7602 (2020).
9. Hassoun, J. *et al.* An advanced lithium ion battery based on a high quality graphitic graphene anode and a $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ cathode. *Nano Lett.* **14**, 4901–4906 (2014).
10. Jugović, D. & Uskoković, D. A review of recent developments in the synthesis procedures of lithium iron phosphate powders. *J. Power Sources* **190**, 538–544 (2009).
11. Yang, S., Song, Y., Zavalij, P. Y. & Stanley Whittingham, M. Reactivity, stability and electrochemical behavior of lithium iron phosphates. *Electrochem. commun.* **4**, 239–244 (2002).
12. Wang, H. *et al.* An experimental study on the thermal characteristics of the Cell-To-Pack system. *Energy* **227**, 120338 (2021).

11. Literaturverzeichnis

13. Hwang, J. Y., Myung, S. T. & Sun, Y. K. Sodium-ion batteries: Present and future. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 3529–3614 (2017).
14. Pinegar, H. & Smith, Y. R. Recycling of End-of-Life Lithium Ion Batteries, Part I: Commercial Processes. *J. Sustain. Metall.* **5**, 402–416 (2019).
15. Mayyas, A., Steward, D. & Mann, M. The case for recycling: Overview and challenges in the material supply chain for automotive li-ion batteries. *Sustain. Mater. Technol.* **19**, e00087 (2019).
16. Roberts, S. & Kendrick, E. The re-emergence of sodium ion batteries: Testing, processing, and manufacturability. *Nanotechnol. Sci. Appl.* **11**, 23–33 (2018).
17. Pan, H., Hu, Y. S. & Chen, L. Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage. *Energy Environ. Sci.* **6**, 2338–2360 (2013).
18. Yabuuchi, N., Yano, M., Yoshida, H., Kuze, S. & Komaba, S. Synthesis and Electrode Performance of O₃-Type NaFeO₂-NaNi^{1/2}Mn^{1/2}O₂ Solid Solution for Rechargeable Sodium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **160**, A3131–A3137 (2013).
19. Golmon, S., Maute, K. & Dunn, M. L. A design optimization methodology for Li+ batteries. *J. Power Sources* **253**, 239–250 (2014).
20. Zhao, L. F. *et al.* Hard Carbon Anodes: Fundamental Understanding and Commercial Perspectives for Na-Ion Batteries beyond Li-Ion and K-Ion Counterparts. *Adv. Energy Mater.* **11**, (2021).
21. Peters, J. F., Cruz, A. P. & Weil, M. Exploring the economic potential of sodium-ion batteries. *Batteries* **5**, (2019).
22. Kurzweil, P. & Dietlmeier, O. K. *Elektrochemische Speicher: Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, Rechtliche Grundlagen.* (2015).
23. Ponrouch, A., Marchante, E., Courty, M., Tarascon, J. M. & Palacín, M. R. In search of an optimized electrolyte for Na-ion batteries. *Energy Environ. Sci.* **5**, 8572–8583 (2012).
24. Ponrouch, A. *et al.* Towards high energy density sodium ion batteries through electrolyte optimization. *Energy Environ. Sci.* **6**, 2361–2369 (2013).
25. Song, J., Xiao, B., Lin, Y., Xu, K. & Li, X. Interphases in Sodium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **8**, 1–24 (2018).
26. Darwiche, A. *et al.* Better cycling performances of bulk sb in na-ion batteries compared to li-ion systems: An unexpected electrochemical mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 20805–20811 (2012).

11. Literaturverzeichnis

27. Ghadge, A. N. & Ghangrekar, M. M. Development of low cost ceramic separator using mineral cation exchanger to enhance performance of microbial fuel cells. *Electrochim. Acta* **166**, 320–328 (2015).
28. Zhang, L., Li, X., Yang, M. & Chen, W. High-safety separators for lithium-ion batteries and sodium-ion batteries: advances and perspective. *Energy Storage Mater.* **41**, 522–545 (2021).
29. Zhang, N. *et al.* High capacity hard carbon derived from lotus stem as anode for sodium ion batteries. *J. Power Sources* **378**, 331–337 (2018).
30. Palacín, M. R. Recent advances in rechargeable battery materials: A chemist's perspective. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 2565–2575 (2009).
31. Delmas, C., Fouassier, C. & Hagemuller, P. Structural classification and properties of the layered oxides. *Physica* **99B**, 81–85 (1980).
32. Talaie, E., Duffort, V., Smith, H. L., Fultz, B. & Nazar, L. F. Structure of the high voltage phase of layered P2-Na_{2/3}-z[Mn_{1/2}Fe_{1/2}]O₂ and the positive effect of Ni substitution on its stability. *Energy Environ. Sci.* **8**, 2512–2523 (2015).
33. Hasa, I., Passerini, S. & Hassoun, J. Toward high energy density cathode materials for sodium-ion batteries: investigating the beneficial effect of aluminum doping on the P2-type structure. *J. Mater. Chem. A* **5**, 4467–4477 (2017).
34. Hasa, I., Passerini, S. & Hassoun, J. A rechargeable sodium-ion battery using a nanostructured Sb-C anode and P2-type layered Na_{0.6}Ni_{0.22}Fe_{0.11}Mn_{0.66}O₂ cathode. *RSC Adv.* **5**, 48928–48934 (2015).
35. Kim, D. *et al.* Layered Na[Ni_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}]O₂ cathodes for Na-ion battery application. *Electrochem. commun.* **18**, 66–69 (2012).
36. Jiang, X., Hu, F. & Zhang, J. Sodium-deficient O₃-Na_{0.9}Mn_{0.4}Fe_{0.5}Ti_{0.1}O₂ as a cathode material for sodium-ion batteries. *RSC Adv.* **6**, 103238–103241 (2016).
37. Wang, L. *et al.* Rhombohedral Prussian white as cathode for rechargeable sodium-ion batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 2548–2554 (2015).
38. Yi, H. *et al.* Structure and Properties of Prussian Blue Analogues in Energy Storage and Conversion Applications. *Adv. Funct. Mater.* **31**, (2021).
39. Wang, H. *et al.* Recent Advances In Prussian Blue Analogues Materials For Sodium-Ion. *Prog. Chem.* **29**, 683–694 (2017).

11. Literaturverzeichnis

40. Li, W. *et al.* Boosting High-Rate Sodium Storage Performance of N-Doped Carbon-Encapsulated Na₃V₂(PO₄)₃ Nanoparticles Anchoring on Carbon Cloth. *Small* **15**, (2019).
41. Neff, V. D. Electrochemical Oxidation and Reduction of Thin Films of Prussian Blue. *J. Electrochem. Soc.* **125**, 886–887 (1978).
42. McCargar, J. W. & Neff, V. D. Thermodynamics of mixed-valence intercalation reactions: The electrochemical reduction of Prussian blue. *J. Phys. Chem.* **92**, 3598–3604 (1988).
43. Li, W. *et al.* Stress Distortion Restraint to Boost the Sodium Ion Storage Performance of a Novel Binary Hexacyanoferrate. *Adv. Energy Mater.* **10**, (2020).
44. Xie, M. *et al.* Sodium titanium hexacyanoferrate as an environmentally friendly and low-cost cathode material for sodium-ion batteries. *J. Power Sources* **302**, 7–12 (2016).
45. Jin, T. *et al.* Polyanion-type cathode materials for sodium-ion batteries. *Chem. Soc. Rev.* **49**, 2342–2377 (2020).
46. Ni, Q., Bai, Y., Wu, F. & Wu, C. Polyanion-type electrode materials for sodium-ion batteries. *Adv. Sci.* **4**, (2017).
47. Gong, Z. & Yang, Y. Recent advances in the research of polyanion-type cathode materials for Li-ion batteries. *Energy Environ. Sci.* **4**, 3223–3242 (2011).
48. Barpanda, P., Lander, L., Nishimura, S. I. & Yamada, A. Polyanionic Insertion Materials for Sodium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **8**, 1–26 (2018).
49. Avdeev, M. *et al.* Magnetic structures of NaFePO₄ maricite and triphylite polymorphs for sodium-ion batteries. *Inorg. Chem.* **52**, 8685–8693 (2013).
50. Kim, J. *et al.* Unexpected discovery of low-cost maricite NaFePO₄ as a high-performance electrode for Na-ion batteries. *Energy Environ. Sci.* **8**, 540–545 (2015).
51. Boyadzhieva, T. *et al.* Competitive lithium and sodium intercalation into sodium manganese phospho-olivine NaMnPO₄ covered with carbon black. *RSC Adv.* **5**, 87694–87705 (2015).
52. Gutierrez, A., Kim, S., Fister, T. T. & Johnson, C. S. Microwave-Assisted Synthesis of NaCoPO₄ Red-Phase and Initial Characterization as High Voltage Cathode for Sodium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 4391–4396 (2017).
53. Kabbour, H., Coillot, D., Colmont, M., Masquelier, C. & Mentré, O. α -Na₃M₂(PO₄)₃ (M = Ti, Fe): Absolute cationic ordering in NASICON-type phases. *J. Am. Chem. Soc.* **133**,

11. Literaturverzeichnis

- 11900–11903 (2011).
54. Liu, Y. *et al.* Advanced characterizations and measurements for sodium-ion batteries with NASICON-type cathode materials. *eScience* **2**, 10–31 (2022).
 55. Chen, S. *et al.* Challenges and Perspectives for NASICON-Type Electrode Materials for Advanced Sodium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **29**, 1–21 (2017).
 56. Jian, Z., Hu, Y. S., Ji, X. & Chen, W. NASICON-Structured Materials for Energy Storage. *Adv. Mater.* **29**, 1–16 (2017).
 57. Rajagopalan, R. *et al.* Understanding crystal structures, ion diffusion mechanisms and sodium storage behaviors of NASICON materials. *Energy Storage Mater.* **34**, 171–193 (2021).
 58. Bachman, J. C. *et al.* Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction. *Chem. Rev.* **116**, 140–162 (2016).
 59. Xiao, W., Wang, J., Fan, L., Zhang, J. & Li, X. Recent advances in $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ solid-state electrolyte for safe lithium batteries. *Energy Storage Mater.* **19**, 379–400 (2019).
 60. Adachi, G. Y., Imanaka, N. & Aono, H. Fast Li^{\oplus} conducting ceramic electrolytes. *Adv. Mater.* **8**, 127–135 (1996).
 61. Ran, L. *et al.* Sc, Ge co-doping NASICON boosts solid-state sodium ion batteries' performance. *Energy Storage Mater.* **40**, 282–291 (2021).
 62. Wang, J. *et al.* A High-Energy NASICON-Type Cathode Material for Na-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **10**, 1–10 (2020).
 63. Chen, M. *et al.* High-Abundance and Low-Cost Metal-Based Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries: Problems, Progress, and Key Technologies. *Adv. Energy Mater.* **9**, 1–41 (2019).
 64. Salehi, A. H. *et al.* Facile synthesis of hierarchical porous $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composites with high-performance Na storage properties. *J. Power Sources* **481**, 228828 (2021).
 65. Rosle, M. F., Najmi, N. H., Ishak, M. I., Saman, M. M. & Hashim, A. H. Calcination effect on particle morphologies and electrochemical performances of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composites as cathode for sodium-ion batteries. *Mater. Today Proc.* **16**, 1856–1863 (2019).
 66. Li, S. *et al.* The electrochemical exploration of double carbon-wrapped $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$:

11. Literaturverzeichnis

- Towards long-time cycling and superior rate sodium-ion battery cathode. *J. Power Sources* **366**, 249–258 (2017).
67. Zheng, Q., Yi, H., Li, X. & Zhang, H. Progress and prospect for NASICON-type $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ for electrochemical energy storage. *J. Energy Chem.* **27**, 1597–1617 (2018).
68. Kang, J. *et al.* High rate performance of a $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode prepared by pyro-synthesis for sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem.* **22**, 20857–20860 (2012).
69. Shen, W., Wang, C., Xu, Q., Liu, H. & Wang, Y. Nitrogen-doping-induced defects of a carbon coating layer facilitate Na-storage in electrode materials. *Adv. Energy Mater.* **5**, (2015).
70. Tao, S. *et al.* Fabrication of graphene-encapsulated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as high-performance cathode materials for sodium-ion batteries. *RSC Adv.* **6**, 43591–43597 (2016).
71. Jian, Z. *et al.* Superior electrochemical performance and storage mechanism of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode for room-temperature sodium-ion batteries. *Adv. Energy Mater.* **3**, 156–160 (2013).
72. Zhu, Y. *et al.* Electrospun Sb/C fibers for a stable and fast sodium-ion battery anode. *ACS Nano* **7**, 6378–6386 (2013).
73. Duan, W. *et al.* $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ core-shell nanocomposites for rechargeable sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **2**, 8668–8675 (2014).
74. Hua, W. *et al.* Unravelling the growth mechanism of hierarchically structured $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ and their application as precursors for high-power cathode materials. *Electrochim. Acta* **232**, 123–131 (2017).
75. Wagner, A. C. *et al.* Hierarchical Structuring of NMC111-Cathode Materials in Lithium-Ion Batteries: An In-Depth Study on the Influence of Primary and Secondary Particle Sizes on Electrochemical Performance. *ACS Appl. Energy Mater.* **3**, 12565–12574 (2020).
76. Saravanan, K., Mason, C. W., Rudola, A., Wong, K. H. & Balaya, P. The first report on excellent cycling stability and superior rate capability of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ for sodium ion batteries. *Adv. Energy Mater.* **3**, 444–450 (2013).
77. Mani Kanta, P. L. *et al.* Unusual Case of Higher Cyclic Stability at a Wider Voltage Window in Sodium Vanadium Phosphate. *ACS Appl. Energy Mater.* **4**, 12581–12592 (2021).

11. Literaturverzeichnis

78. Baumann, M. *et al.* Prospective Sustainability Screening of Sodium-Ion Battery Cathode Materials. doi:10.1002/aenm.202202636.
79. Lyle, E., Vaeli, R., Cormier, M. & Metzger, M. Melt Synthesis of Lithium Manganese Iron Phosphate : Part II . Particle Size , Electrochemical Performance , and Solid-State Lithium Diffusion Melt Synthesis of Lithium Manganese Iron Phosphate : Part II . Lithium Diffusion. *J. Electrochem. Soc.* **169**, 060527 (2022).
80. Chen, F. *et al.* A NASICON-Type Positive Electrode for Na Batteries with High Energy Density: Na₄MnV(PO₄)₃. *Small Methods* **3**, 1–9 (2019).
81. Zhang, W. *et al.* Engineering 3D Well-Interconnected Na₄MnV(PO₄)₃ Facilitates Ultrafast and Ultrastable Sodium Storage. (2019) doi:10.1021/acsami.9b12214.
82. Ma, X. *et al.* Tuning crystal structure and redox potential of NASICON-type cathodes for sodium-ion batteries. **13**, 3330–3337 (2020).
83. Nisar, U. *et al.* Sodium intercalation/de-intercalation mechanism in Na₄MnV(PO₄)₃ cathode materials. *Electrochim. Acta* **292**, 98–106 (2018).
84. Gao, X. *et al.* Phase transformation, charge transfer, and ionic diffusion of Na₄MnV(PO₄)₃ in sodium-ion batteries: a combined first-principles and experimental study. *J. Mater. Chem. A* **8**, 17477–17486 (2020).
85. Li, H. *et al.* Rational Architecture Design Enables Superior Na Storage in Greener NASICON-Na₄MnV(PO₄)₃ Cathode. *Adv. Energy Mater.* **8**, (2018).
86. Zhou, W. *et al.* Na_xMV(PO₄)₃ (M = Mn, Fe, Ni) Structure and Properties for Sodium Extraction. *Nano Lett.* **16**, 7836–7841 (2016).
87. Hou, J. *et al.* Unlocking fast and reversible sodium intercalation in NASICON Na₄MnV(PO₄)₃ by fluorine substitution. *Energy Storage Mater.* **42**, 307–316 (2021).
88. Ramesh Kumar, P. *et al.* Na₄MnV(PO₄)₃-rGO as Advanced cathode for aqueous and non-aqueous sodium ion batteries. *J. Power Sources* **429**, 149–155 (2019).
89. Kim, H. *et al.* Anomalous Jahn-Teller behavior in a manganese-based mixed-phosphate cathode for sodium ion batteries. *Energy Environ. Sci.* **8**, 3325–3335 (2015).
90. Köbler, G. *Etymologisches Rechtswörterbuch.* (1995).
91. Hartmann, M., Schwieger, W. & Hartmann, M. Chem Soc Rev Hierarchically-structured porous materials : *Chem. Soc. Rev.* **45**, 3311–3312 (2016).
92. Gibson, L. J. The hierarchical structure and mechanics of plant materials. *J. R. Soc.*

11. Literaturverzeichnis

- Interface* **9**, 2749–2766 (2012).
93. Kimchi, R. The perception of hierarchical structure. *Oxford Handb. Percept. Organ.* 129–149 (2015).
 94. Yang, Q. *et al.* Hierarchical TiO₂ photonic crystal spheres prepared by spray drying for highly efficient photocatalysis. *J. Mater. Chem. A* **1**, 541–547 (2013).
 95. Jiang, L. E. I. & Murakami, T. Hierarchically Macro- / Mesoporous Ti - Si Oxides Photonic Crystal with Highly Efficient Photocatalytic Capability. **43**, 9425–9431 (2009).
 96. Li, L. *et al.* Structural and Electrochemical Study of Hierarchical LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 21939–21947 (2015).
 97. Cychosz, K. A., Guillet-Nicolas, R., García-Martínez, J. & Thommes, M. Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 389–414 (2017).
 98. Kim, H. *et al.* Anomalous Jahn – Teller behavior in a for sodium ion batteries. *Energy Environ. Sci.* **8**, 3325–3335 (2015).
 99. Lin, B., Wen, Z., Gu, Z. & Huang, S. Morphology and electrochemical performance of Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂ cathode material by a slurry spray drying method. *J. Power Sources* **175**, 564–569 (2008).
 100. Julien, C., Mauger, A., Zaghbi, K. & Groult, H. Optimization of layered cathode materials for lithium-ion batteries. *Materials (Basel)*. **9**, (2016).
 101. Uddin, M. J., Alaboina, P. K. & Cho, S. J. Nanostructured cathode materials synthesis for lithium-ion batteries. *Mater. Today Energy* **5**, 138–157 (2017).
 102. Chen, D., Kramer, D. & Mönig, R. Chemomechanical fatigue of LiMn_{1.95}Al_{0.05}O₄ electrodes for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta* **259**, 939–948 (2018).
 103. Jo, M., Hong, Y.-S., Choo, J. & Cho, J. Effect of LiCoO₂ Cathode Nanoparticle Size on High Rate Performance for Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **156**, A430 (2009).
 104. Wang, Y., He, P. & Zhou, H. Olivine LiFePO₄: Development and future. *Energy Environ. Sci.* **4**, 805–817 (2011).
 105. Neumann, M. *et al.* Characterization of hierarchically structured electrodes with different thicknesses by means of experiments and image analysis. *Mater. Charact.* **155**, 109778 (2019).

11. Literaturverzeichnis

106. Jacobsen, C. J. H., Madsen, C., Houzvicka, J., Schmidt, I. & Carlsson, A. Mesoporous zeolite single crystals [2]. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 7116–7117 (2000).
107. Salehi, A. H. *et al.* Facile synthesis of hierarchical porous Na₃V₂(PO₄)₃/C composites with high-performance Na storage properties. *J. Power Sources* **481**, 228828 (2021).
108. Zheng, W. *et al.* Porous spherical Na₃V₂(PO₄)₃/C composites synthesized via a spray drying -assisted process with high-rate performance as cathode materials for sodium-ion batteries. *Solid State Ionics* **308**, 161–166 (2017).
109. Liu, W., Chen, X. D. & Selomulya, C. On the spray drying of uniform functional microparticles. *Particuology* **22**, 1–12 (2015).
110. Patel, K. C. & Chen, X. D. Production of spherical and uniform-sized particles using laboratory ink-jet spray dryer. *Asia-Pacific J. Chem. Eng.* **2**, 415–430 (2007).
111. Parikh, D. M. *Handbook of pharmaceutical granulation technology. Handbook of Pharmaceutical Granulation Technology* vol. 198 (2016).
112. Jacobs, M. *et al.* Synthesis and upscaling of perovskite Mn-based oxygen carrier by industrial spray drying route. *Int. J. Greenh. Gas Control* **70**, 68–75 (2018).
113. Thybo, P., Hovgaard, L., Lindeløv, J. S., Brask, A. & Andersen, S. K. Scaling up the spray drying process from pilot to production scale using an atomized droplet size criterion. *Pharm. Res.* **25**, 1610–1620 (2008).
114. Nandiyanto, A. B. D. & Okuyama, K. Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges. *Adv. Powder Technol.* **22**, 1–19 (2011).
115. Abdullah, M., Iskandar, F., Shibamoto, S., Ogi, T. & Okuyama, K. Preparation of oxide particles with ordered macropores by colloidal templating and spray pyrolysis. *Acta Mater.* **52**, 5151–5156 (2004).
116. Vehring, R. Pharmaceutical particle engineering via spray drying. *Pharm. Res.* **25**, 999–1022 (2008).
117. Nandiyanto, A. B. D., Hagura, N., Iskandar, F. & Okuyama, K. Design of a highly ordered and uniform porous structure with multisized pores in film and particle forms using a template-driven self-assembly technique. *Acta Mater.* **58**, 282–289 (2010).
118. Widiyastuti, W., Wang, W. N., Lenggono, I. W., Iskandar, F. & Okuyama, K. Simulation and experimental study of spray pyrolysis of polydispersed droplets. *J. Mater. Res.* **22**, 1888–1898 (2007).

11. Literaturverzeichnis

119. Nandiyanto, A. B. D., Iskandar, F. & Okuyama, K. Macroporous anatase titania particle: Aerosol self-assembly fabrication with photocatalytic performance. *Chem. Eng. J.* **152**, 293–296 (2009).
120. Park, S. *et al.* Crystal Structure of Na₂V₂(PO₄)₃, an Intriguing Phase Spotted in the Na₃V₂(PO₄)₃-Na₁V₂(PO₄)₃ System. *Chem. Mater.* **34**, 451–462 (2022).
121. Pfeifer, K. *et al.* Can Metallic Sodium Electrodes Affect the Electrochemistry of Sodium-Ion Batteries? Reactivity Issues and Perspectives. *ChemSusChem* **12**, 3312–3319 (2019).
122. Akçay, T. *et al.* Na₃V₂(PO₄)₃-A Highly Promising Anode and Cathode Material for Sodium-Ion Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **4**, 12688–12695 (2021).
123. Li, J. *et al.* Designed One-Pot Strategy for Dual-Carbon-Protected Na₃V₂(PO₄)₃ Hybrid Structure as High-Rate and Ultrastable Cathode for Sodium-Ion Batteries. *Chem. - A Eur. J.* **25**, 13094–13098 (2019).
124. Honma, T. *et al.* Crystallization behavior of sodium iron phosphate glass Na₂ - XFe₁ + 0.5xP₂O₇ for sodium ion batteries. *J. Non. Cryst. Solids* **404**, 26–31 (2014).
125. Schmidt, A. *et al.* Understanding Deviations between Spatially Resolved and Homogenized Cathode Models of Lithium-Ion Batteries. *Energy Technol.* **9**, (2021).
126. Lee, B., Paek, E., Mitlin, D. & Lee, S. W. Sodium Metal Anodes: Emerging Solutions to Dendrite Growth. *Chem. Rev.* (2019) doi:10.1021/acs.chemrev.8b00642.
127. Olaleye, B., Wu, C. Y. & Liu, L. X. Impact breakage of single pharmaceutical tablets in an air gun. *Int. J. Pharm.* **597**, 120273 (2021).
128. Nowotny, H. & Kieffer, R. *Metallforschung.* (1947).
129. Ko, J. S. *et al.* NASICON Na₃V₂(PO₄)₃ Enables Quasi-Two-Stage Na⁺ and Zn²⁺ Intercalation for Multivalent Zinc Batteries. *Chem. Mater.* **32**, 3028–3035 (2020).
130. Zhao, Z., Liu, Y., Cao, H., Gao, S. & Tu, M. Synthesis of vanadium carbide nanopowders by thermal processing and their characterization. *Powder Technol.* **181**, 31–35 (2008).
131. Lipatnikov, V. N., Gusev, A. I., Etmayer, P. & Lengauer, W. Phase transformations in non-stoichiometric vanadium carbide. *J. Phys. Condens. Matter* **11**, 163–184 (1999).
132. Kapoor, R. & Oyama, S. T. Synthesis of vanadium carbide by temperature programmed reaction. *Journal of Solid State Chemistry* vol. 120 320–326 (1995).
133. Pevida, C. *et al.* Surface modification of activated carbons for CO₂ capture. *Appl. Surf.*

11. Literaturverzeichnis

- Sci.* **254**, 7165–7172 (2008).
134. Lipatnikov, V. N. & Etmayer, P. Effect of ordering on structure and properties of vanadium carbide. *Met. Powder Rep.* **53**, 39–40 (1998).
 135. Zhang, L., Zhang, W. Bin, Zhang, Q., Bao, X. & Ma, X. J. Electrochemical capacitance of intermetallic vanadium carbide. *Intermetallics* **127**, 106976 (2020).
 136. Gopalakrishnan, J. & Kasthuri Rangan, K. V₂(P₀₄)₃: A Novel NASICON-Type Vanadium Phosphate Synthesized by Oxidative Deintercalation of Sodium from Na₃V₂(P₀₄)₃. *Chem. Mater.* **4**, 745–747 (1992).
 137. Chen, G., Huang, Q., Wu, T. & Lu, L. Polyanion Sodium Vanadium Phosphate for Next Generation of Sodium-Ion Batteries—A Review. *Adv. Funct. Mater.* **30**, (2020).
 138. Jenkins, T., Alarco, J. A., Cowie, B. & Mackinnon, I. D. R. Validating the Electronic Structure of Vanadium Phosphate Cathode Materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 45505–45520 (2021).
 139. Wei, W. *et al.* Accessing the Electrochemical Activity of Single Nanoparticles by Eliminating the Heterogeneous Electrical Contacts. *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 14307–14313 (2020).
 140. Tian, L., Yan, X. & Chen, X. Electrochemical Activity of Iron Phosphide Nanoparticles in Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Catal.* **6**, 5441–5448 (2016).
 141. Leibold, R. & Huber, F. Thermische Zersetzung von Blei(II)-Acetat. *J. Therm. Anal.* **18**, 493–500 (1980).

12. Appendix

Tabelle 10: Übersicht über die Einwaagen der jeweiligen Edukte für die Synthese der NVP-Präkusoren: NVP-ohneC-Pre, NVP-wenigC-Pre und NVP-C-Pre.

| Edukt | NVP-ohneC-Pre | NVP-wenigC-Pre | NVP-C-Pre |
|--|---------------|----------------|-----------|
| NH ₄ VO ₃ | 28.84 g | 28.84 g | 28.84 g |
| NH ₄ H ₂ PO ₄ | 42.45 g | 42.45 g | 42.45 g |
| Na ₂ CO ₃ | 19.70 g | 19.70 g | 19.70 g |
| PAA | - | 3.5 g | 13.39 g |
| Lactose | - | 1.28 g | 4.89 g |

Tabelle 11: Übersicht über die Kalzinierungsbedingungen der NVP-Materialien. Gezeigt sind die jeweilige Kalzinierungstemperatur sowie die Kalzinierungsatmosphäre.

| Material | Kalzinierungstemperatur [°C] | Kalzinierungsatmosphäre |
|-----------------------------------|------------------------------|-------------------------|
| NVP-wenigC-700-Ar | 700 | Ar |
| NVP-wenigC-750-Ar | 750 | Ar |
| NVP-wenigC-800-Ar | 800 | Ar |
| NVP-C-750-Ar | 750 | Ar |
| NVP-C-800-Ar | 800 | Ar |
| NVP-C-850-Ar | 850 | Ar |
| NVP-C-900-Ar | 900 | Ar |
| NVP-C-950-Ar | 950 | Ar |
| NVP-C-850-Ar/H ₂ | 850 | Ar/H ₂ |
| NVP-C-850-Ar/H ₂ -fein | 850 | Ar/H ₂ |
| NVP-C-850-Ar-fein | 850 | Ar |

Tabelle 12: Übersicht über die Einwaagen der Synthesen der Präkusoren der Hochskalierungschargen HS1-HS7.

| Edukt | HS1-Pre | HS2-Pre | HS3-Pre | HS4-Pre | HS5/HS6-Pre | HS7-Pre |
|--|----------|---------|---------|---------|-------------|----------|
| NH ₄ VO ₃ | 115.36 g | 115.4 g | 115.4 g | 28.84 g | 57.68 g | 173.04 g |
| NH ₄ H ₂ PO ₄ | 169.8 g | 169.8 g | 169.8 g | 42.45 g | 84.90 g | 254.7 g |
| Na ₂ CO ₃ | 66.76 g | 78.78 g | 78.78 g | 19.69 g | 39.39 g | 118.18 g |
| PAA | 53.56 g | 53.4 g | 53.4 g | - | - | - |
| Lactose | 19.56 g | - | - | 13.39 g | 40.17 g | 120.51 g |

Tabelle 13: Ergebnisse der ICP-OES, TGHE und CS-Analysatormessung des NVP-C-850-Ar.

| Element | Massenanteil (gemessen [ICP-OES/CS/TGHE]) [%] |
|---------|---|
| Na | 14.13 |
| V | 21.87 |
| P | 17.86 |
| O | 33.3 |
| C | 6.6 |

12. Appendix

Tabelle 14: Ergebnisse der ICP-OES, TGHE und CD-Analysatormessung des NMVP-750-Ar-vorkalz.

| Element | Massenanteil (gemessen [ICP-OES/CS]) [%] |
|---------|--|
| Na | 15.6 |
| Mn | 8.7 |
| V | 8.9 |
| P | 15.7 |
| O | 34.7 |
| C | 11.9 |

Tabelle 15: Übersicht über die Elektrodeneigenschaften der verschiedenen prozessierten Elektroden.

| Material | Elektrodendicke [μm] | Flächenbeladung [$\frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$] | Porosität [%] |
|------------------------------|-----------------------------------|---|---------------|
| NVP-wenigC-700-Ar | 50.5 | 3.0 | 68.3 |
| NVP-wenigC-750-Ar | 47 | 2.7 | 71.3 |
| NVP-wenigC-800-Ar | 48.5 | 2.8 | 69.4 |
| NVP-C-750-Ar | 51.5 | 2.3 | 76.7 |
| NVP-C-800-Ar | 56.5 | 3.4 | 67.7 |
| NVP-C-850-Ar | 42.5 | 1.8 | |
| NVP-C-900-Ar | 51.5 | 2.6 | 74.1 |
| NVP-C-950-Ar | 89 | 6.1 | 66.5 |
| NVP-C-850-Ar/H ₂ | 70.5 | 4.0 | |
| HS5 | 45 | 3.6 | 57.3 |
| HS6 | 47 | 3.05 | 65.5 |
| HS7-800-5h-Ar | 48 | 3.3 | 63.1 |
| HS7-850-5h-Ar | 38 | 2.3 | 67.7 |
| HS7-800-5h-Ar/H ₂ | 45 | 3.3 | 60.0 |
| HS7-800-5h-Ar/H ₂ | 42.5 | 2.8 | 61.9 |
| NMVP-700-Ar-vorkalz | 63 | 2.9 | 74.4 |
| NMVP-750-Ar-vorkalz | 61 | 3.0 | 72.8 |
| NMVP-800-Ar-vorkalz | 68.5 | 3.3 | 73.9 |
| NMVP-750-Ar | 48 | 3.1 | 62.0 |
| NMVP-750-Ar/H ₂ | 50 | 3.4 | 67.9 |

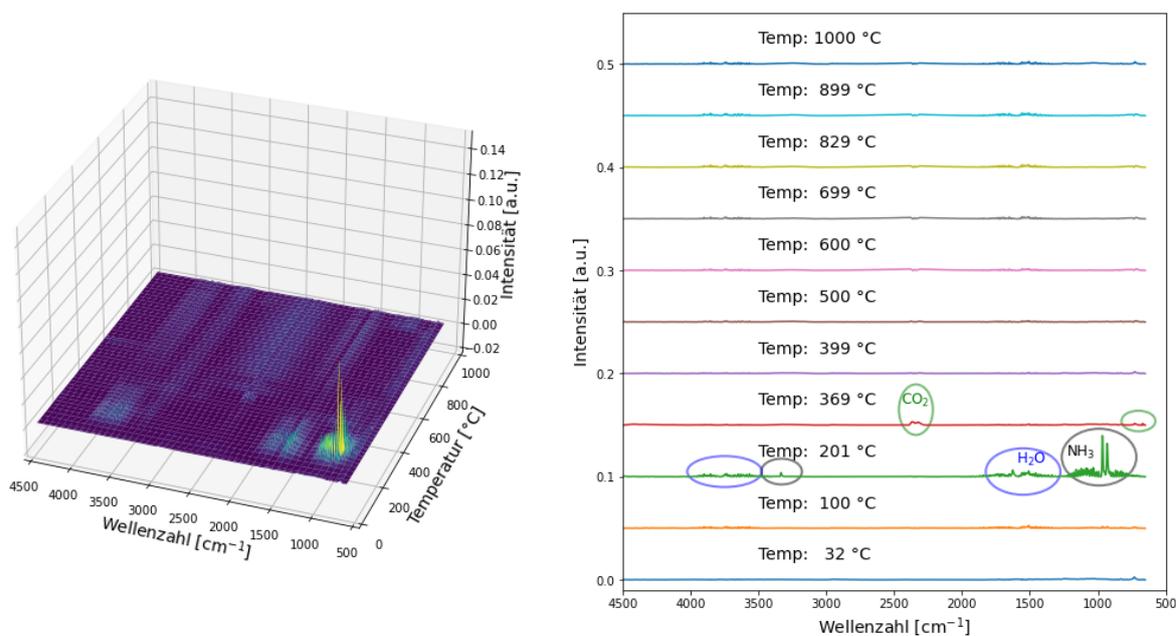


Abbildung 64: TG-IR-Messung des NVP-ohneC-Pre. Links: 3D-Darstellung der TG-IR-Messung des NVP-ohneC-Pre; Rechts: IR-Spektrum der während der TG bei unterschiedlichen Temperaturen abgegebenen Gase inklusive der darüber bestimmten Gase.

12. Appendix

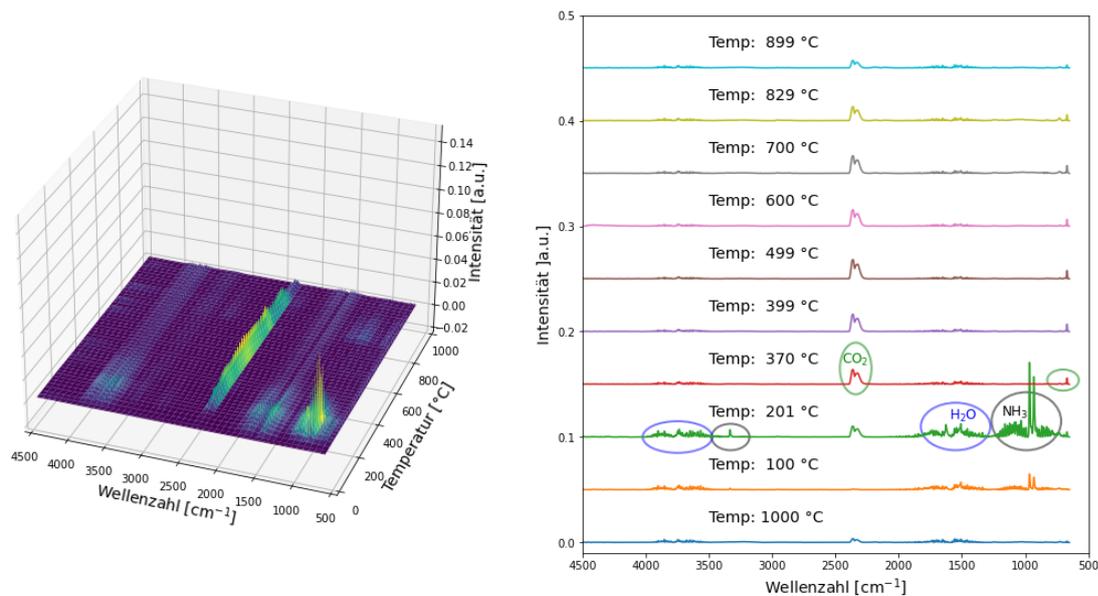


Abbildung 65: TG-IR-Messung des NVP-wenigC-Pre. Links: 3D-Darstellung der TG-IR-Messung des NVP-wenigC-Pre; Rechts: IR-Spektrum der während der TG bei unterschiedlichen Temperaturen abgegebenen Gase inklusive der darüber bestimmten Gase.

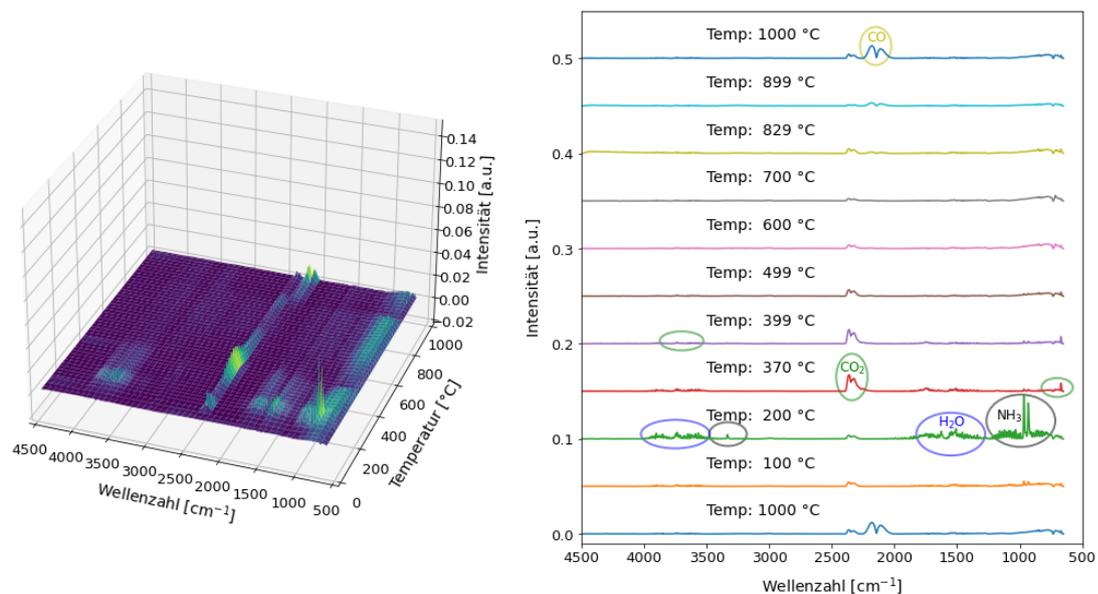


Abbildung 66: TG-IR-Messung des NVP-C-Pre. Links: 3D-Darstellung der TG-IR-Messung des NVP-C-Pre; Rechts: IR-Spektrum der während der TG bei unterschiedlichen Temperaturen abgegebenen Gase inklusive der darüber bestimmten Gase.

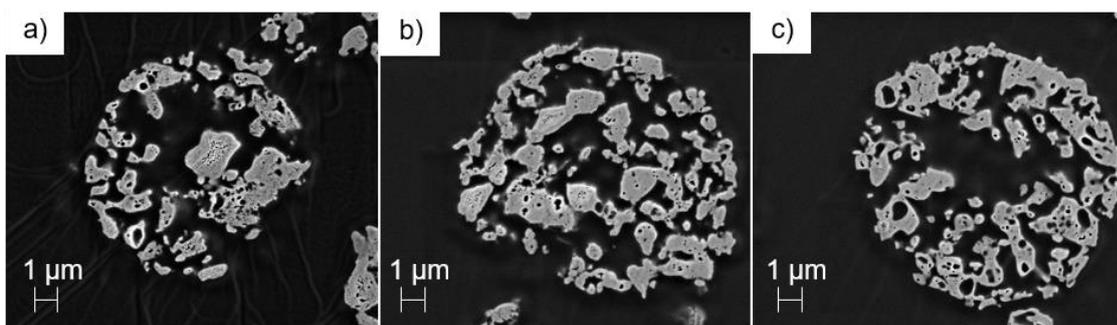


Abbildung 67: REM-Aufnahmen der Querschliffe von a) NVP-wenigC-700-Ar, b) NVP-wenigC-750-Ar und c) NVP-wenigC-800-Ar.

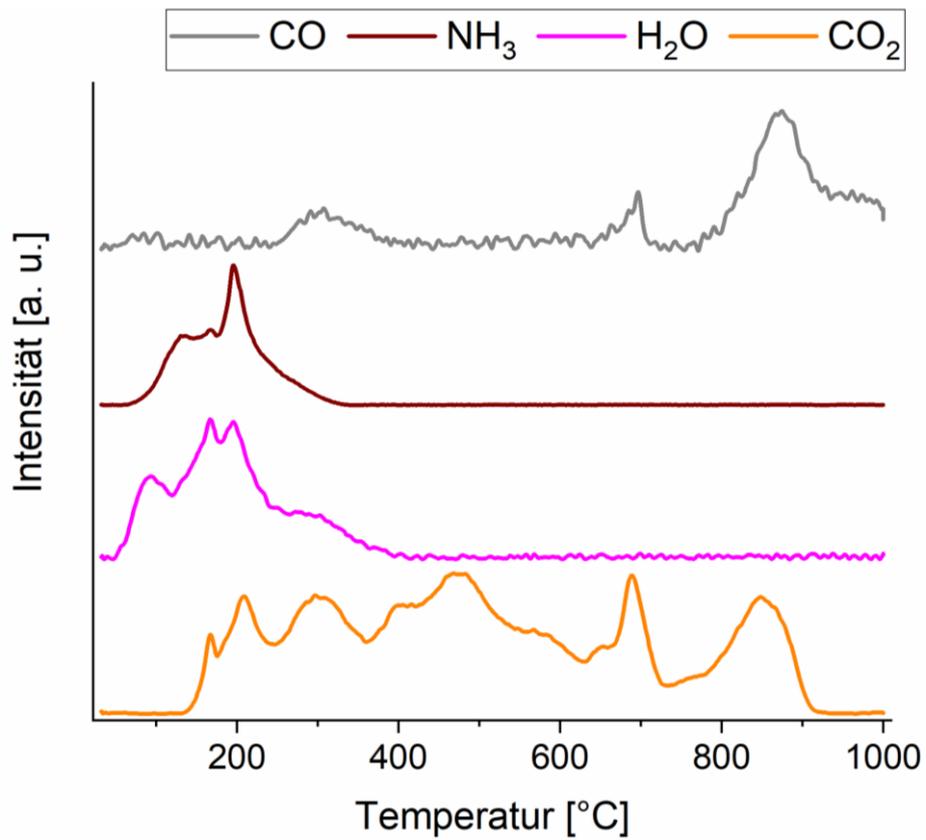


Abbildung 68: Die FT-IR-Spuren der TGA-DSC-Messung des NVP-wenigC-Pre.

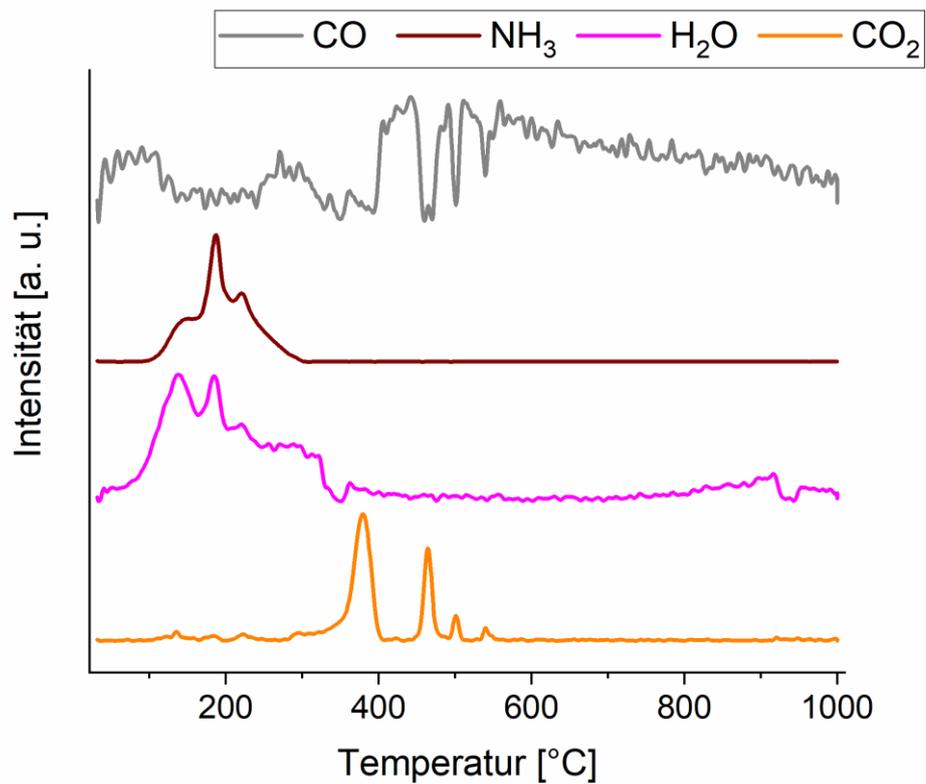


Abbildung 69: Die FT-IR-Spuren der TGA-DSC-Messung des NVP-ohneC-Pre.

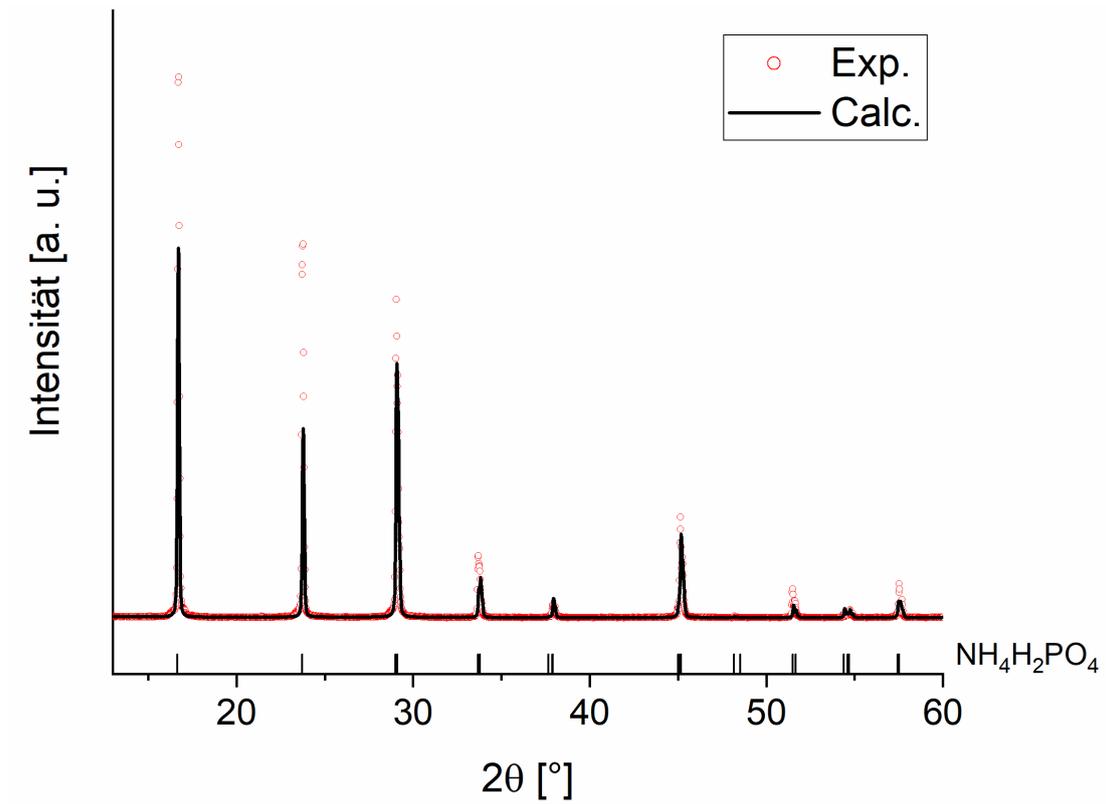


Abbildung 70: Röntgendiffraktogramm sowie zugehörige Rietveldanalyse des eingesetzten Ammoniumdihydrogenphosphats.

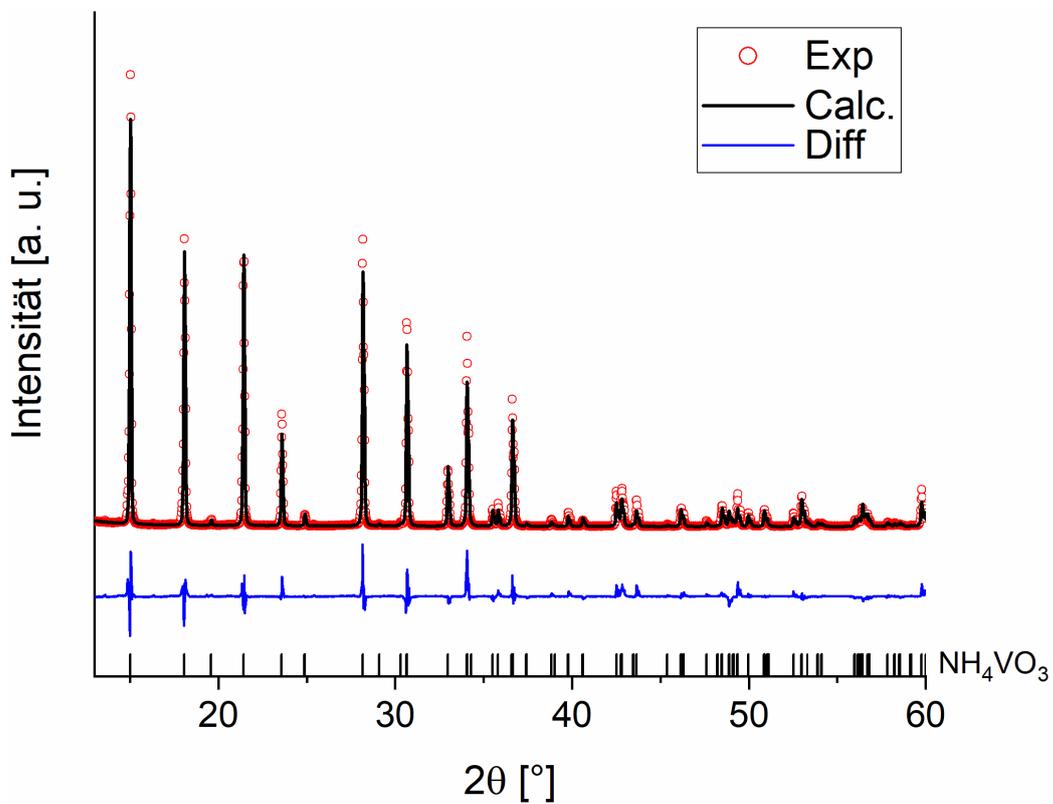


Abbildung 71: Röntgendiffraktogramm sowie zugehörige Rietveldanalyse des eingesetzten Ammonium-meta-vanadat.

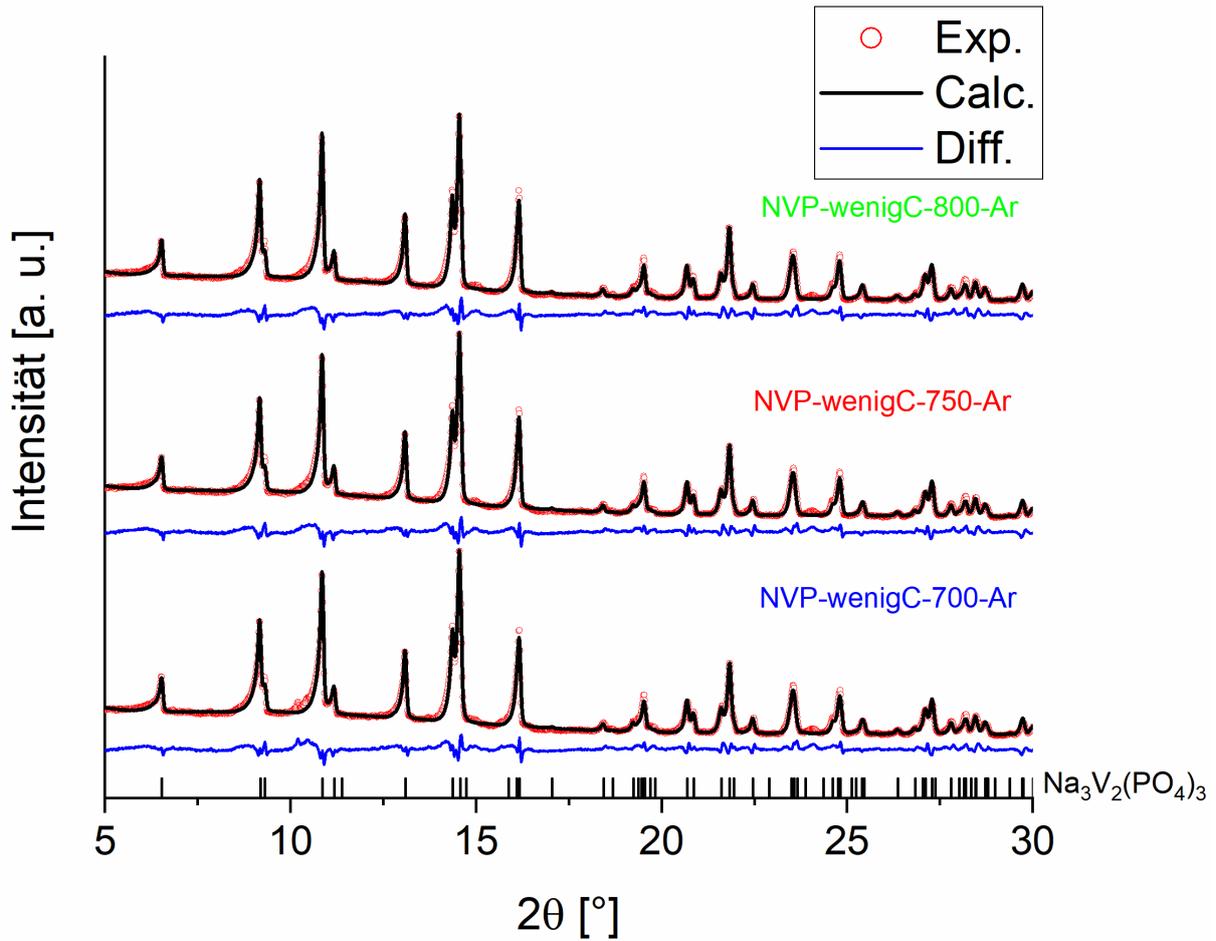


Abbildung 72: Röntgendiffraktogramme der Materialien NVP-wenigC-700-Ar, NVP-wenigC-750-Ar und NVP-wenigC-800-Ar inklusive der durchgeführten Rietveldanalysen.

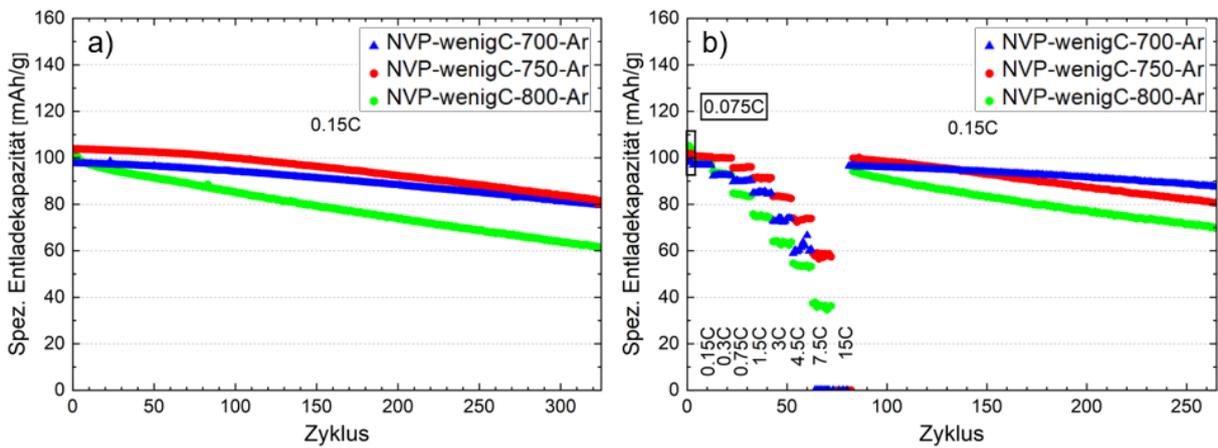


Abbildung 73: Elektrochemische Performanz der Materialien NVP-wenigC-700-Ar, NVP-wenigC-750-Ar und NVP-wenigC-800-Ar. a) Stabilitätstest bei einer Stromrate von 0.15 C b) C-Ratentest bei unterschiedlichen Strömen zwischen 0.075 C bis 15 C.

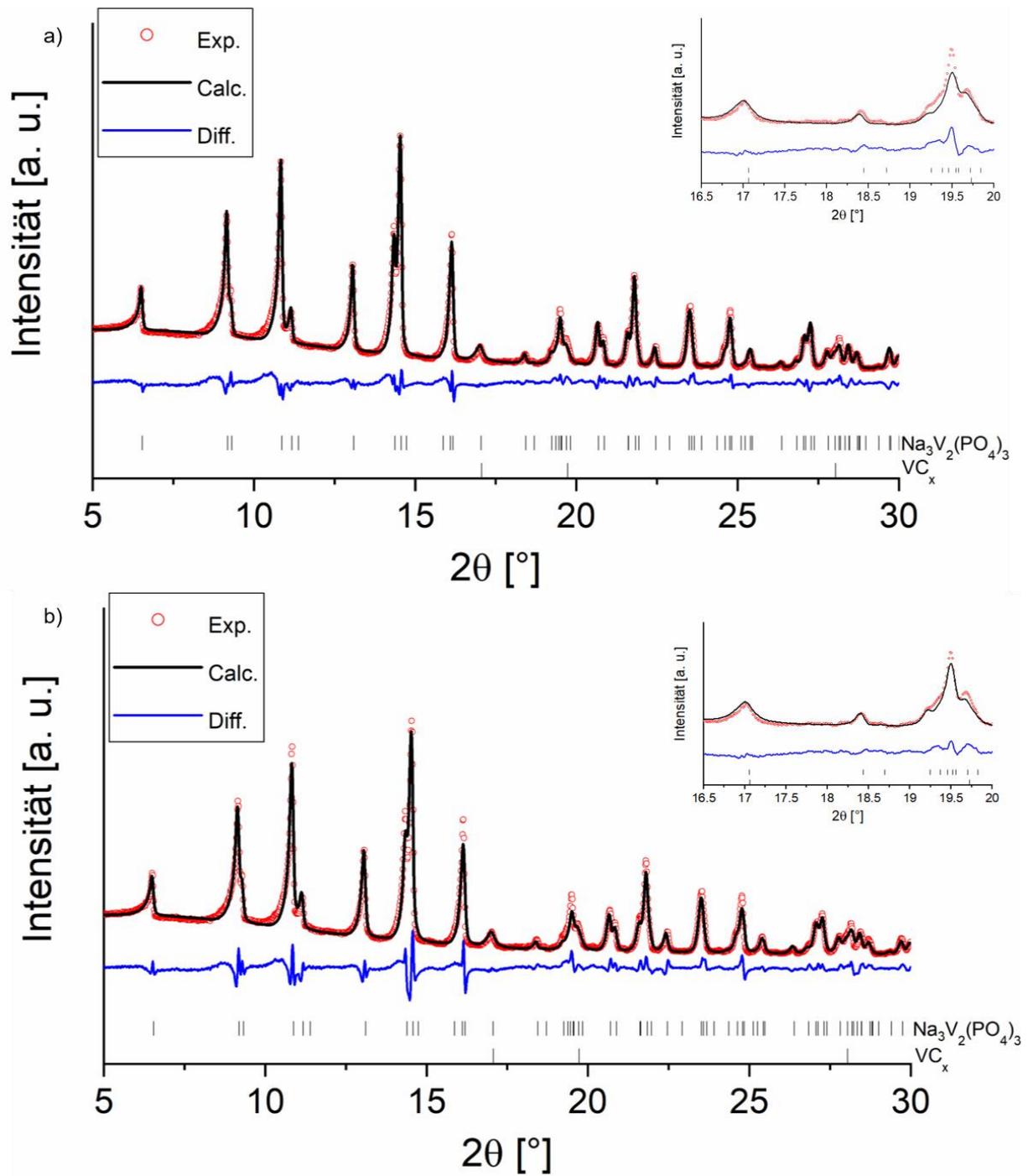


Abbildung 74: Rietveldanalysen des NVP-C-850-Ar unter der Annahme von einer vorliegenden NVP-Phase sowie einer VC_x-Nebenphase. Oben: a) Na₂-Position auf der 18e-Lage, b) Na(2)-Position auf der 36f-Lage.

12. Appendix

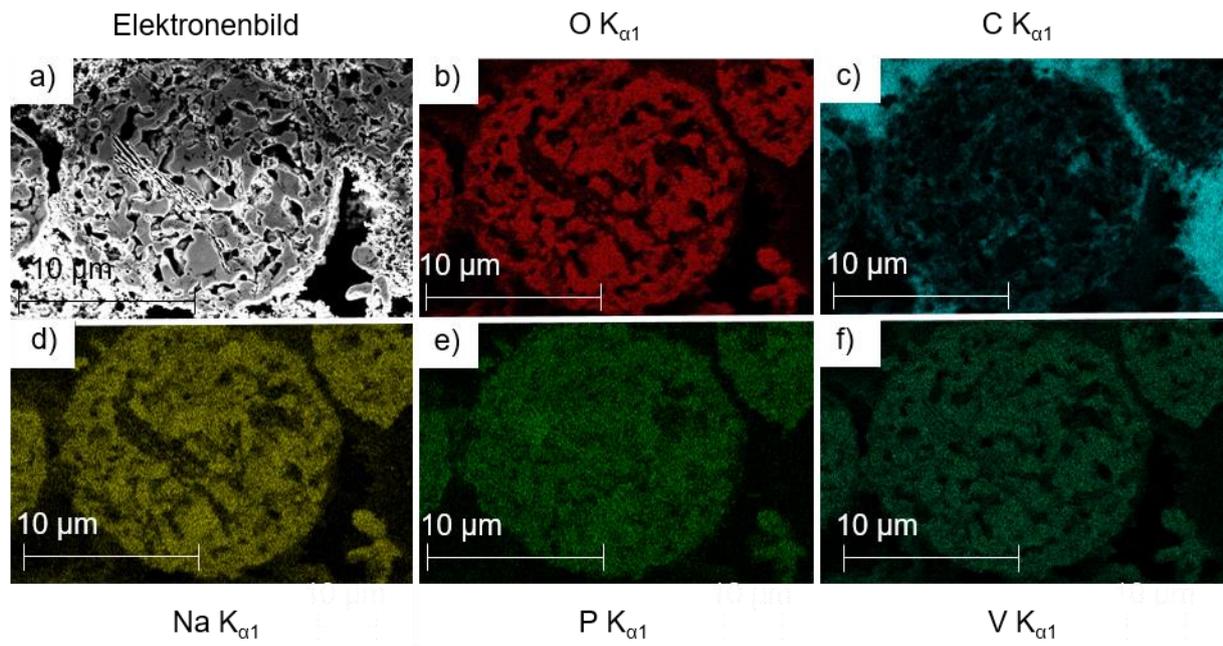


Abbildung 75: EDX-Untersuchungen am Querschliff einer Elektrode von NVP-C-850-Ar. a) Elektronenbild sowie die Verteilungen der verschiedenen Elemente b) Sauerstoff, c) Kohl+enstoff, d) Natrium, e) Phosphor und f) Vanadium.

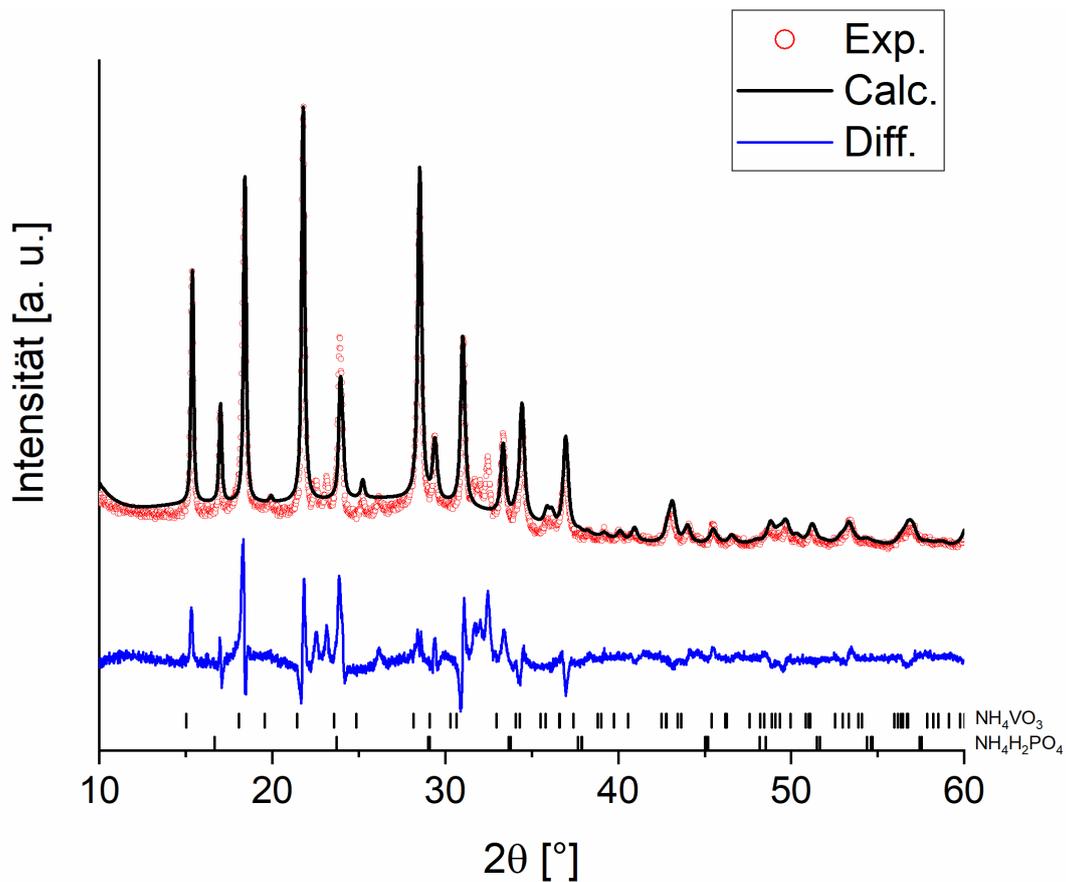


Abbildung 76: Röntgendiffraktogramm des NVP-ohneC-Pre inklusive der Rietveldanalyse.

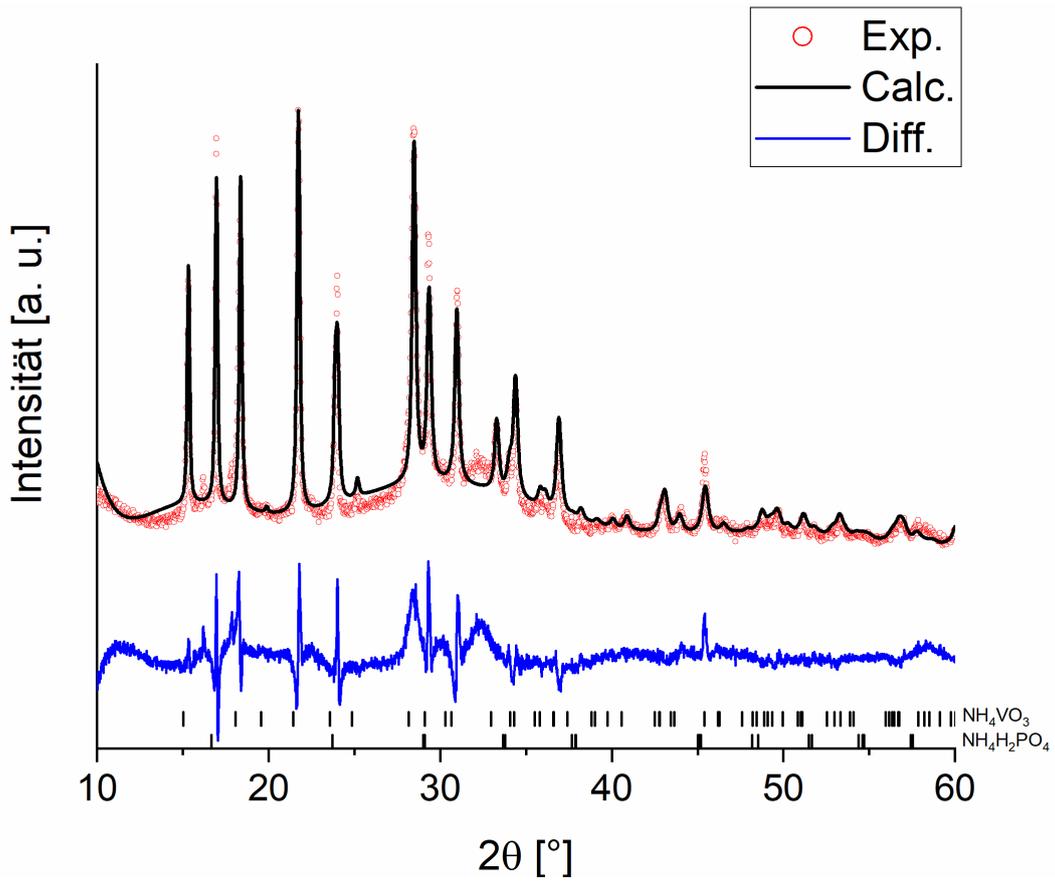


Abbildung 77: Röntgendiffraktogramm des NVP-wenigC-Pre inklusive der Rietveldanalyse.

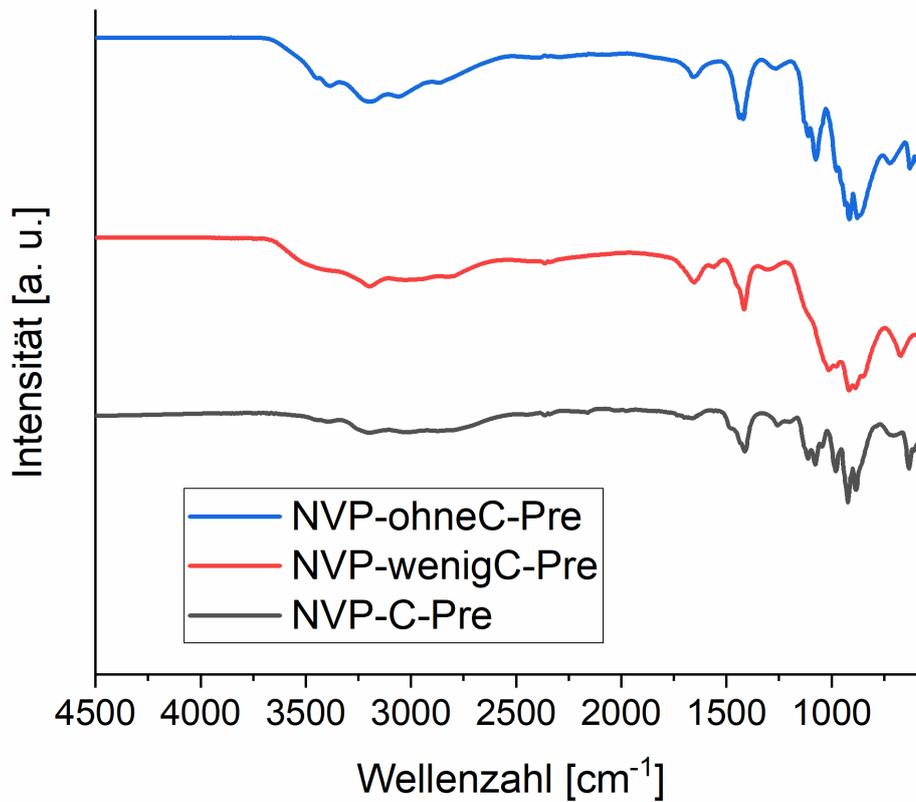


Abbildung 78: ATR-IR-Messungen der Precursormaterialien NVP-ohneC-Pre, NVP-wenigC-Pre und NVP-C-Pre.

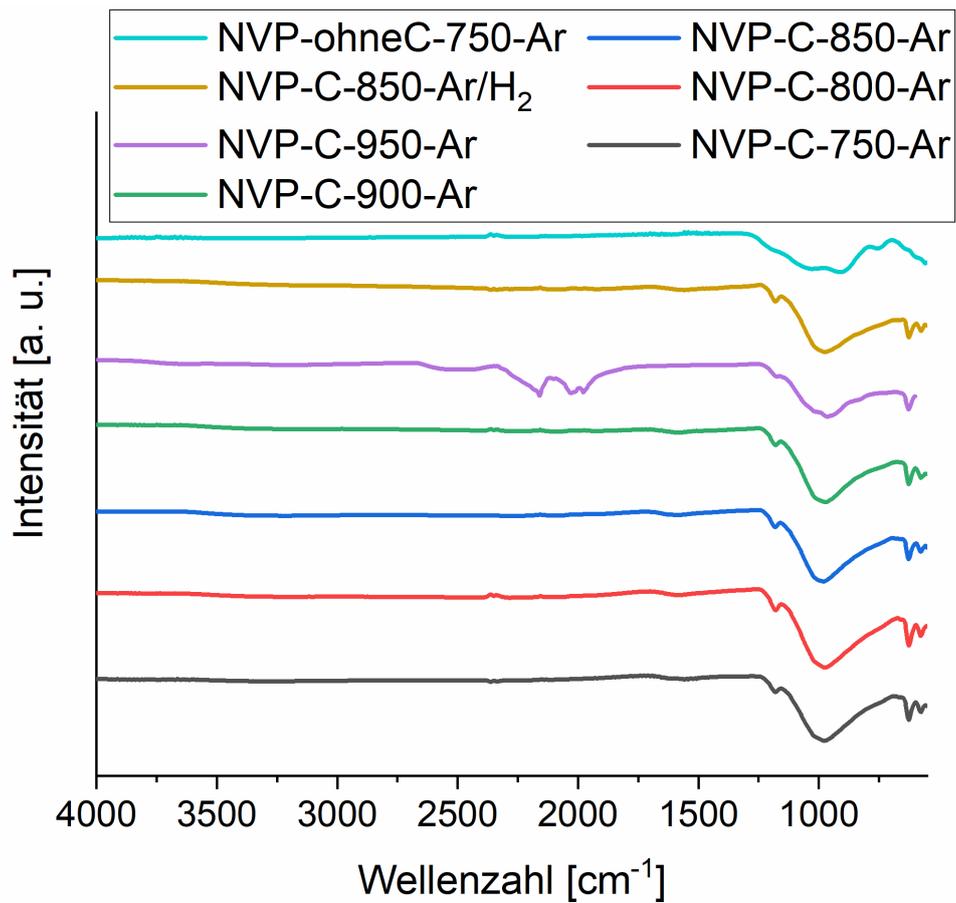


Abbildung 79: IR-Messungen der bei unterschiedlichen Temperaturen in Ar oder Ar/H₂ und teilweise ohne Kohlenstoff kalzinierten NVP-Materialien.

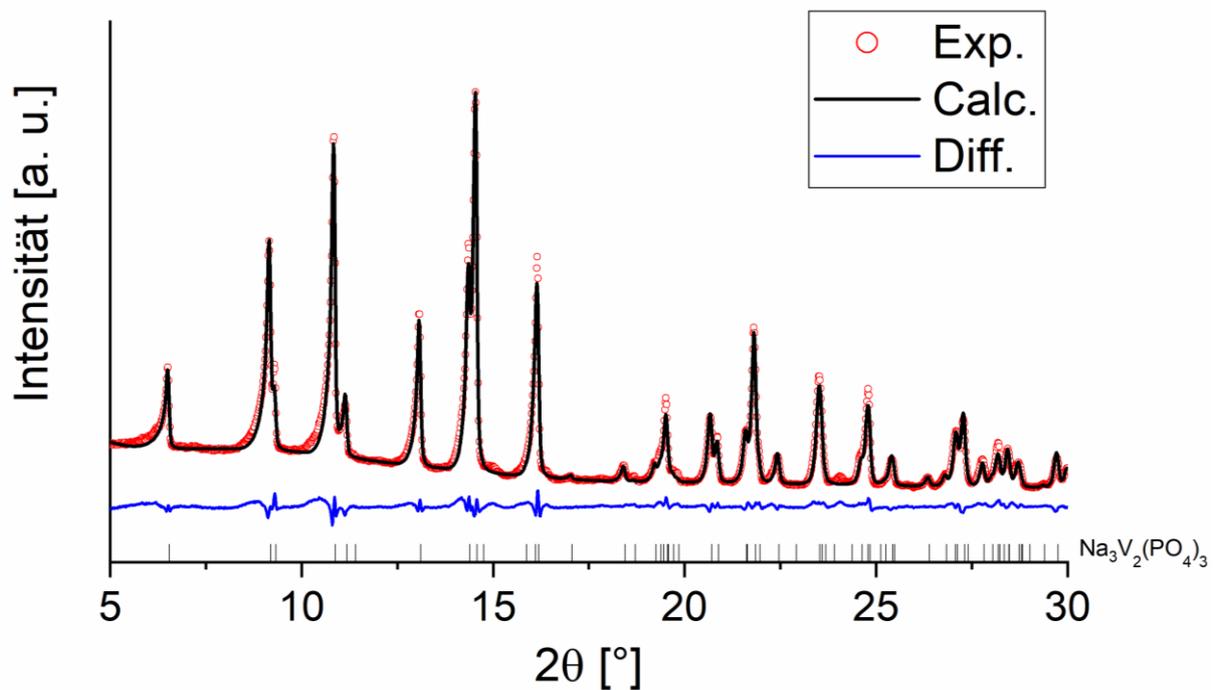


Abbildung 80: Röntgendiffraktogramm von NVP-C-750-Ar inklusive der Rietveldanalyse. Als Grundlage diente die NVP-Struktur mit Na(2) auf der 6b-36f-Lage.

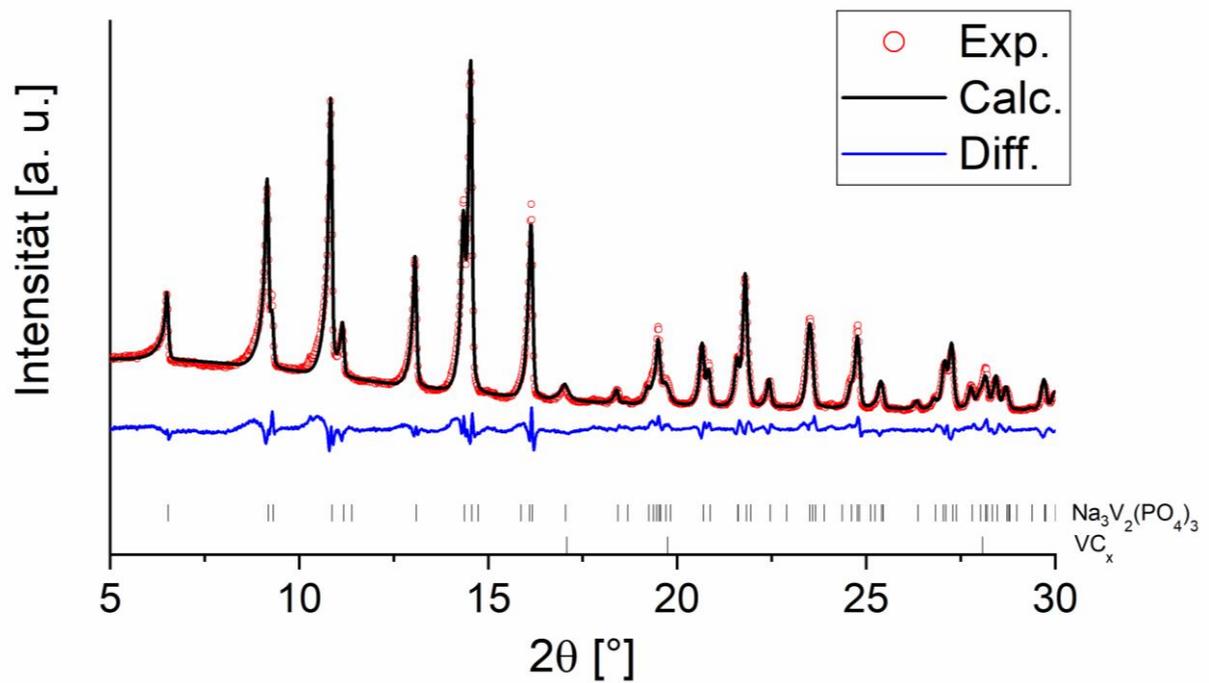


Abbildung 81: Röntgendiffraktogramm von NVP-C-800-Ar inklusive der Rietveldanalyse. Als Grundlage diente die NVP-Struktur mit Na(2) auf der 6b-36f-Lage sowie eine vorliegende VC_x -Phase.

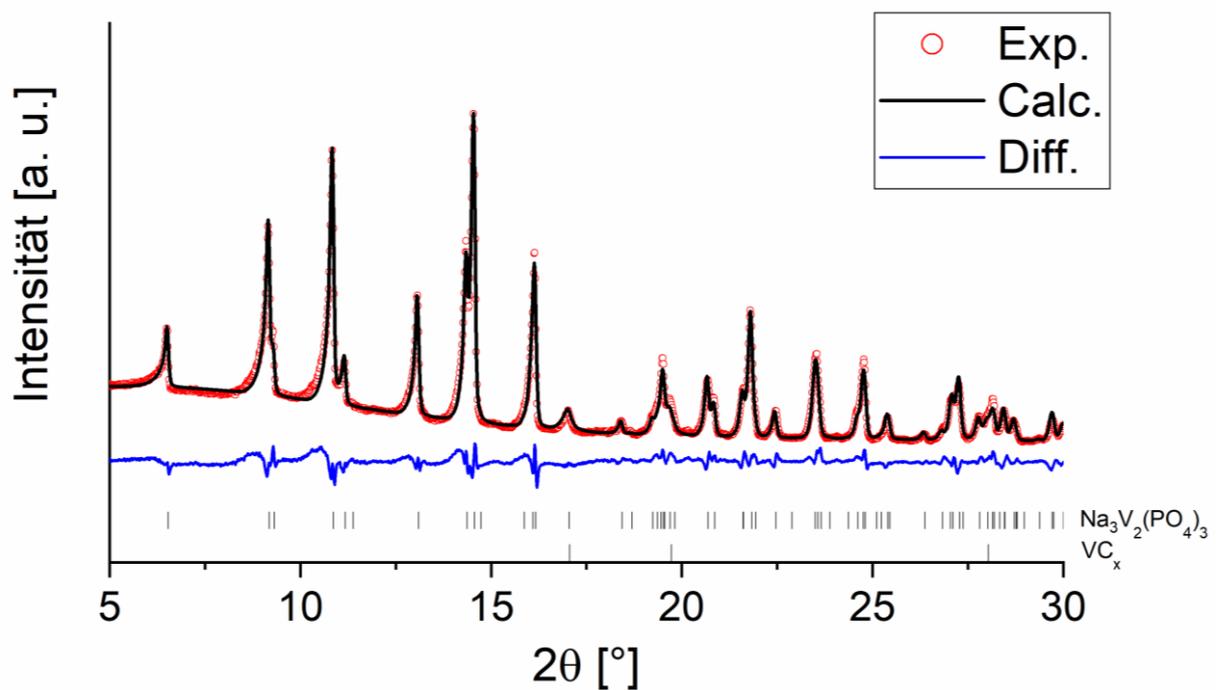


Abbildung 82: Röntgendiffraktogramm von NVP-C-850-Ar inklusive der Rietveldanalyse. Als Grundlage diente die NVP-Struktur mit Na(2) auf der 6b-36f-Lage sowie eine vorliegende VC_x -Phase.

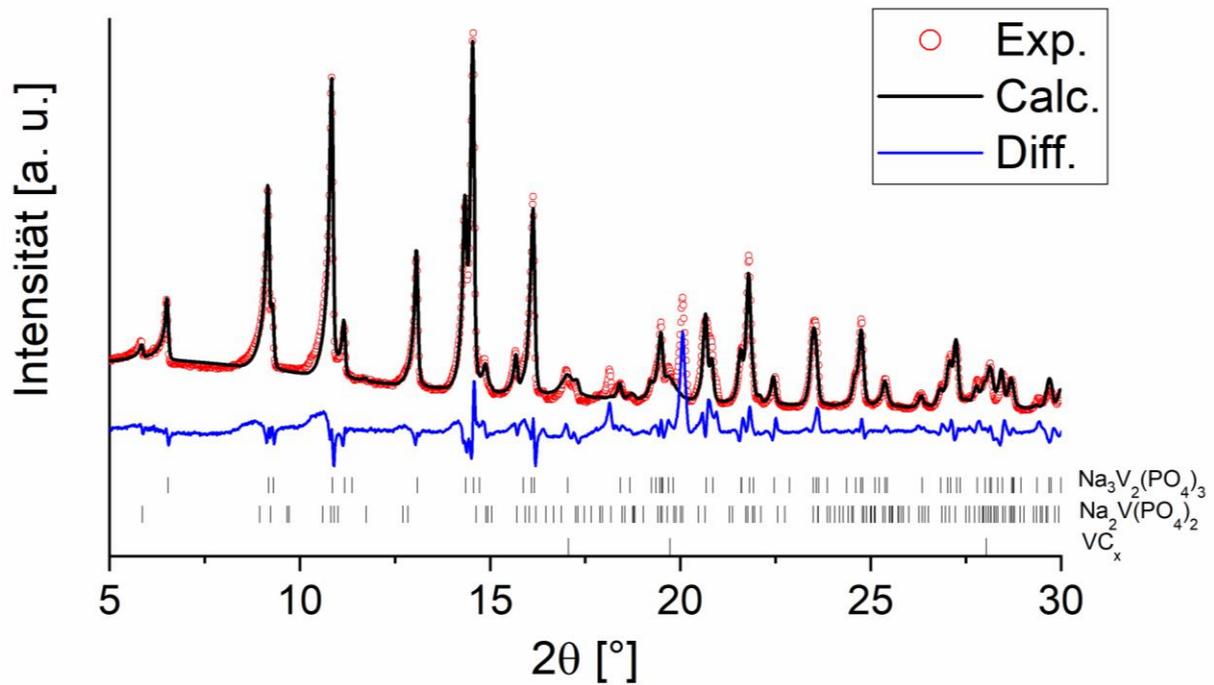


Abbildung 83: Röntgendiffraktogramm von NVP-C-900-Ar inklusive der Rietveldanalyse. Als Grundlage diente die NVP-Struktur mit Na(2) auf der 6b-36f-Lage, einer vorliegenden VC_x -Phase sowie ein vorliegendes $\text{Na}_3\text{V}(\text{PO}_4)_2$.

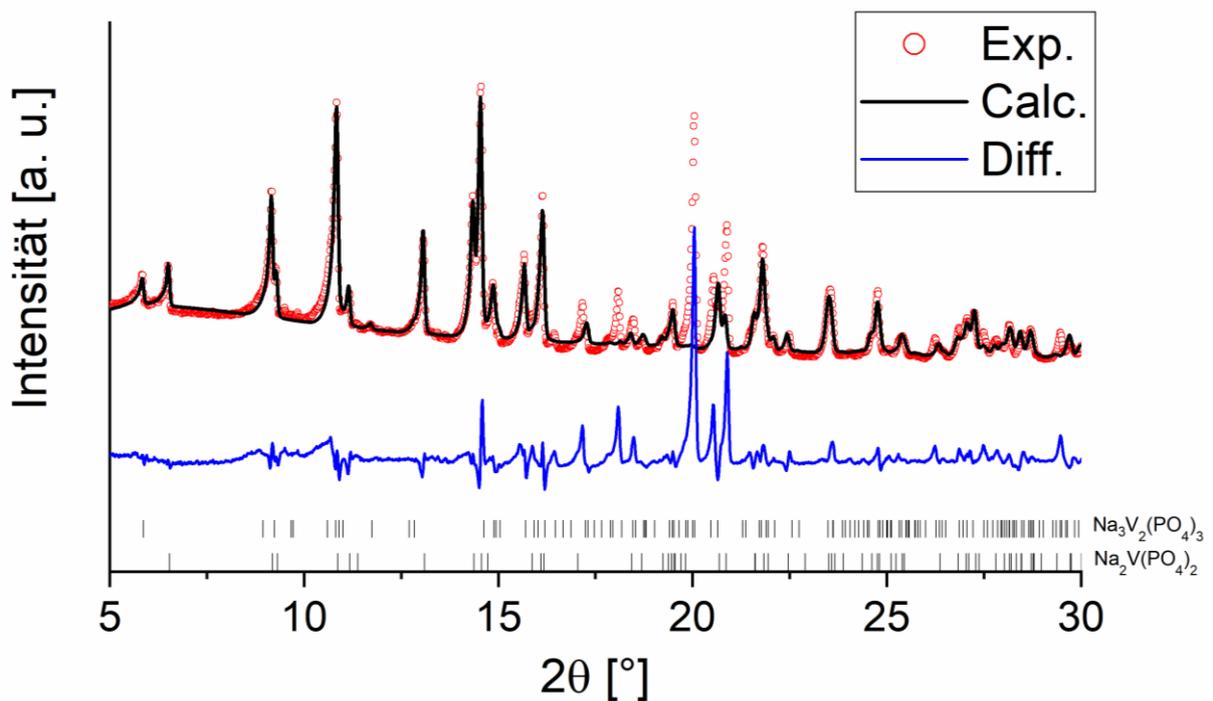


Abbildung 84: Röntgendiffraktogramm von NVP-C-900-Ar inklusive der Rietveldanalyse. Als Grundlage diente die NVP-Struktur mit Na(2) auf der 6b-36f-Lage sowie ein vorliegendes $\text{Na}_3\text{V}(\text{PO}_4)_2$.

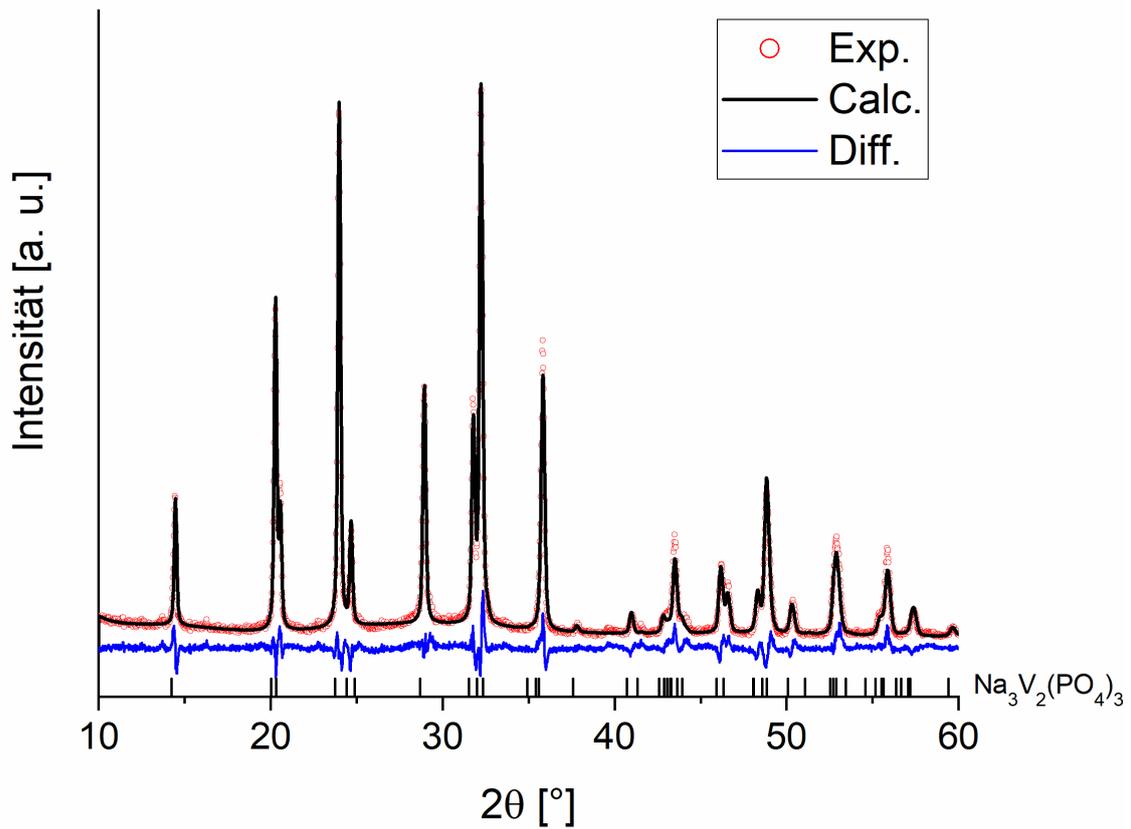


Abbildung 85: Röntgendiffraktogramm sowie die zugehörige Rietveldanalyse des HS3-vorkalz. Zur Berechnung der Rietveldanalyse wurden die NVP-Phase und VC als Nebenphase angenommen.

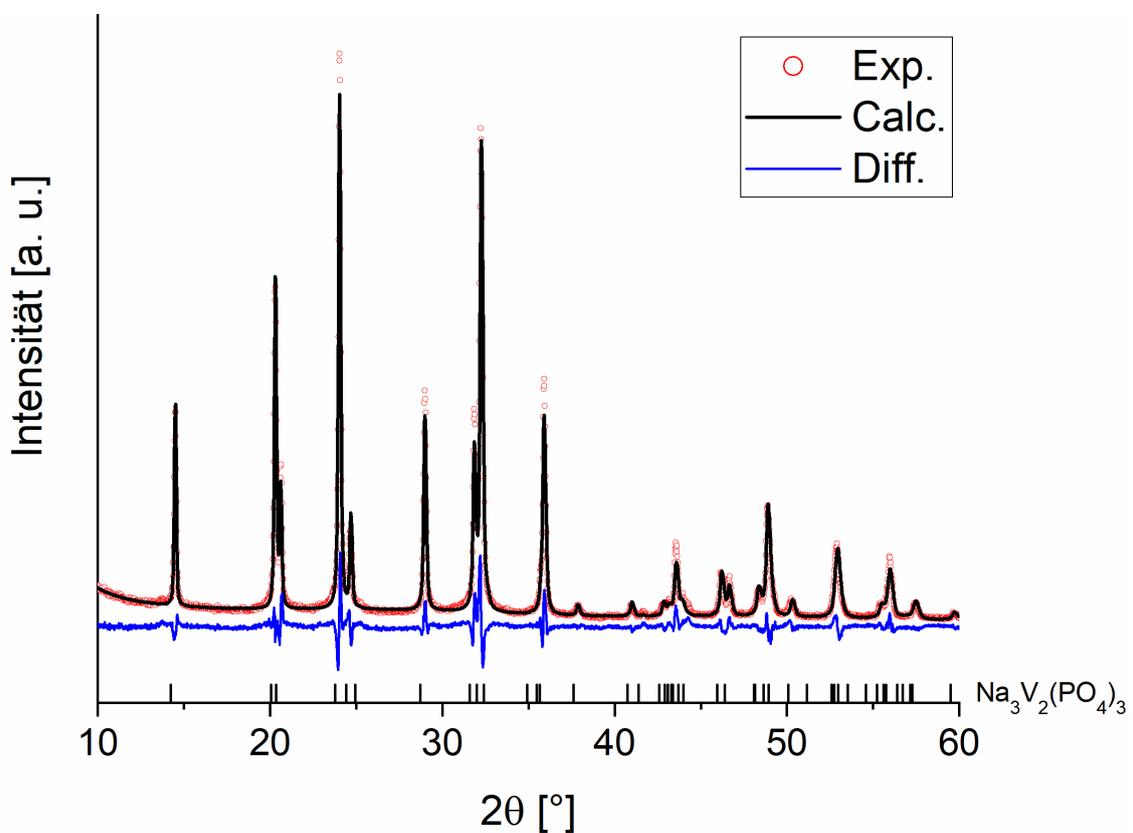


Abbildung 86: Röntgendiffraktogramm sowie die zugehörige Rietveldanalyse des HS4-vorkalz. Zur Berechnung der Rietveldanalyse wurden die NVP-Phase und VC als Nebenphase angenommen.

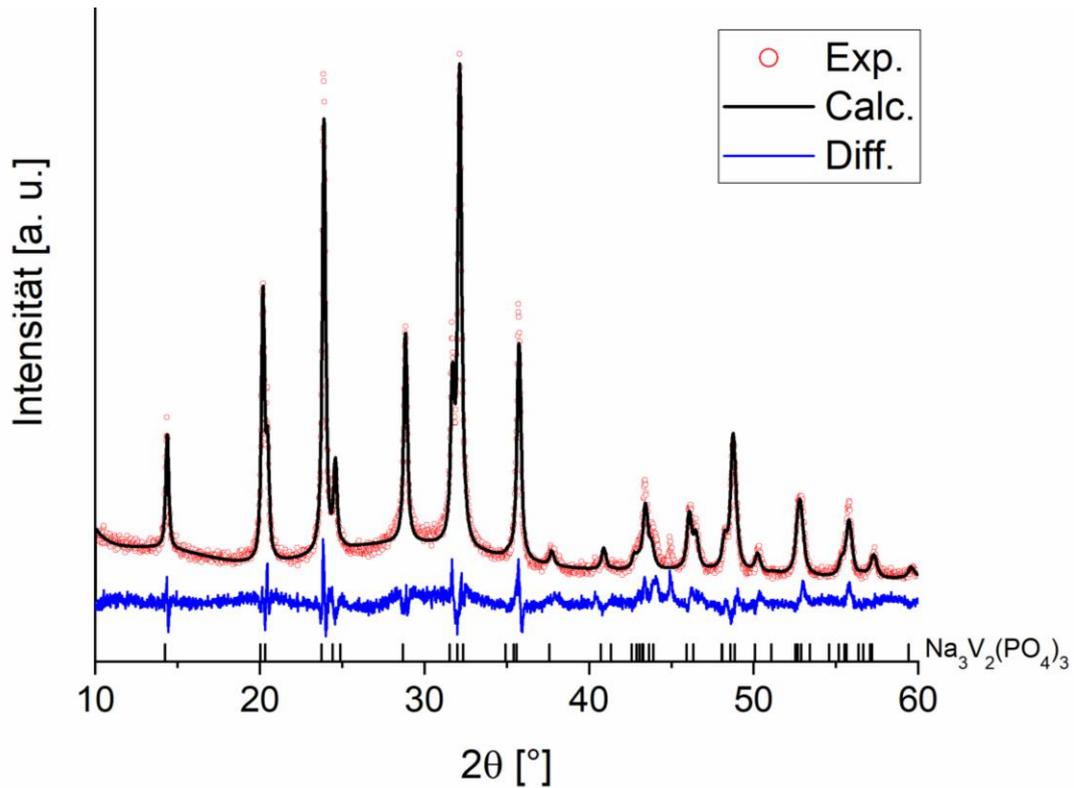


Abbildung 87: Röntgendiffraktogramm sowie die zugehörige Rietveldanalyse des HS5/6-vorkalz. Zur Berechnung der Rietveldanalyse wurden die NVP-Phase und VC als Nebenphase angenommen.

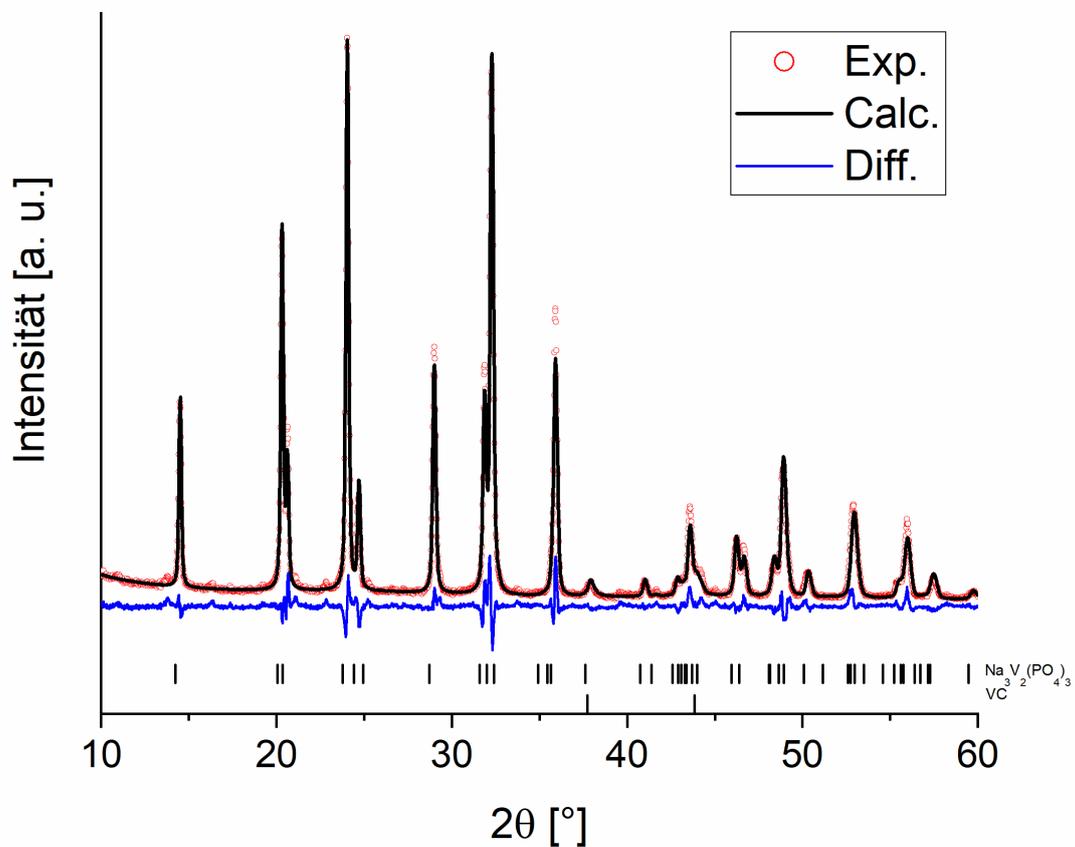


Abbildung 88: Röntgendiffraktogramm sowie die zugehörige Rietveldanalyse des HS3-Ansatzes. Zur Berechnung der Rietveldanalyse wurden die NVP-Phase und VC als Nebenphase angenommen.

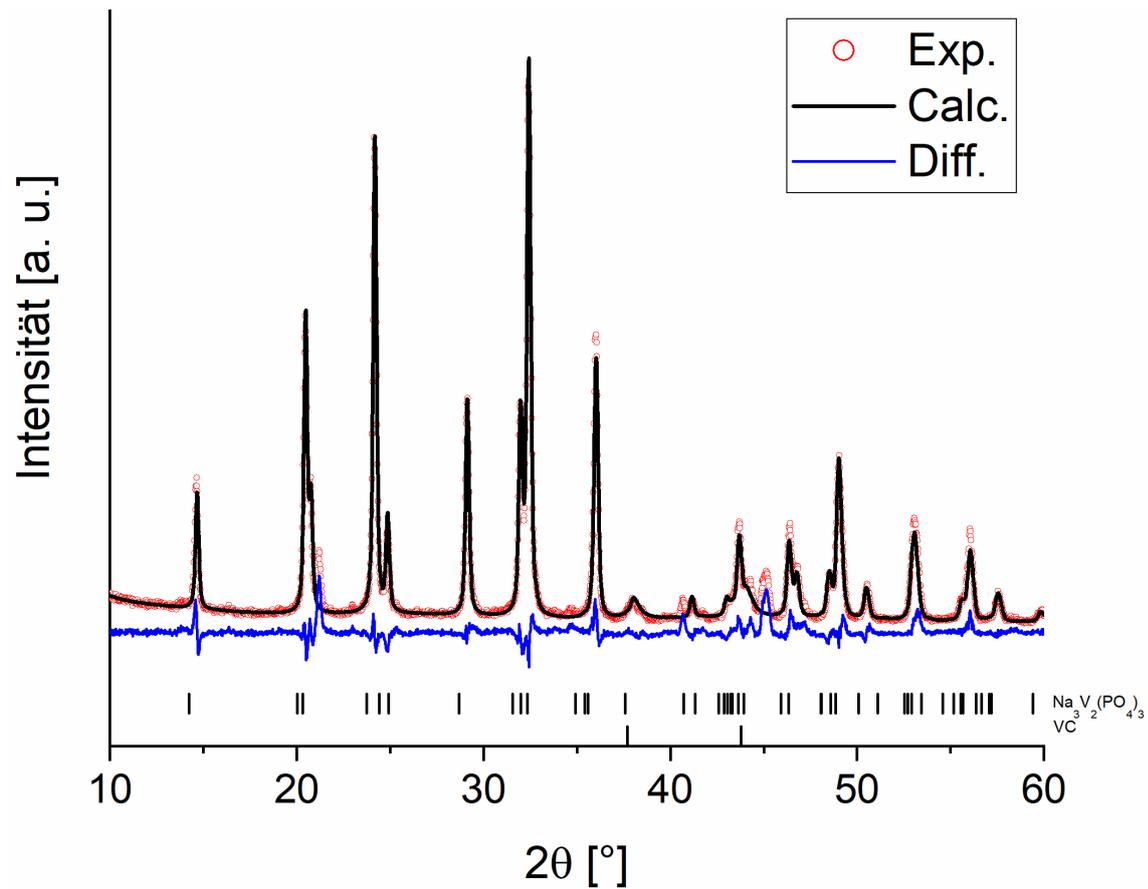


Abbildung 89: Röntgendiffraktogramm sowie die zugehörige Rietveldanalyse des HS4-Ansatzes. Zur Berechnung der Rietveldanalyse wurden die NVP-Phase und VC als Nebenphase angenommen.

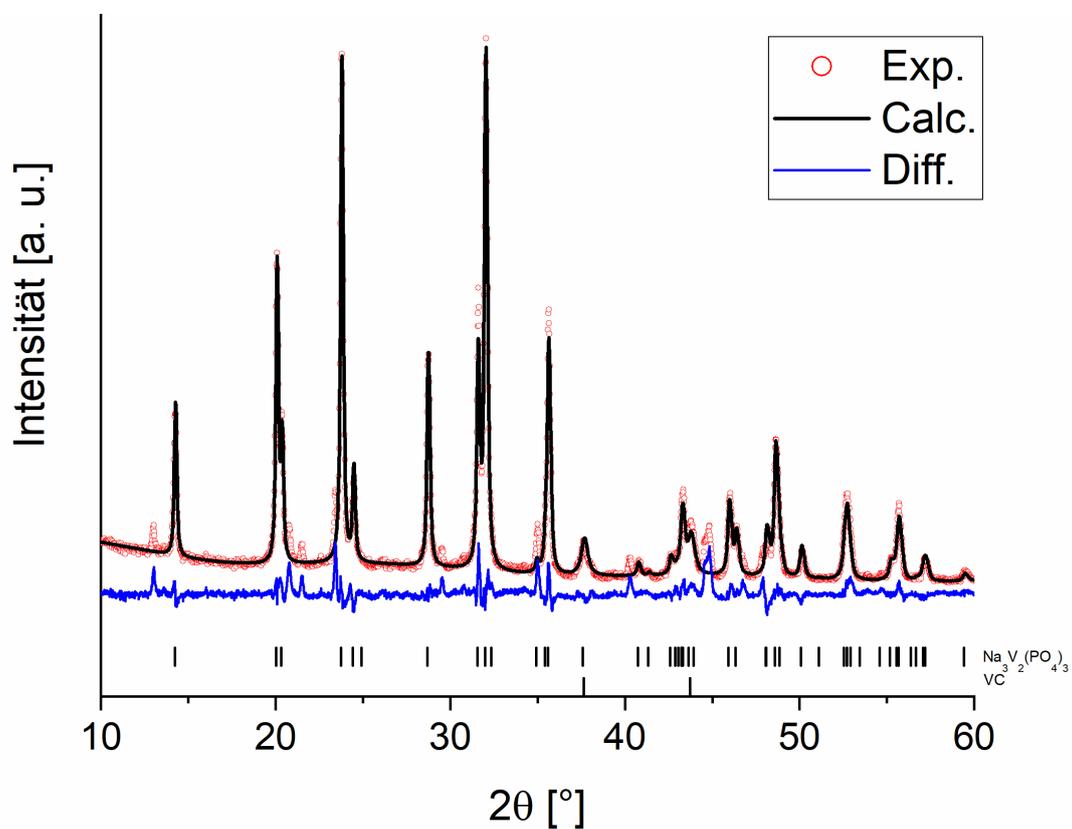


Abbildung 90: Röntgendiffraktogramm sowie die zugehörige Rietveldanalyse des HS5-Ansatzes. Zur Berechnung der Rietveldanalyse wurden die NVP-Phase und VC als Nebenphase angenommen.

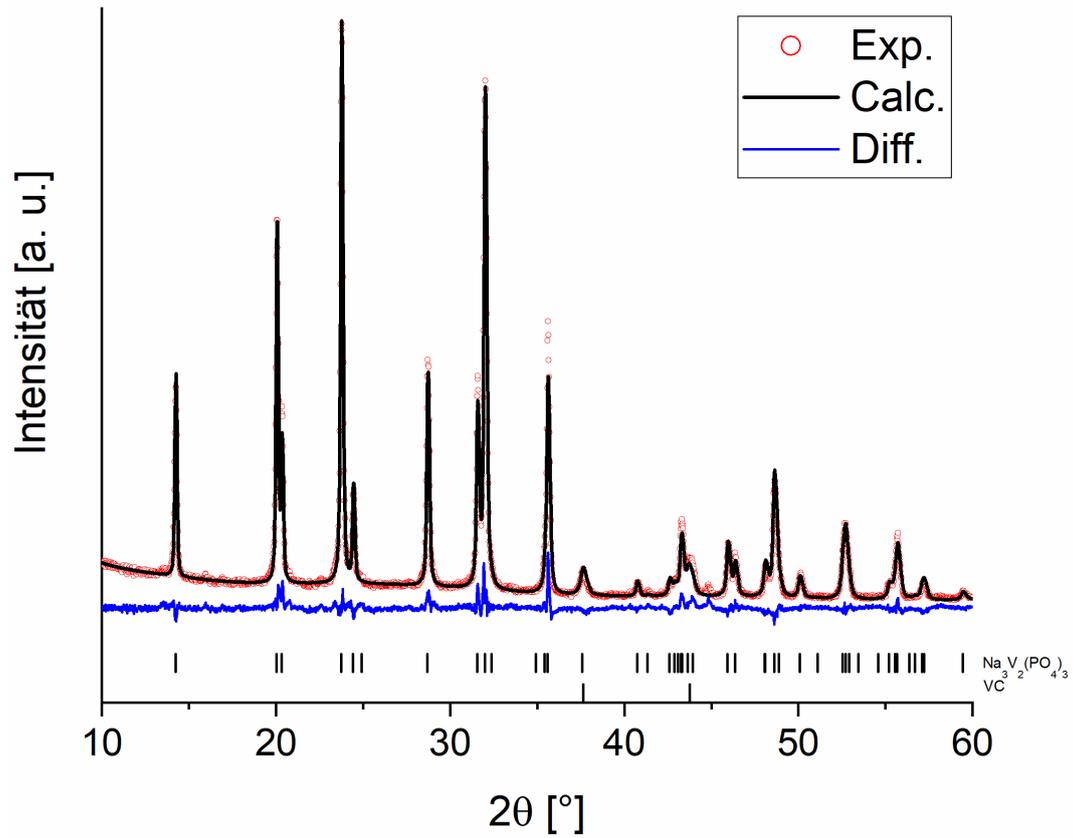


Abbildung 91: Röntgendiffraktogramm sowie die zugehörige Rietveldanalyse des HS6-Ansatzes. Zur Berechnung der Rietveldanalyse wurden die NVP-Phase und VC als Nebenphase angenommen.

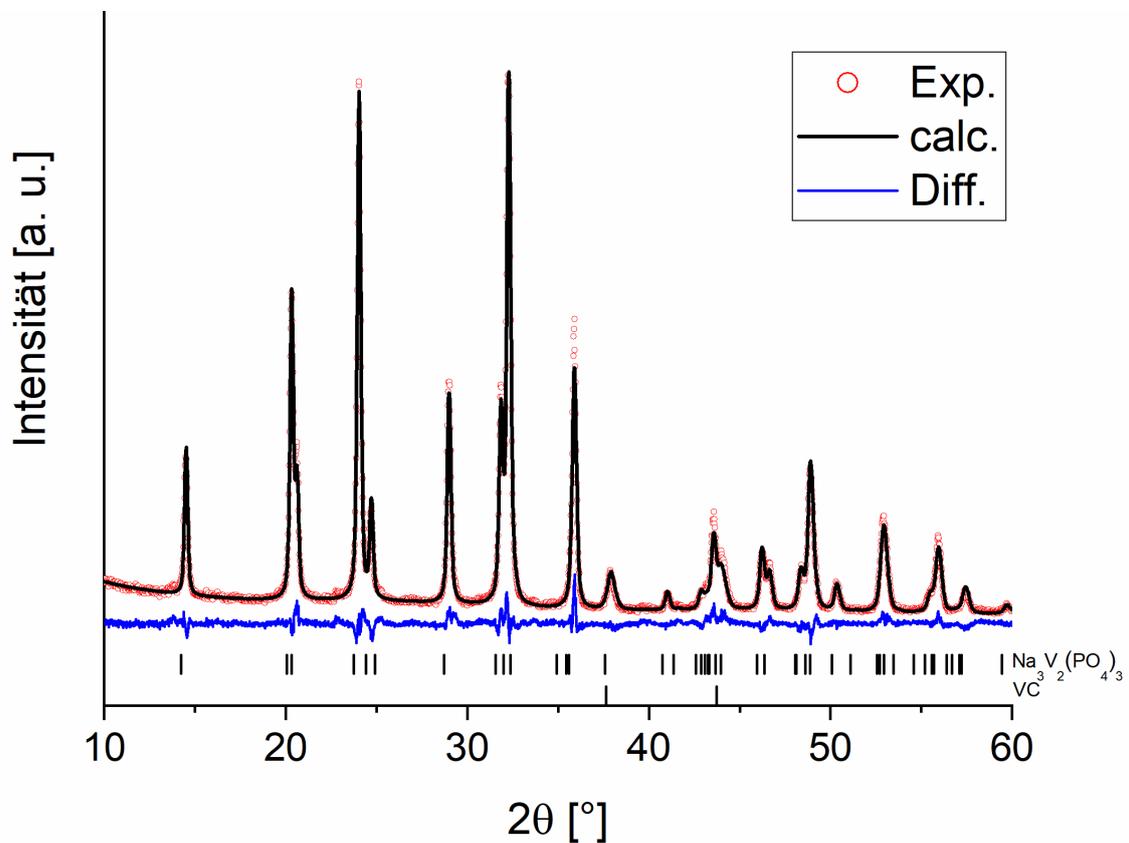


Abbildung 92: Röntgendiffraktogramm sowie die zugehörige Rietveldanalyse des HS7-850-3h-Ar. Zur Berechnung der Rietveldanalyse wurden die NVP-Phase und VC als Nebenphase angenommen.

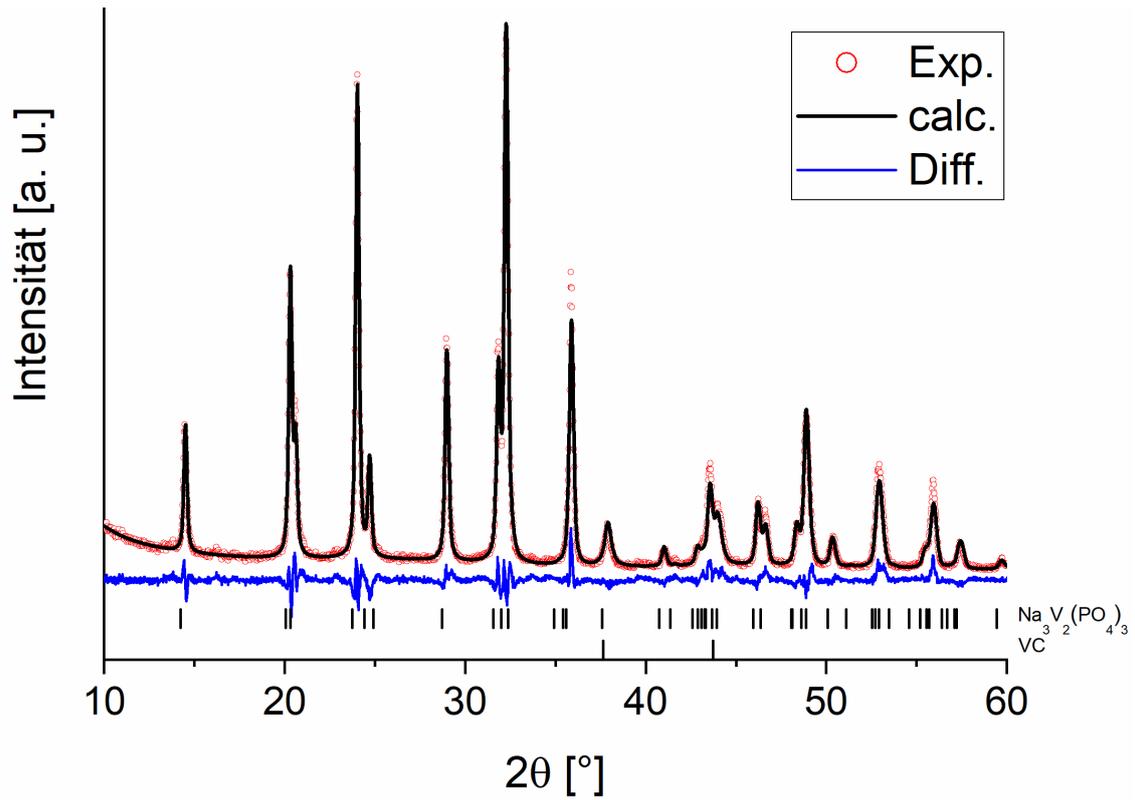
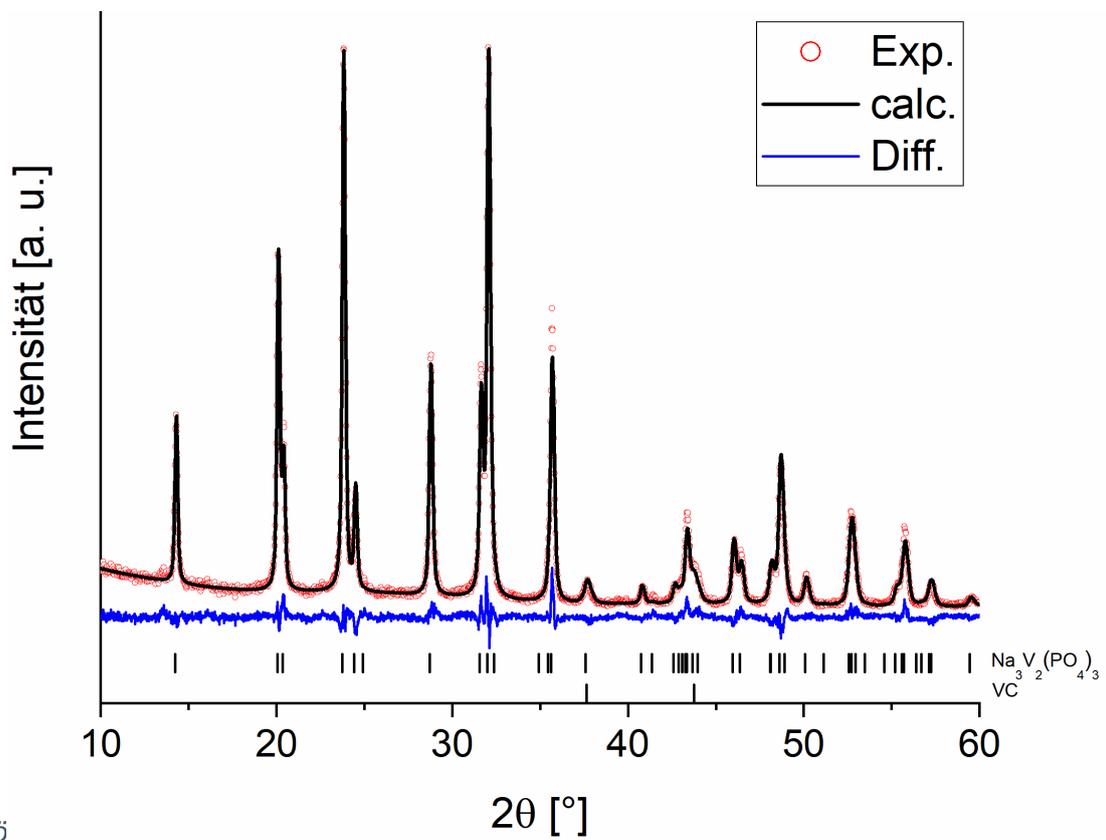


Abbildung 93: Röntgendiffraktogramm sowie die zugehörige Rietveldanalyse des HS7-850-5h-Ar/H₂. Zur Berechnung der Rietveldanalyse wurden die NVP-Phase und VC als Nebenphase angenommen



.ö

Abbildung 94: Röntgendiffraktogramm sowie die zugehörige Rietveldanalyse des HS7-800-5h-Ar/H₂. Zur Berechnung der Rietveldanalyse wurden die NVP-Phase und VC als Nebenphase angenommen.

12. Appendix

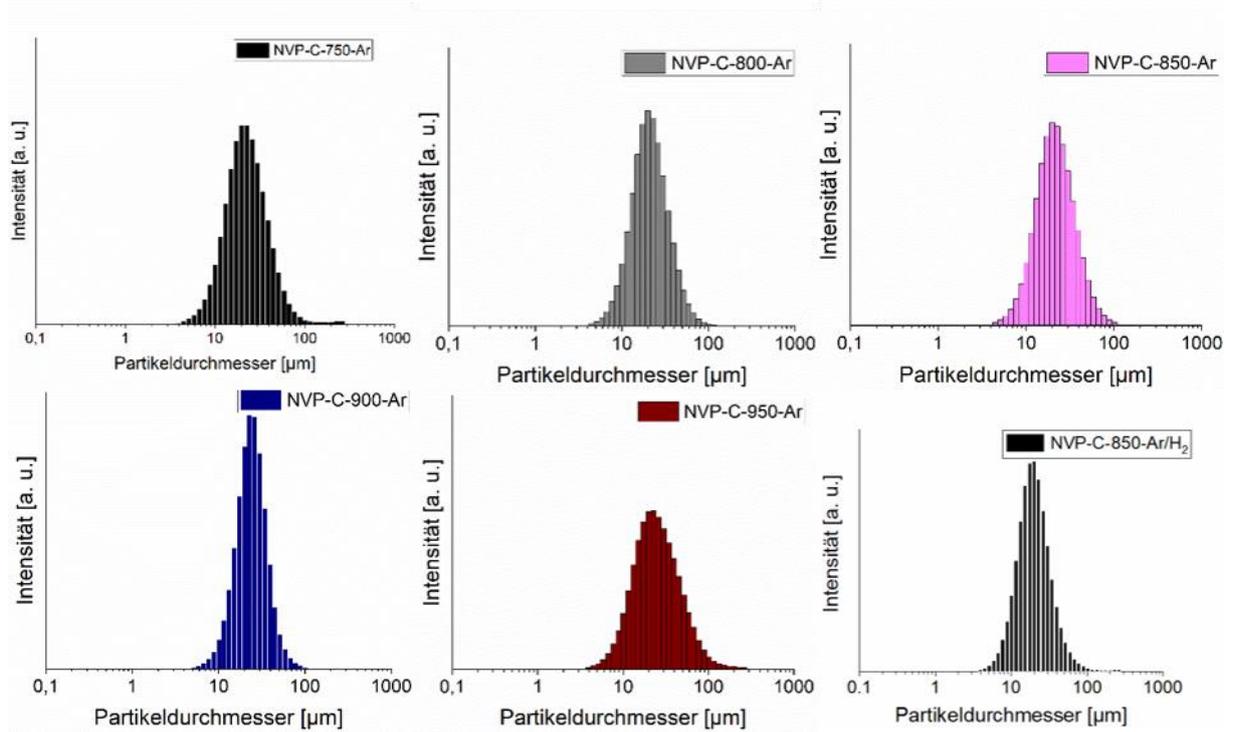


Abbildung 95: Über statische Lichtstreuung ermittelte Partikelgrößenverteilungen der bei unterschiedlichen Temperaturen in Ar oder Ar/H₂ kalzinierten NVP-Materialien.

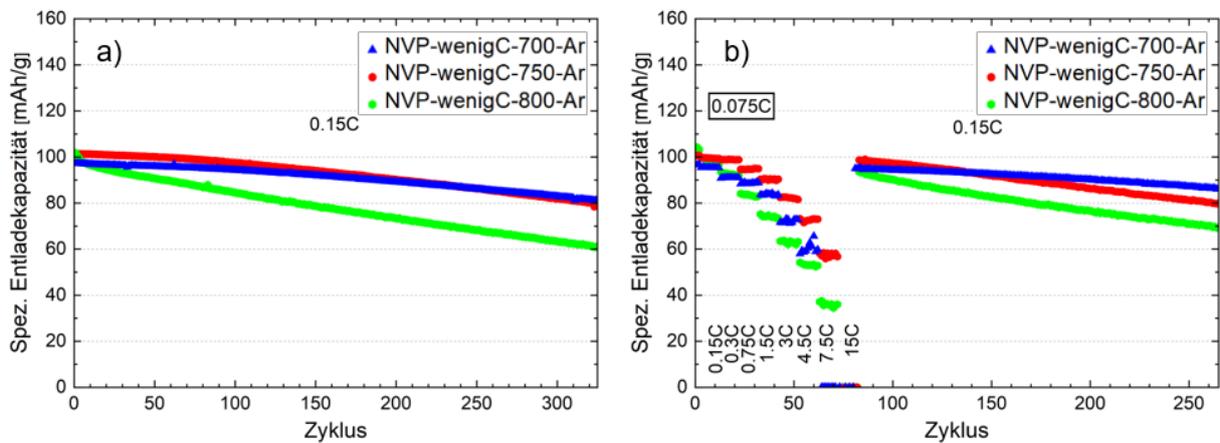


Abbildung 96: Elektrochemische Performanz der Materialien NVP-wenigC-700-Ar, NVP-wenigC-750-Ar und NVP-wenigC-800-Ar. a) Stabilitätstest bei einer Stromrate von 0.15 C b) Ratentest bei unterschiedlichen Stromraten zwischen 0.075 C bis 15 C. Kohlenstoff wurde als Aktivmaterial betrachtet.

12. Appendix

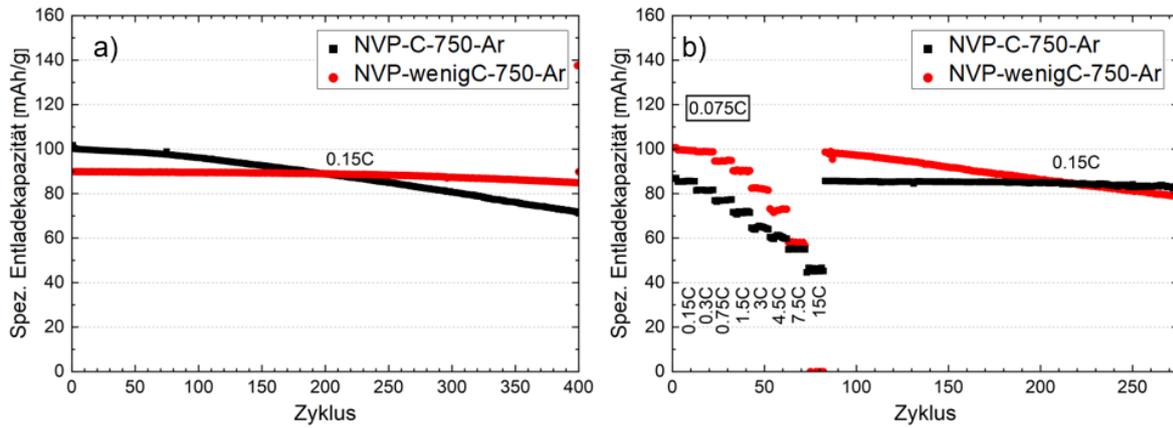


Abbildung 97: Elektrochemische Performanz der Materialien NVP-wenigC-750-Ar und NVP-C-750-Ar. a) Stabilitätstest bei einer Stromrate von 0.15 C b) Ratentest bei unterschiedlichen Strömen zwischen 0.075 C bis 15 C. Kohlenstoff wurde als Aktivmaterial betrachtet.

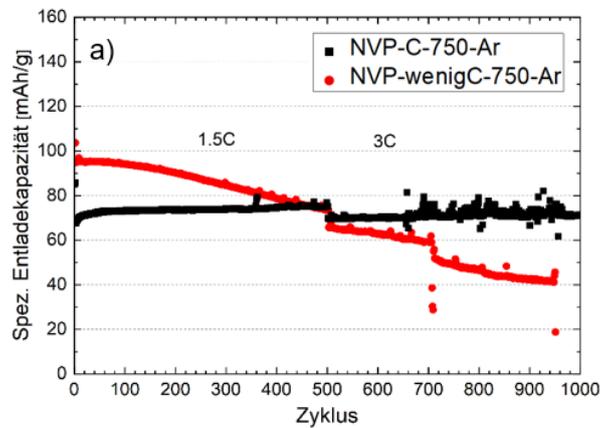


Abbildung 98: Stabilitätstest von NVP-C-750-Ar und NVP-wenigC-750-Ar bei einer C-Rate von 1.5 C bzw 3 C. Kohlenstoff wurde als Aktivmaterial betrachtet.

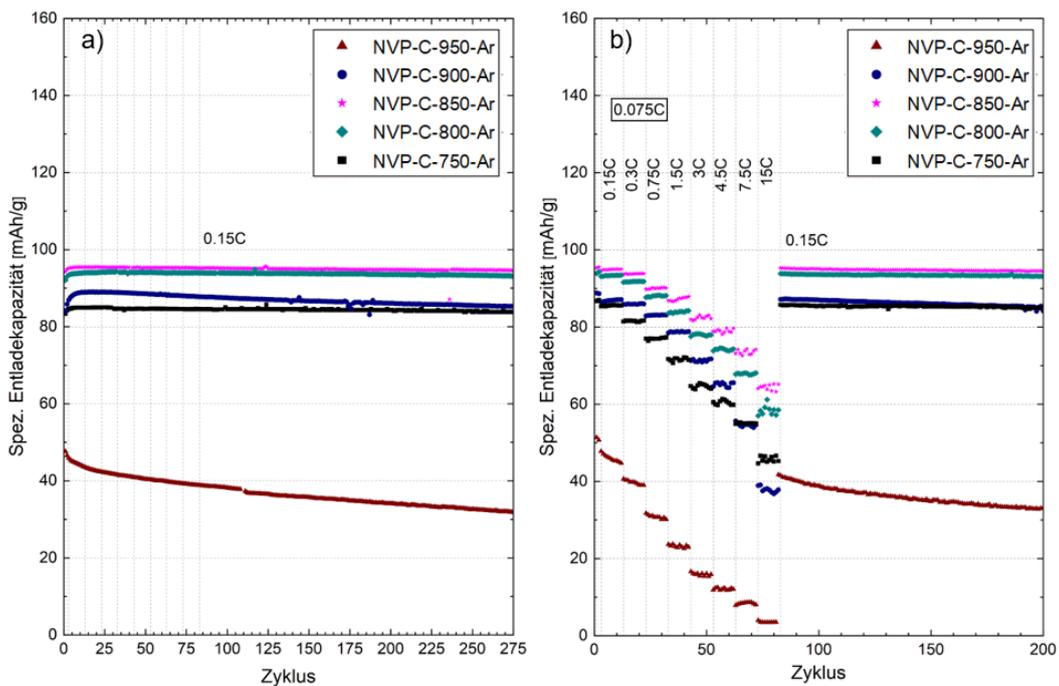


Abbildung 99: Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen von NVP-C-750-Ar bis NVP-C-950-Ar. a) Stabilitätstest bei einer Stromrate von 0.15 C, b) Ratentest bei verschiedenen Stromraten bis zu 15 C. Kohlenstoff wurde als Aktivmaterial betrachtet.

12. Appendix

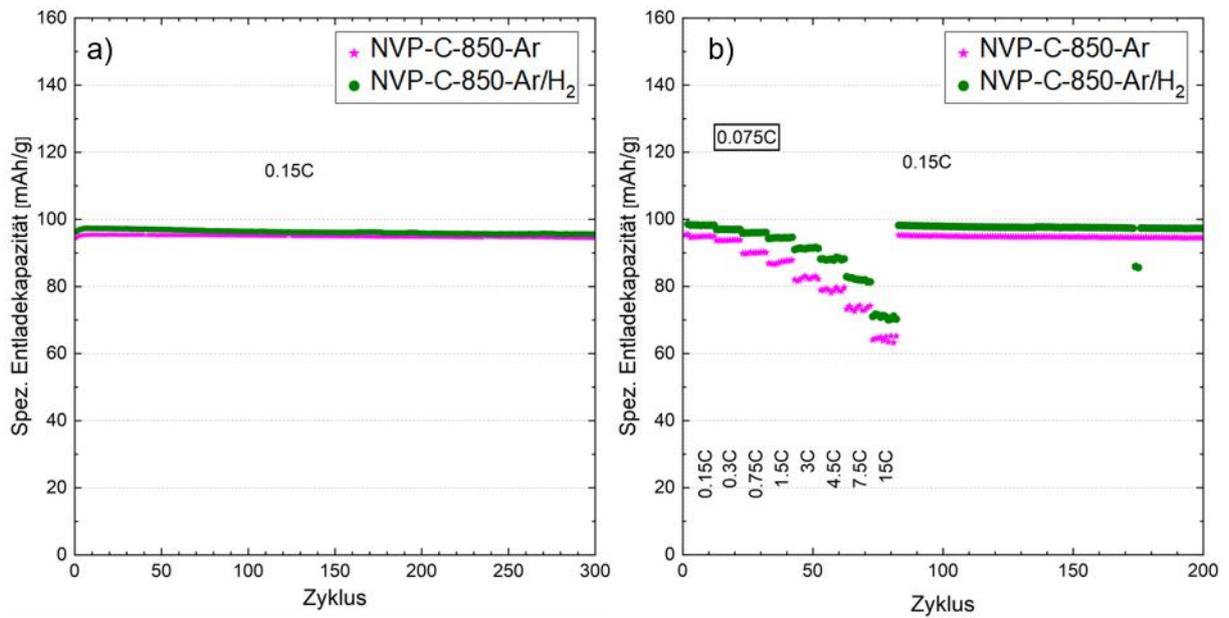


Abbildung 100: Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen von NVP-C-850-Ar bis NVP-C-850-Ar/H₂. a) Stabilitätstest bei einer Stromrate von 0.15 C, b) Ratentest bei verschiedenen Stromraten bis zu 15 C. Kohlenstoff wurde als Aktivmaterial gerechnet.

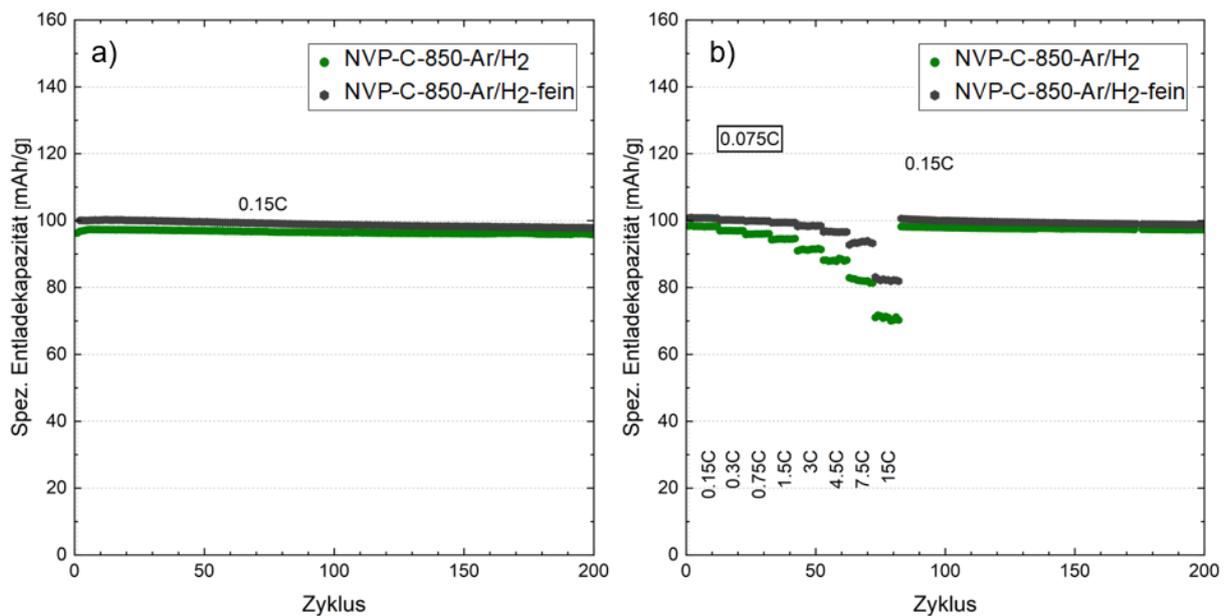


Abbildung 101: Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen von NVP-C-850-Ar/H₂ bis NVP-C-850-Ar/H₂-fein. a) Stabilitätstest bei 0.15 C, b) Ratentest bei verschiedenen Stromraten bis zu 15 C. Kohlenstoff als Aktivmaterial betrachtet.

12. Appendix

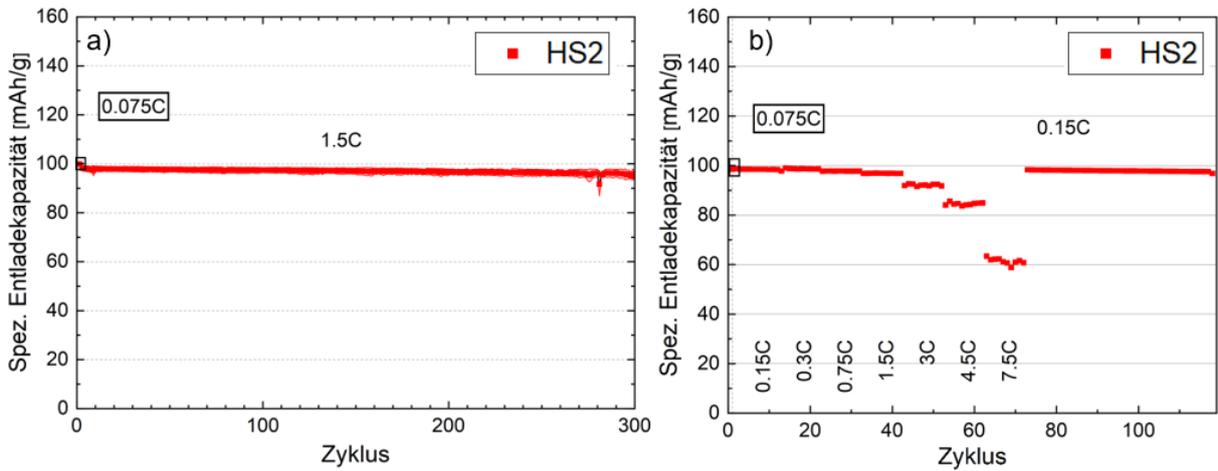


Abbildung 102: Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen von HS2. a) Stabilitätstest bei einer Stromrate von 0.15 C, b) Ratentest bei verschiedenen Stromraten bis zu 15 C. Kohlenstoff wurde als Aktivmaterial betrachtet.

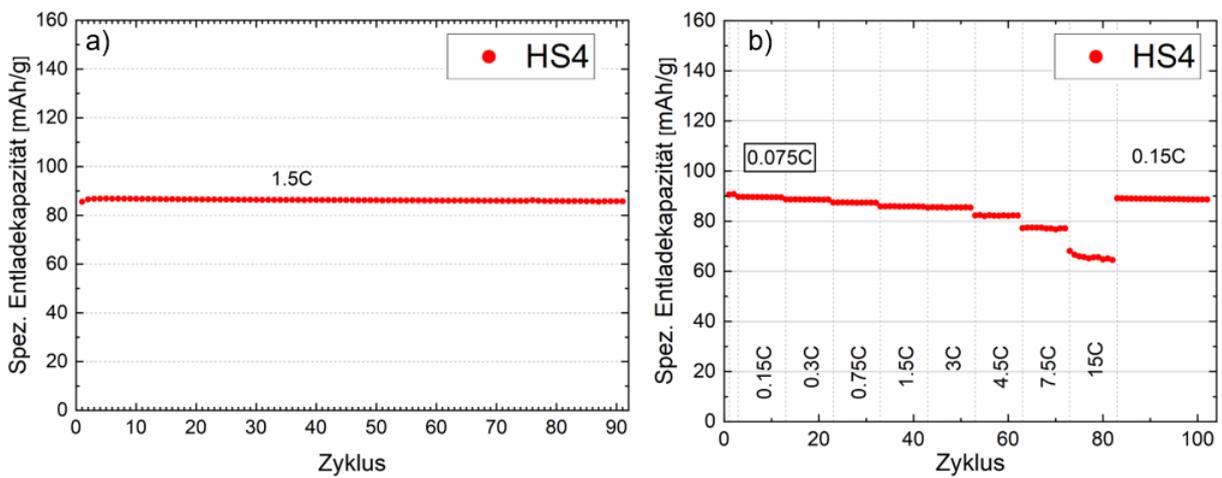


Abbildung 103: Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen von HS4. a) Stabilitätstest bei einer Stromrate von 0.15 C, b) Ratentest bei verschiedenen Stromraten bis zu 15 C. Kohlenstoff wurde als Aktivmaterial betrachtet.

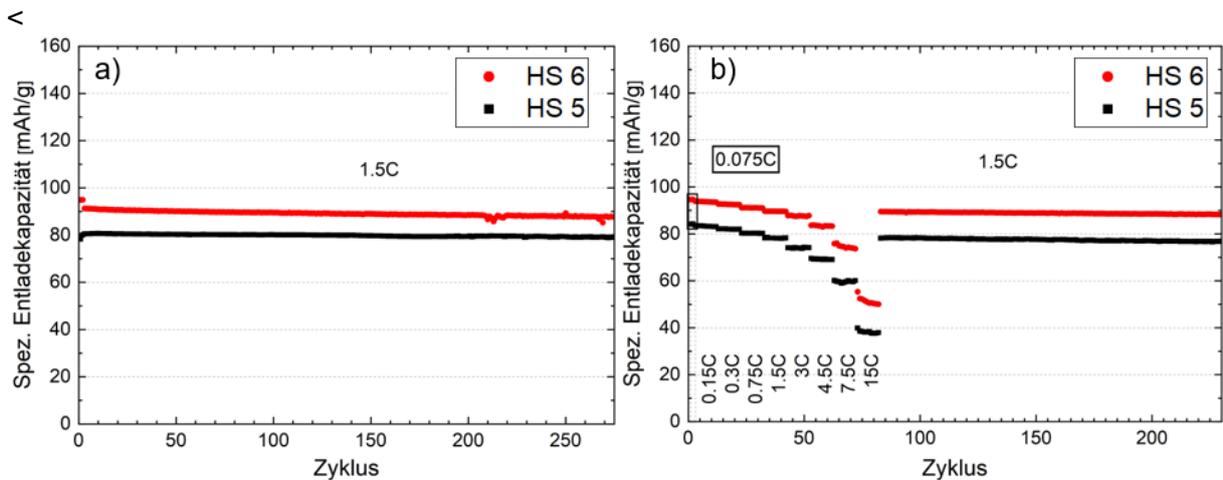


Abbildung 104: Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen von HS5 und HS6. a) Stabilitätstest bei einer Stromrate 0.15 C, b) Ratentest bei verschiedenen Stromraten bis zu 15 C. Kohlenstoff wurde als Aktivmaterial betrachtet.

12. Appendix

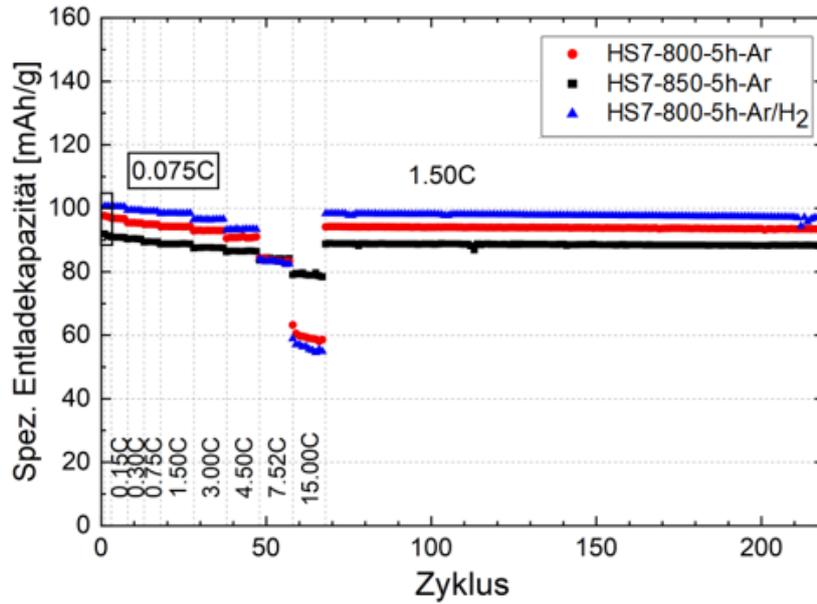


Abbildung 105: Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen von HS7-800-5h-Ar, HS7-850-5h-Ar und HS7-800-5h-Ar/H₂. a) Stabilitätstest bei einer Stromrate von 0.15 C, b) Ratentest bei verschiedenen Stromraten bis zu 15 C. Kohlenstoff wurde als Aktivmaterial betrachtet.

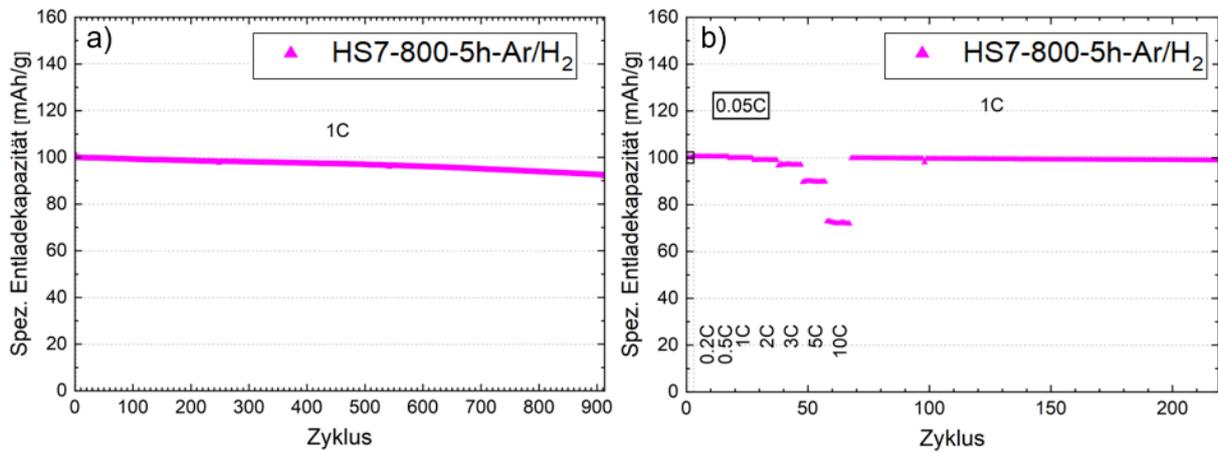


Abbildung 106: Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen von HS7-800-5h-Ar/H₂. a) Stabilitätstest bei einer Stromrate von 0.15 C, b) Ratentest bei verschiedenen Stromraten bis zu 15 C. Kohlenstoff als Aktivmaterial betrachtet.

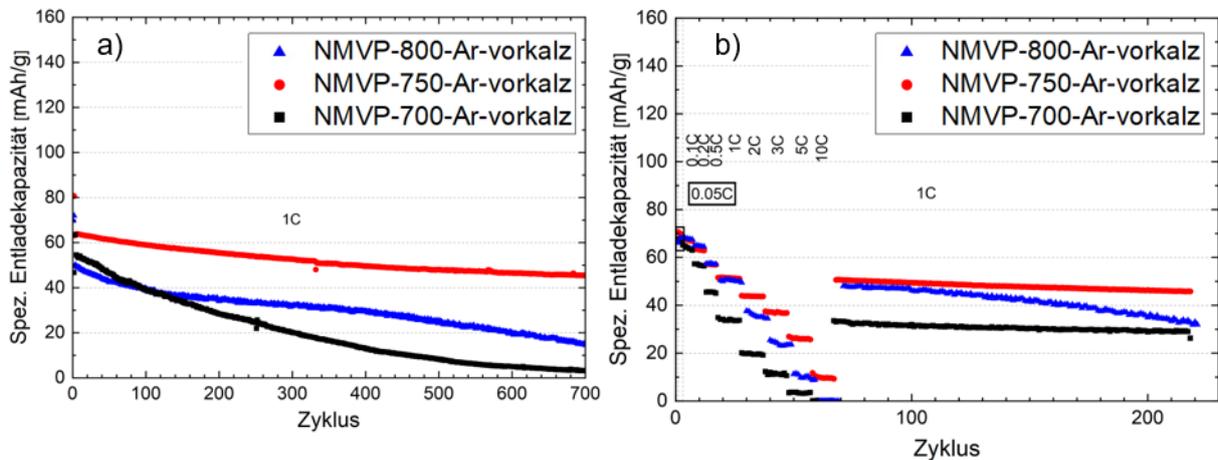


Abbildung 107: Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen von NMVP-700-Ar-vorkalz bis NMVP-750-Ar-vorkalz und NMVP-800-Ar-vorkalz. a) Stabilitätstest bei einer Stromrate von 0.15 C, b) Ratentest bei verschiedenen Stromraten bis zu 15 C. Kohlenstoff wurde als Aktivmaterial betrachtet.

12. Appendix

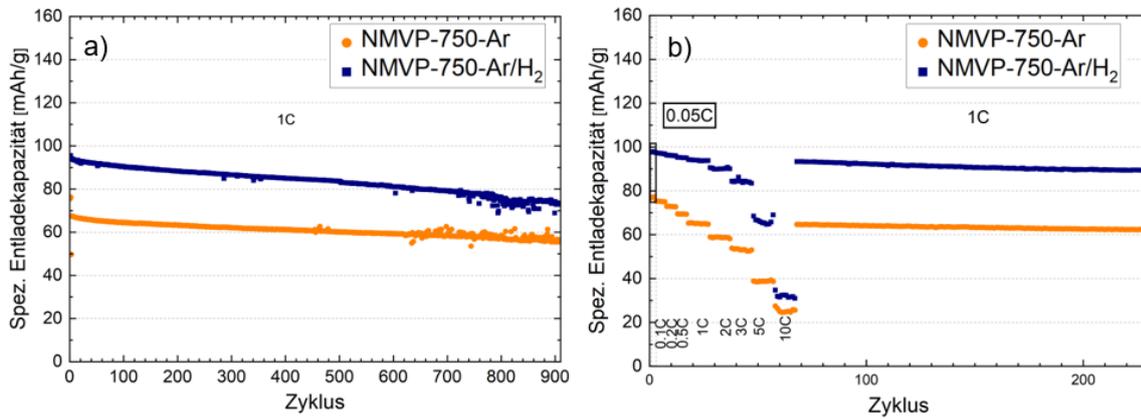


Abbildung 108: Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen von NMVP-C-750-Ar bis NMVP-C-750-Ar/H₂. a) Stabilitätstest bei einer Stromrate von 0.15 C, b) Ratentest bei verschiedenen Stromraten bis zu 15 C. Kohlenstoff wurde als Aktivmaterial betrachtet.

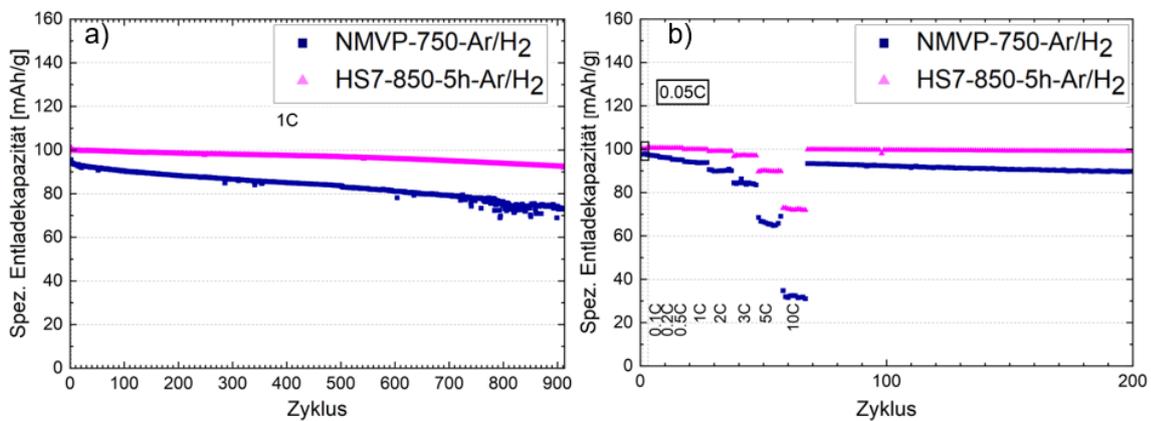


Abbildung 109: Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen von NMVP-C-750-Ar und HS-850-5h-Ar/H₂. a) Stabilitätstest bei einer Stromrate von 0.15 C, b) Ratentest bei verschiedenen Stromraten bis zu 15 C. Kohlenstoff wurde als Aktivmaterial betrachtet.

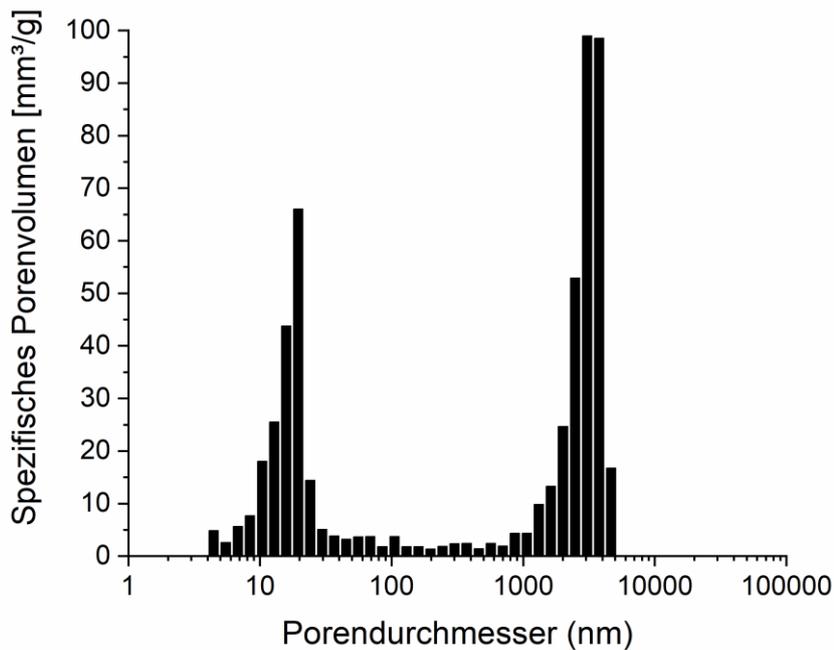


Abbildung 110: Ergebnisse der Quecksilberporosimetriemessungen des Reproduktion 1-Ansatzes.

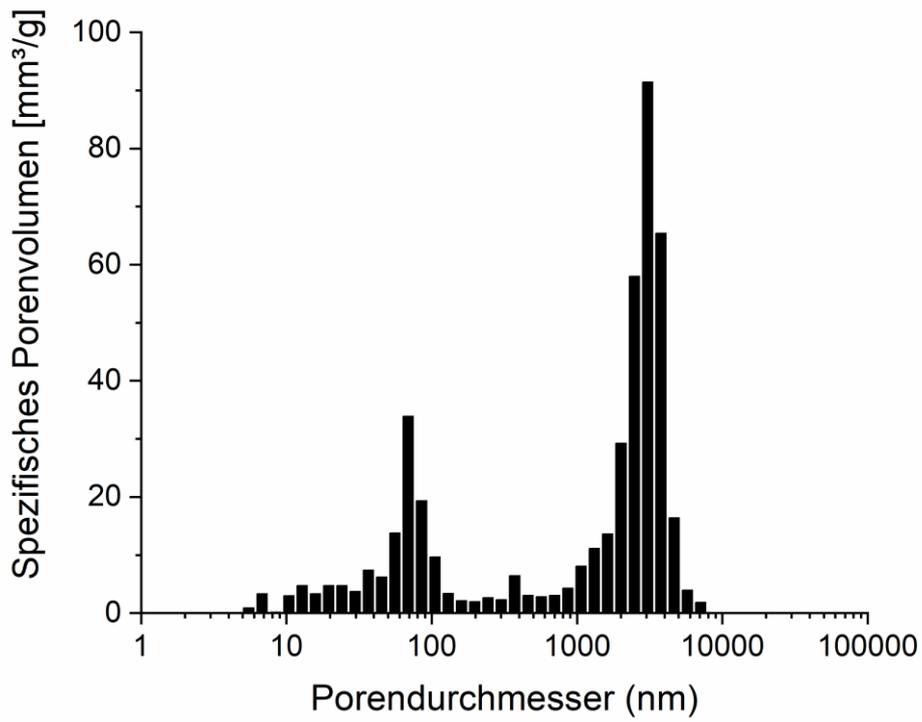


Abbildung 111: Ergebnisse der Quecksilberporosimetriemessungen des NMVP-750-Ar.

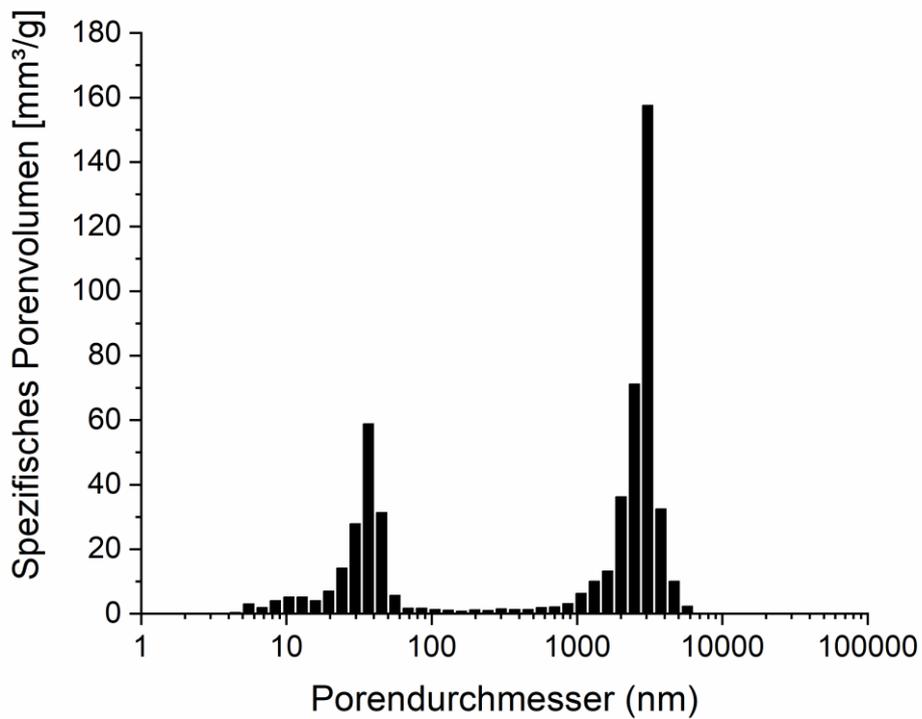


Abbildung 112: Über Quecksilberporosimetriemessungen ermittelte Porengrößenverteilung des NMVP-750-Ar/H₂.

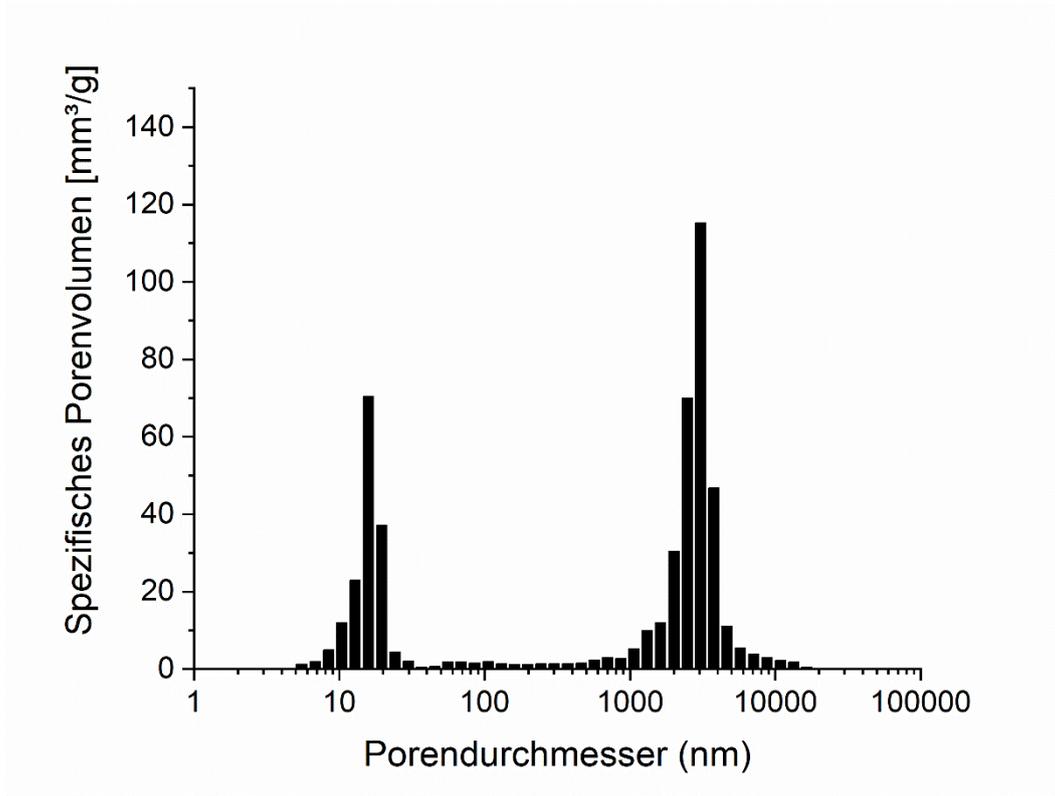


Abbildung 113: Über Quecksilberporosimetriemessungen ermittelte Porengrößenverteilung des HS7-800-5h-Ar/H₂.

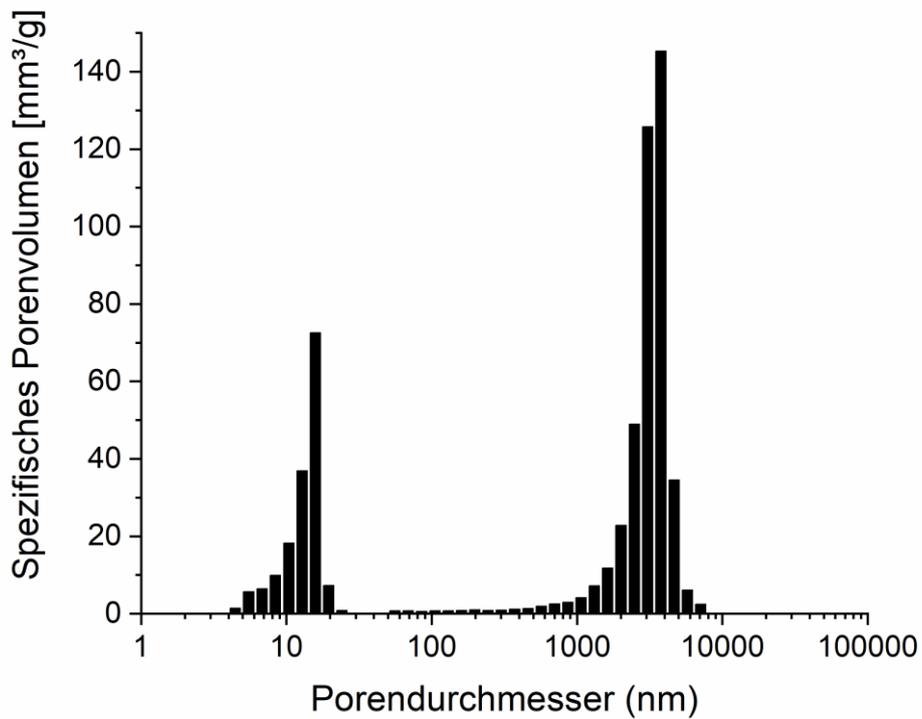


Abbildung 114: Über Quecksilberporosimetriemessungen ermittelte Porengrößenverteilung des HS7-800-5h-Ar/H₂.

12. Appendix

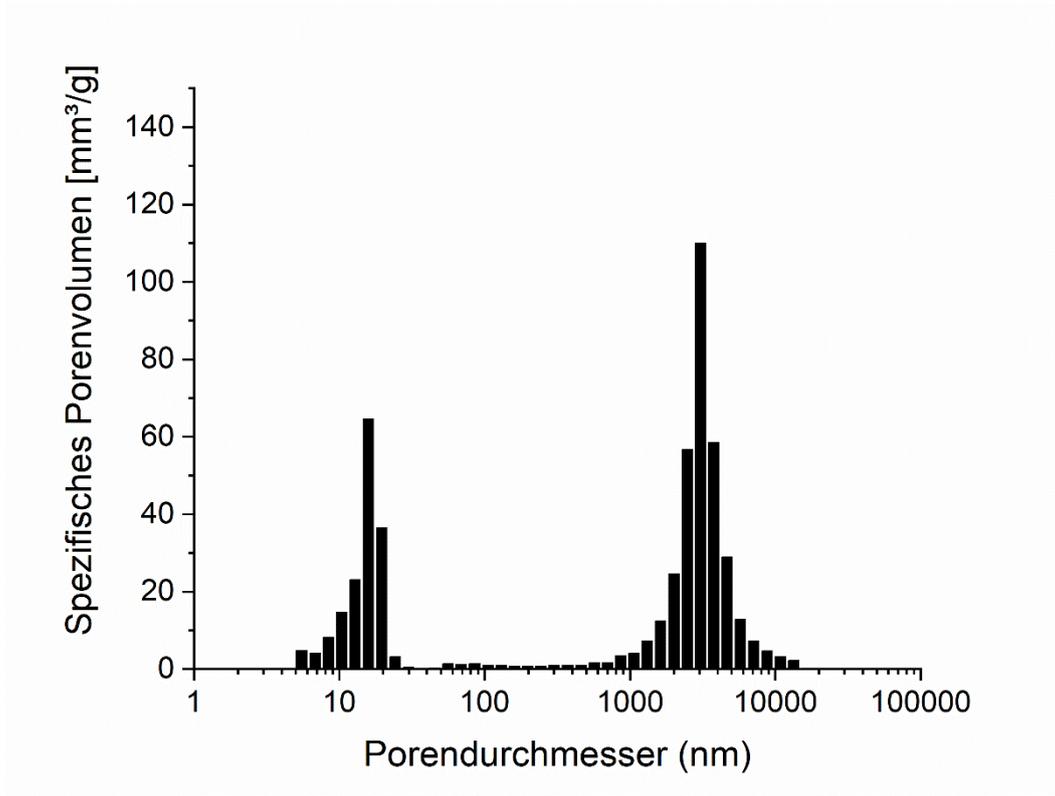


Abbildung 115 Über Quecksilberporosimetriemessungen ermittelte Porengrößenverteilung des HS7-850-3h-Ar.

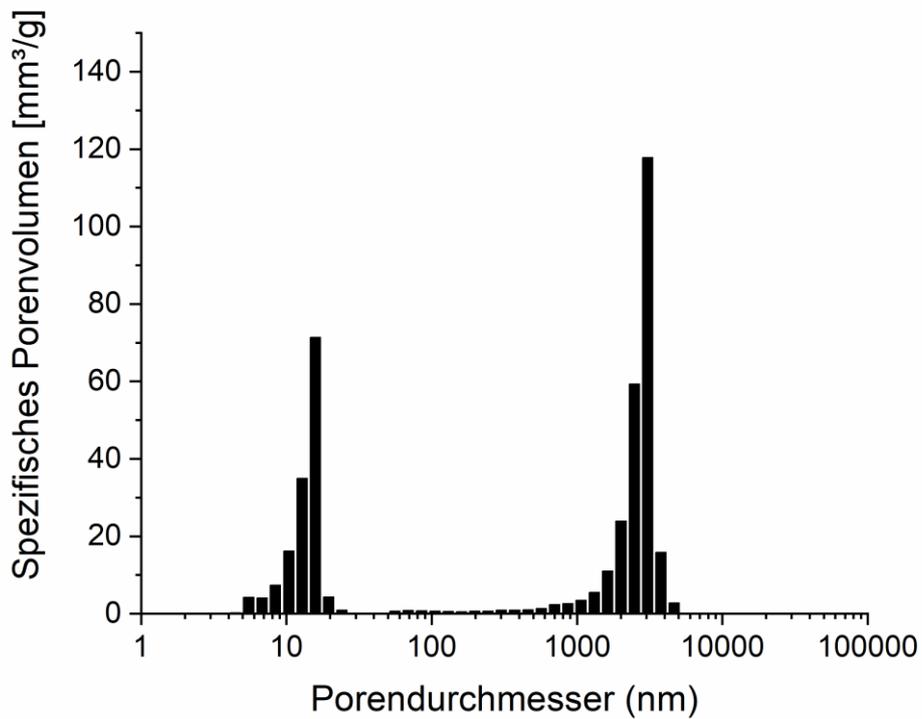


Abbildung 116: Über Quecksilberporosimetriemessungen ermittelte Porengrößenverteilung des HS7-800-5h-Ar.

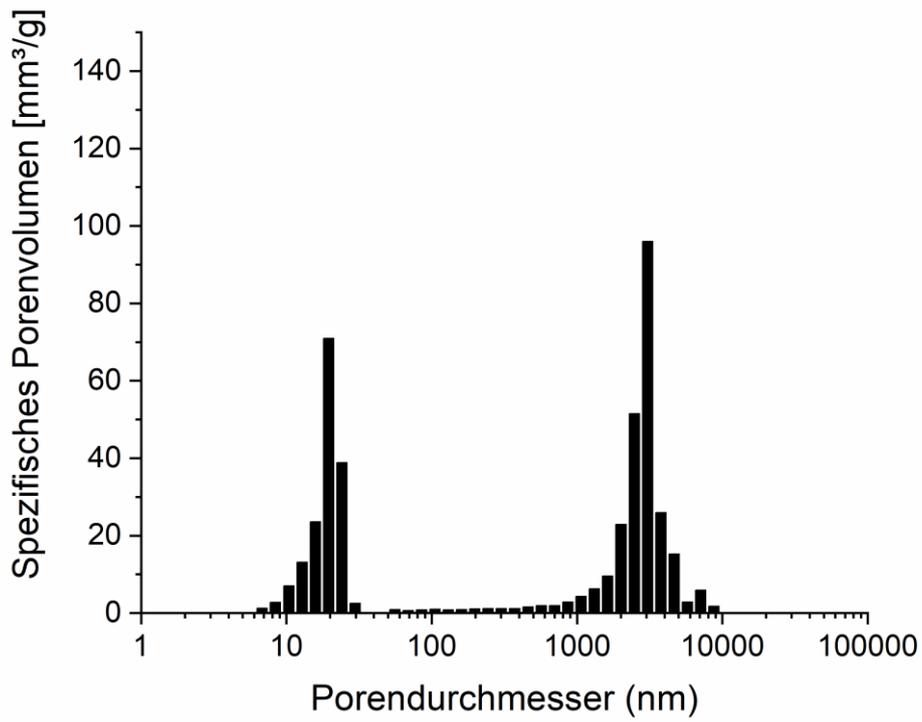


Abbildung 117: Über Quecksilberporosimetriemessungen ermittelte Porengrößenverteilung des HS7-850-5h-Ar.

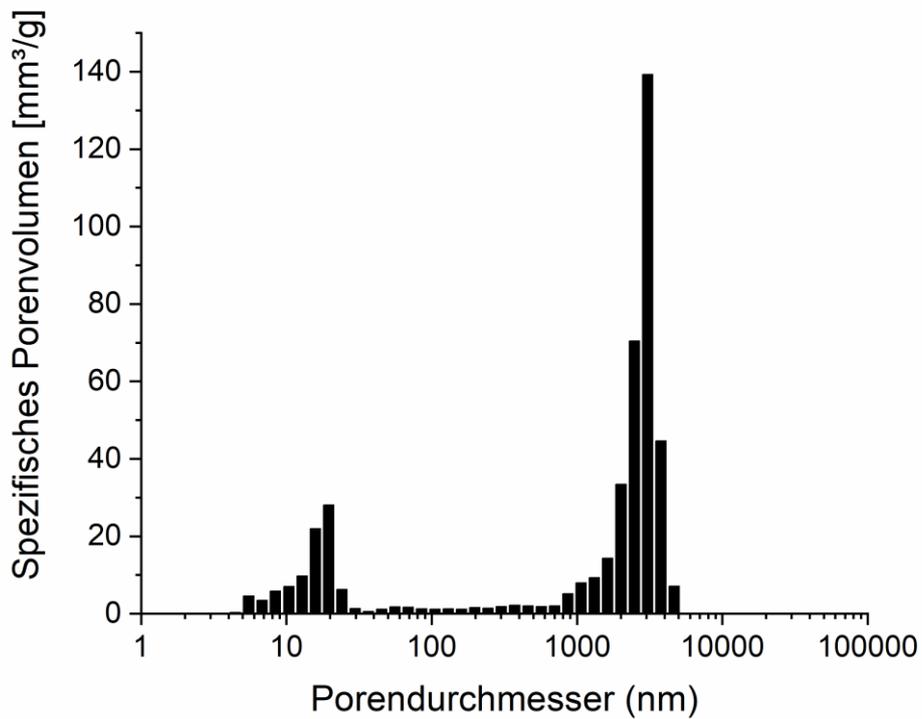


Abbildung 118: Über Quecksilberporosimetriemessungen ermittelte Porengrößenverteilung des HS6.

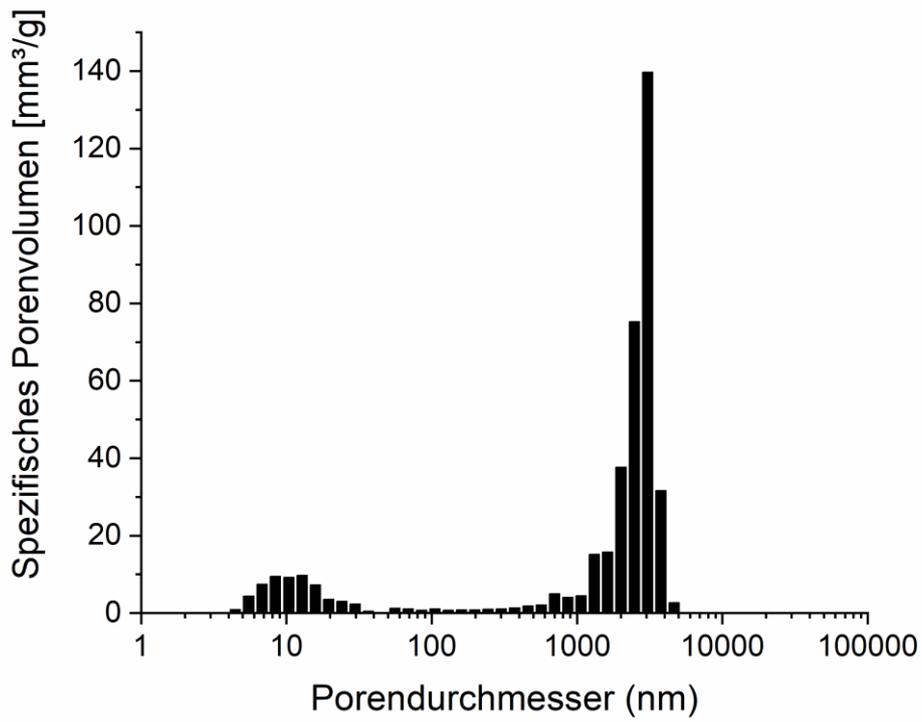


Abbildung 119: Über Quecksilberporosimetriemessungen ermittelte Porengrößenverteilung des HS5.

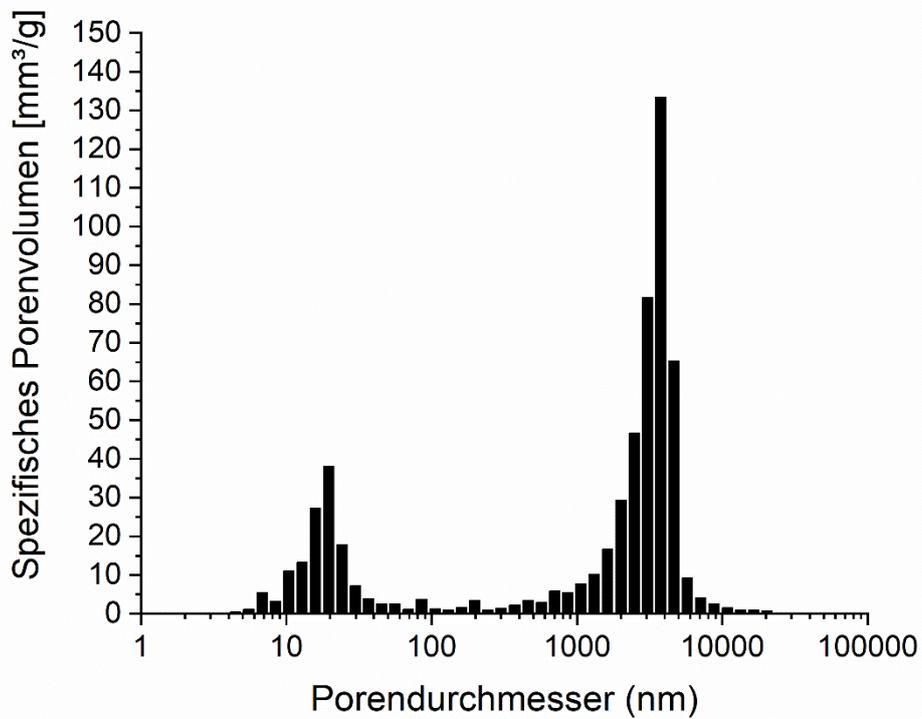


Abbildung 120 Über Quecksilberporosimetriemessungen ermittelte Porengrößenverteilung des HS4.

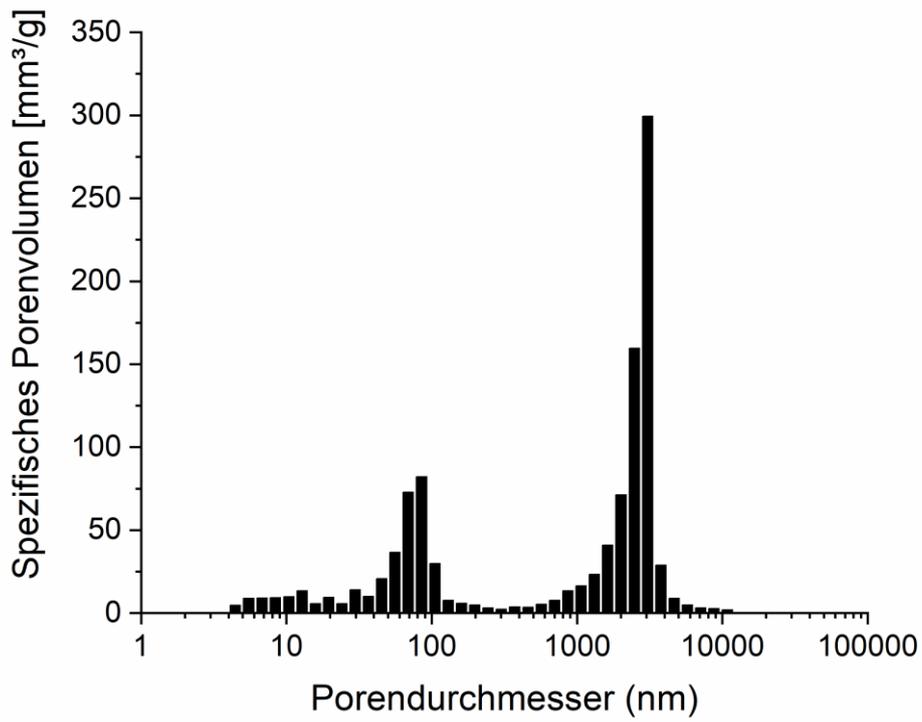


Abbildung 121: Über Quecksilberporosimetriemessungen ermittelte Porengrößenverteilung des NVP-C-850-Ar/H₂-fein.

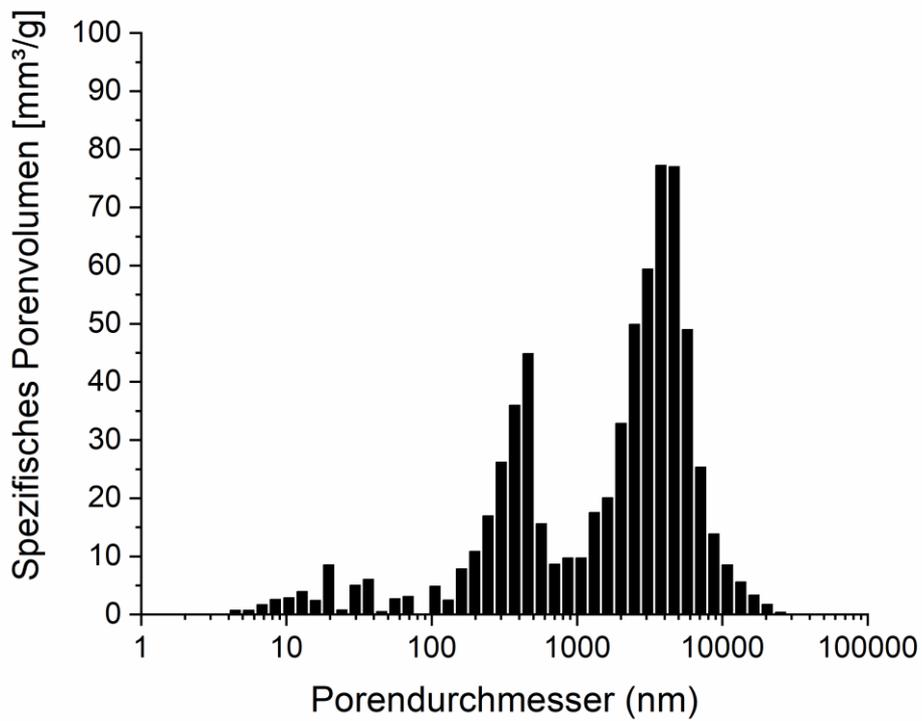


Abbildung 122: Über Quecksilberporosimetriemessungen ermittelte Porengrößenverteilung des NVP-C-850-Ar/H₂.

12. Appendix

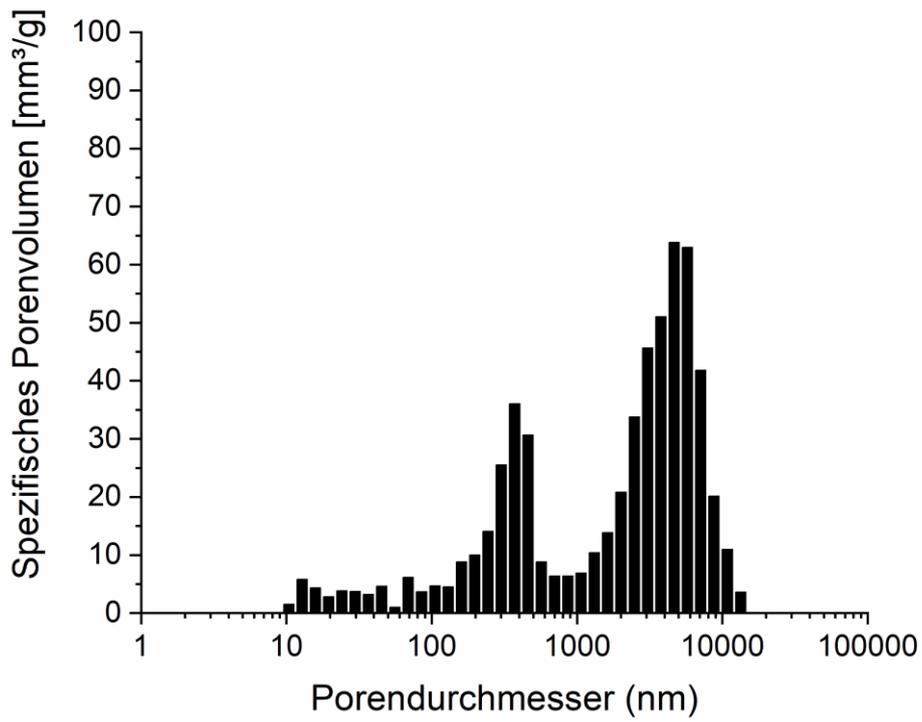


Abbildung 123: Über Quecksilberporosimetriemessungen ermittelte Porengrößenverteilung des NVP-C-800-Ar.

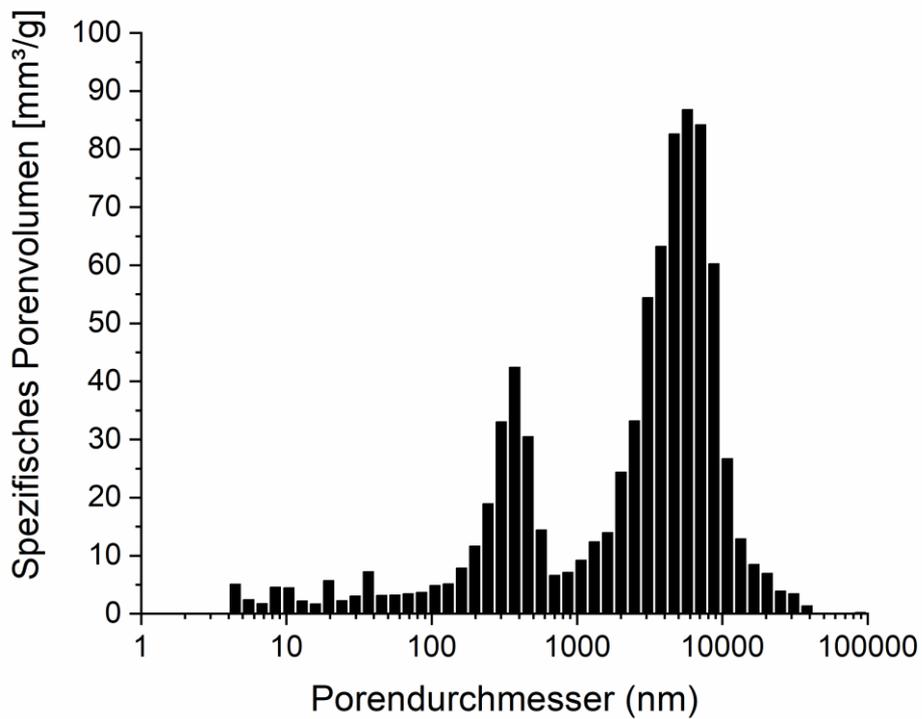


Abbildung 124: Über Quecksilberporosimetriemessungen ermittelte Porengrößenverteilung des NVP-C-850-Ar.

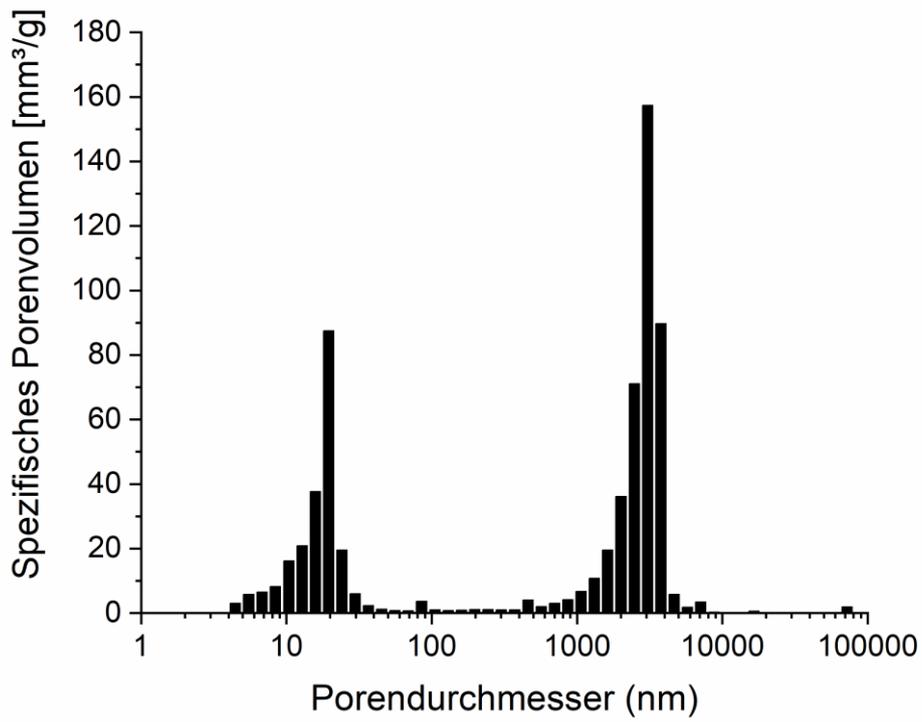


Abbildung 125: Über Quecksilberporosimetriemessungen ermittelte Porengrößenverteilung des Reproduktion 2-Ansatzes.

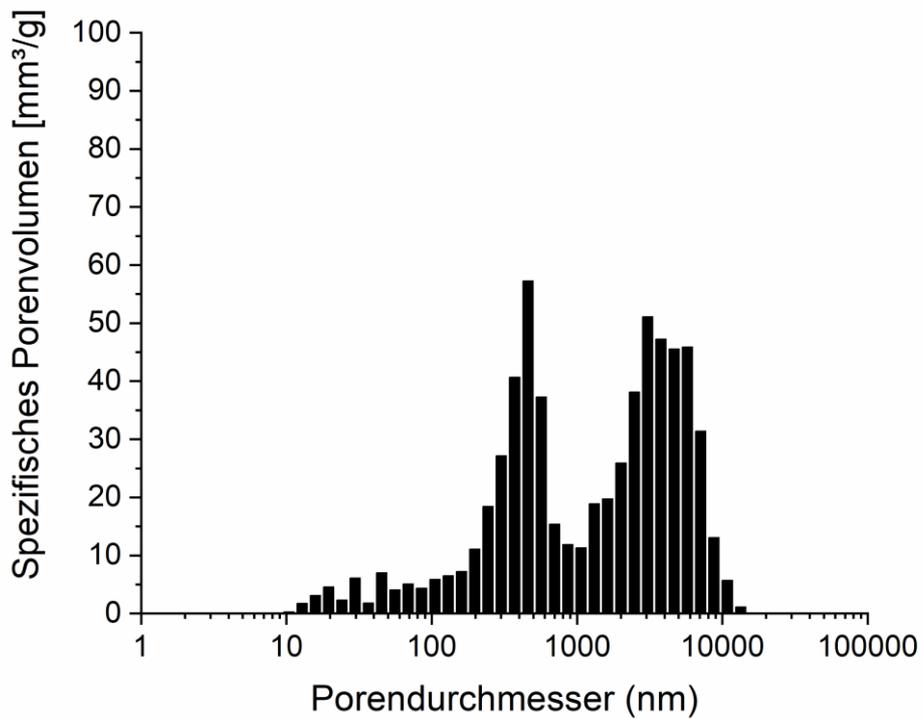


Abbildung 126 Über Quecksilberporosimetriemessungen ermittelte Porengrößenverteilung des NVP-C-900-Ar.

12. Appendix

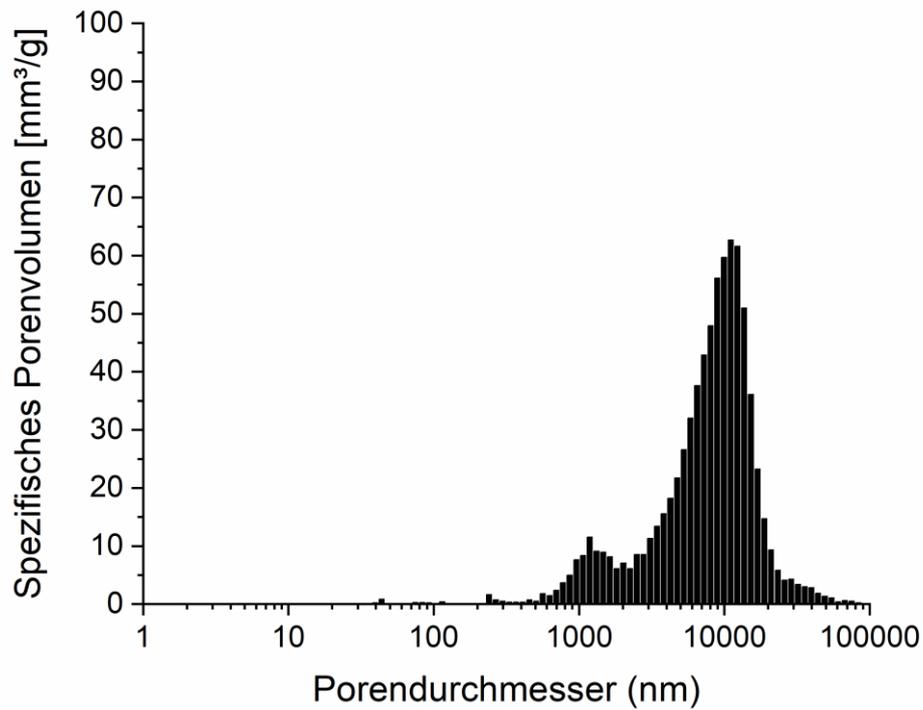


Abbildung 127 Über Quecksilberporosimetriemessungen ermittelte Porengrößenverteilung des NVP-C-950-Ar.

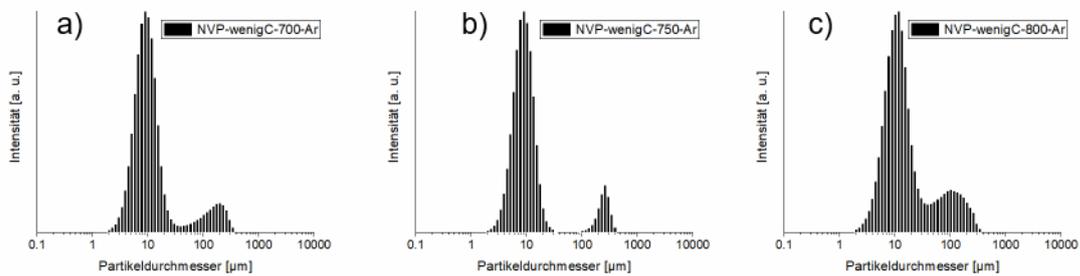


Abbildung 128: Ergebnisse der Messung der Partikelgrößenverteilung über die statische Lichtstreuung. a) NVP-wenigC-700-Ar, b) NVP-wenigC-750-Ar und c) NVP-wenigC-800-Ar.

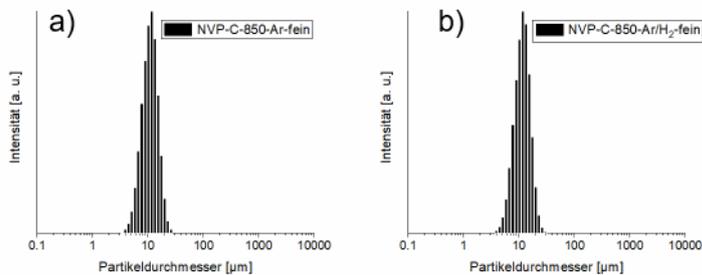


Abbildung 129: Ergebnisse der Partikelgrößenverteilung über statische Lichtstreuung. a) NVP-C-850-Ar-fein und b) NVP-C-850-Ar/H₂-fein.

12. Appendix

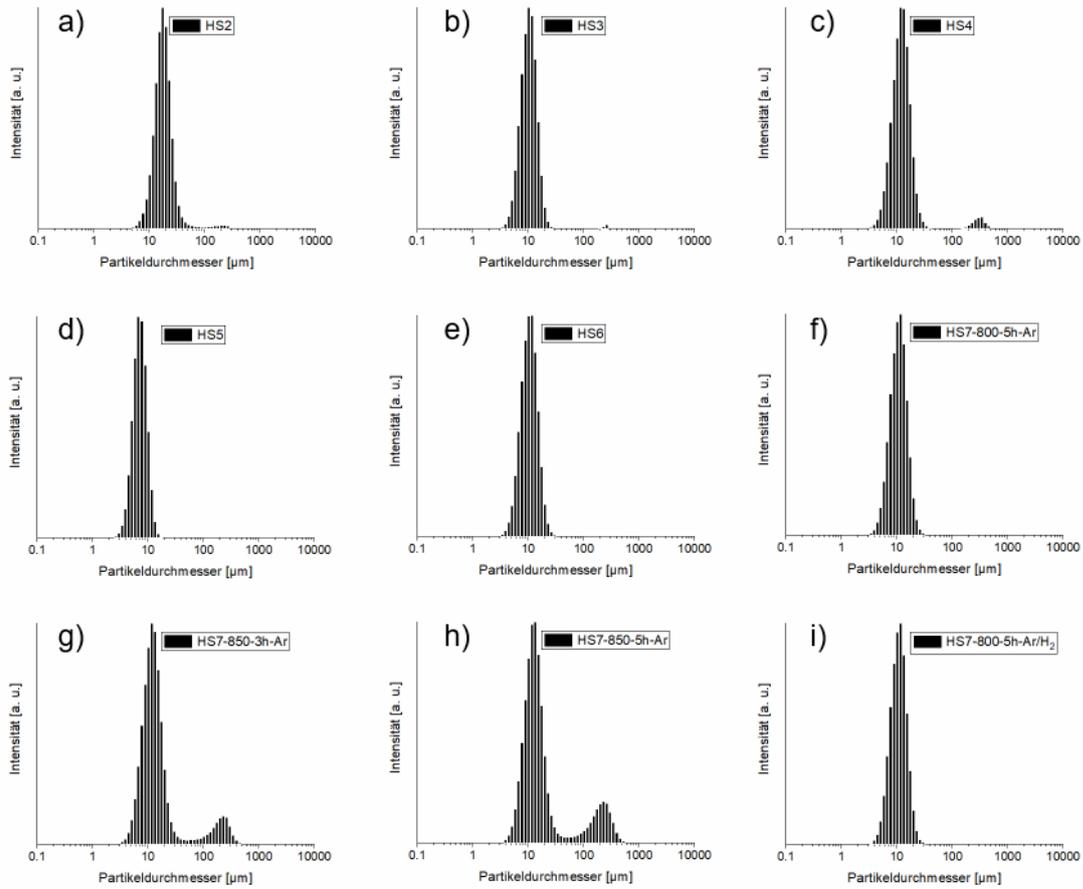


Abbildung 130: Ergebnisse der Partikelgrößenverteilung über statische Lichtstreuung. a) HS2, b) HS3, c) HS4, d) HS5, e) HS6, f) HS7-800-5h-Ar, g) HS7-850-3h-Ar, h) HS7-850-5h-Ar, i) HS7-800-5h-Ar/H₂.

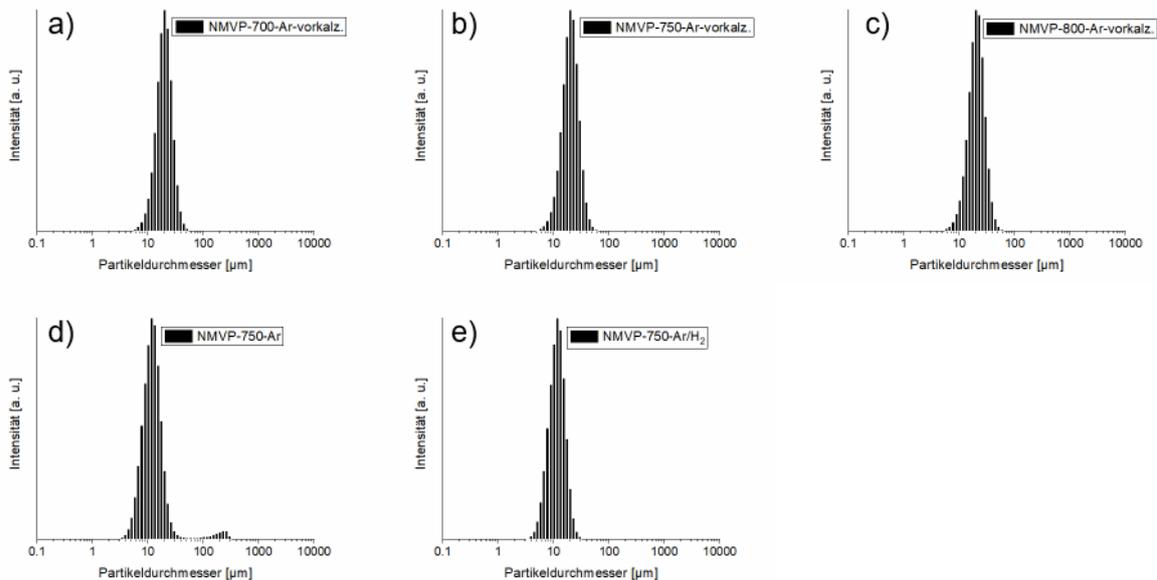


Abbildung 131: Ergebnisse der Messung der Partikelgrößenverteilung über statische Lichtstreuung. a) NMVP-700-Ar-vorkalz., b) NMVP-750-Ar-vorkalz., c) NMVP-800-Ar-vorkalz., d) NMVP-750-Ar und e) NMVP-750-Ar/H₂.

13. Abbildungsverzeichnis

| | |
|--|----|
| Abbildung 1: Schematischer Aufbau der Natrium-Ionen-Batterie. ²¹ | 3 |
| Abbildung 2: Schematische Darstellung der PBA-Struktur. ³⁸ | 6 |
| Abbildung 3: Charakteristische Lade- & Entladekurven unterschiedlich dotierter NVP-Kathoden mit dem Plateau bei 3.4 V. ⁶⁷ | 9 |
| Abbildung 4: Schematische Darstellung der Kristallstruktur des NVP mit der rhomboedrischen Raumgruppe R3c. ⁶⁷ | 10 |
| Abbildung 5: Schematische Darstellung der Kristallstruktur des NMVP mit der rhomboedrischen Raumgruppe R3c. ⁸⁶ | 12 |
| Abbildung 6: Abbildungen a) Lade- und Entladekurven des NMVP bis zum 60. Zyklus ⁸⁸ und b) Cyclovoltagramme des NMVP und NMVPF. ⁸⁷ | 12 |
| Abbildung 7: Schematische Darstellung der ethanolischen NVP/C-Synthese bestehend aus mahlen der ethanolischen Suspension, Sprühtrocknung und anschließendem Mahlvorgang und Kalzinierung oder direkter Kalzinierung. | 15 |
| Abbildung 8: Schematischer Übersicht über die wässrige Synthese der NVP/C-Komposite bestehend aus Lösen der Edukte in H ₂ O bei 72° C, anschließender Sprühtrocknung, darauffolgender Kalzinierung inklusive Mahlvorgang, erneuter Sprühtrocknung und abschließender zweiter Kalzinierung. | 18 |
| Abbildung 9: Schematische Darstellung der NMVP/C-Kompositsynthese analog der wässrigen NVP-Kompositsynthese bestehend aus Lösen der Edukte in H ₂ O bei 72° C, anschließender Sprühtrocknung, darauffolgender Kalzinierung inklusive Mahlvorgang, erneuter Sprühtrocknung und abschließender zweiter Kalzinierung. | 23 |
| Abbildung 10: Ergebnisse der In Situ-XRD-Messung von NVP-C-850-Ar zur Untersuchung der ablaufenden Zwei-Phasenreaktion zwischen Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ und NaV ₂ (PO ₄) ₃ während des Lade- und Entladevorganges..... | 30 |
| Abbildung 11: Oben: In situ-XRD-Messungen des ersten Lade- und Entladezyklus von NVP-C-850-Ar mit Zuordnung der Diffraktogramme zum Ladezustand zur Verdeutlichung der ablaufenden Zwei-Phasenreaktion zwischen Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ und NaV ₂ (PO ₄) ₃ . Unten: Ex situ-Untersuchungen von NVP-C-850-Ar während des ersten Ladevorgangs zur Verdeutlichung der erhaltenen Ergebnisse der In-situ-XRD-Messungen sowie zum Nachweis des parallelen Vorliegens von Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ und NaV ₂ (PO ₄) ₃ während des Lade- bzw. Entladevorganges inklusive der in jedem Ladezustand durchgeführten Rietveldanalyse. | 31 |
| Abbildung 12: Ergebnisse der GCPL-Messungen der Drei-Elektroden-Zellen des NVP-C-850-Ar gegen eine Natriumanode mit einer Natrium-Referenzelektrode mit FEC als Additiv des Elektrolyten. Rot: Lade- und Entladekurven der NVP-Kathode gegen Referenz, Schwarz: Na-Anode gegen Referenz und Blau NVP-Kathode gegen Na-Anode für jeweils den 1., 5. Und 100. Zyklus..... | 32 |
| Abbildung 13: Ergebnisse der GCPL-Messungen der Drei-Elektroden-Zellen des NVP-C-850-Ar gegen eine Natriumanode mit einer Natrium-Referenzelektrode und dem Elektrolyten ohne FEC als Additiv. Rot: Lade- und Entladekurve des NVP gegen Referenz, Schwarz: Na-Anode gegen Referenz; und Blau: Lade- und Entladekurve der NVP-Kathode gegen Na-Anode für jeweils den 1., 5. Und 100. Zyklus. | 33 |
| Abbildung 14: REM-Aufnahmen der verschiedenen Präkursor-Materialien: a) NVP-ohneC-Pre (0.1 % Kohlenstoff), b) NVP-wenigC-Pre (3.4 % Kohlenstoff), c) NVP-C-Pre (9.7 % Kohlenstoff)..... | 35 |
| Abbildung 15: Diffraktogramme der unterschiedlichen Präkursor-Materialien. Punkte: NVP-C-Pre inklusive der an dieser Probe durchgeführten Rietveldanalyse, Rot: NVP-wenigC-Pre, Blau: NVP-ohneC-Pre. Die Reflexe indiziert mit Δ sind dem NH ₄ VO ₃ , die Reflexe mit * dem NH ₄ H ₂ PO ₄ und die Reflexe mit + einer unidentifizierten Nebenphase zuzuordnen. | 36 |

13. Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|----|
| Abbildung 16: Thermogravimetrischen Analyse (a) die simultane Differentialthermoanalyse (b) der drei Präkursor-Materialien. Unten sind Spuren von CO ₂ , CO, NH ₃ sowie H ₂ O des FT-IR-Spektrum des NVP-C-Pre während der TGA-Messung zu sehen (c). Es wurde eine Argonatmosphäre mit einem Gasfluss von 50 ml/Min sowie eine Heizrate von 5 K/Min verwendet..... | 37 |
| Abbildung 17: Diffraktogramme der drei bei 750 °C unter Argon kalzinierten Materialien. Schwarz: NVP-C-750-Ar inklusive der an dieser Probe durchgeführten Rietveldanalyse, Rot: NVP-wenigC-750-Ar; Blau: NVP ohneC-750-Ar. | 39 |
| Abbildung 18: REM-Aufnahmen der kalzinierten Materialien a) NVP-ohneC-750-Ar (0.1 % C), b) NVP-wenigC-750-Ar (3.4 % C) und c) NVP-C-750-Ar (9.7 % C)..... | 40 |
| Abbildung 19: a-f) EDX-Scan der Probe NVP-ohneC-750-Ar bezüglich der Elemente Sauerstoff, Kohlenstoff, Natrium, Phosphor und Vanadium sowie g) gesamtes Spektrum der Probe. | 41 |
| Abbildung 20: REM-Aufnahmen der beiden mit Kohlenstoff bei 750 °C unter Argon kalzinierten Materialien a) NVP-wenigC-750-Ar und b) NVP-C-750-Ar..... | 43 |
| Abbildung 21: Vergleich der elektrochemischen Performanz von NVP-wenigC-750-Ar und NVP-C-750-Ar. a) Stabilitätstest mit einer C-Rate von 0.15 C, b) Ratentest mit verschiedenen C-Raten zwischen 0.075 C und 15 C c) dQ/dU-Kurven des NVP-wenigC-750-Ar und d) dQ/dU-Kurven des NVP-C-750-Ar. | 44 |
| Abbildung 22: Stabilitätstest von NVP-C-750-Ar und NVP-wenigC-750-Ar bei einer C-Rate von 1.5 C von Zyklus 1 – 500 bzw 3 C von Zyklus 501 - 1000. | 45 |
| Abbildung 23: REM-Aufnahmen der Querschliffe und der über Quecksilberporosimetrie ermittelten Porengrößenverteilung der Pulver von a) NVP-wenigC-750-Ar und b) NVP-C-750-Ar | 45 |
| Abbildung 24: REM-Aufnahmen der Querschliffe der Elektroden von a) unzyklierten NVP-C-750-Ar b) unzyklierten NVP-wenigC-750-Ar c) zyklisiertem NVP-C-750-Ar und d) zyklisiertem NVP-wenigC-750-Ar..... | 46 |
| Abbildung 25: Diffraktogramme der unzyklierten sowie zyklisierten Elektroden von NVP-C-750-Ar und NVP-wenigC-750-Ar inklusive durchgeführter Rietveldanalysen. Für die Rietveldanalyse wurden NaF, Al und NVP als vorliegende Verbindungen angenommen. Aufgrund der Textur der Al-Folie wurde der Beitrag der Al-Phase mit der Le Bail Methode berücksichtigt | 47 |
| Abbildung 26: Lade- und Entladekurven der von NVP-wenigC-750-Ar und NVP-C-750-Ar bei unterschiedlichen C-Raten während der Ratentests. a) Zyklus 10 bei 0.15 C, b) Zyklus 50 bei 3 C, c) Zyklus 60 bei 4.5 C, d) Zyklus 70 bei 7.5 C, e) Zyklus 80 bei 15 C und f) Zyklus 90 bei 0.15 C. | 49 |
| Abbildung 27: REM-Aufnahmen der Querschliffe von a) NVP-C-750-Ar, b) NVP-800-C-Ar, c) NVP-C-850-Ar, d) NVP-C-900-Ar und e) NVP-C-950-Ar..... | 51 |
| Abbildung 28: REM-Aufnahmen der Partikel von a) NVP-C-Pre, b) NVP-C-750-Ar, c) NVP-C-800-Ar, d) NVP-C-850-Ar, e) NVP-C-900-Ar und f) NVP-C-950-Ar..... | 52 |
| Abbildung 29: a) Röntgendiffraktogramme der Verbindungen NVP-C-750-Ar, NVP-C-800-Ar, NVP-C-850-Ar, NVP-C-900-Ar und NVP-C-950-Ar sowie b) die beispielhafte Rietveldanalyse mit Hilfe des VC und des rhomboedrischen NVP mit einer festen Na-Lage von (0.72176, 0, 0.25) am NVP-C-850-Ar. | 54 |
| Abbildung 30: Rietveldanalysen der Verbindungen NVP-C-750-Ar, NVP-C-800-Ar und NVP-C-850-Ar. a) Unter der Annahme des Vorliegens einer rhomboedrischen NVP-Struktur mit einer allgemeinen Na-Lage (0.03608, 0.31773, 0.06732) und keiner weiteren Phase, b) die Annahme der gleichen Phase sowie des als Nebenphase vorliegenden VC _x | 55 |
| Abbildung 31: Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen zwischen 2.3 V und 3.9 V von NVP-C-750-Ar bis NVP-C-950-Ar. a) Stabilitätstest bei einer Stromrate 0.15 C, b) C-Ratentest bei verschiedenen Stromraten zwischen 0.075 C und 15 C und c) Auftragung der verfügbaren Kapazität bei unterschiedlichen C-Raten. | 58 |

13. Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|----|
| Abbildung 32: REM-Aufnahmen a) der Partikel und b) Querschliffe von NVP-C-850-Ar/H ₂ . | 61 |
| Abbildung 33: Diffraktogramme der Materialien NVP-C-850-Ar und NVP-C-850-Ar/H ₂ im Vergleich inklusive der Rietveldanalyse. | 61 |
| Abbildung 34: Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen zwischen 2.3 V und 3.9 V der Materialien NVP-C-850-Ar und NVP-C-850-Ar/H ₂ . a) Stabilitätstest bei 0.15 C, b) Ratentest bei verschiedenen Stromraten zwischen 0.075 C und 15 C, c) Lade- und Entladekurve bei 15 C bei Zyklus 74, d) Lade- und Entladekurve nach dem Ratentest bei 0.15 C bei Zyklus 96. | 62 |
| Abbildung 35: REM-Aufnahmen des NVP-C-850-Ar/H ₂ -fein von a) Pulver (Streupräparat) und b) Querschliff. | 64 |
| Abbildung 36: Ergebnisse der elektrochemischen Messungen von NVP-C-850-Ar/H ₂ und NVP-C-850-Ar/H ₂ -fein. a) Stabilitätstest bei 0.15 C, b) Ratentest bei C-Raten zwischen 0.075 C und 15 C, c) Lade- und Entladekurve bei 15 C und d) Lade- und Entladekurve nach dem Zurückkehren auf niedrige Ströme bei 0.15 C. | 66 |
| Abbildung 37: Röntgendiffraktogramme von NVP-C-850-Ar/H ₂ und NVP-C-850-Ar/H ₂ -fein inklusive der durchgeführten Rietveldanalyse. | 67 |
| Abbildung 38: Ergebnisse der elektrochemischen Messungen von NVP-C-750-Ar, NVP-C-800-Ar, NVP-C-850-Ar, NVP-C-900-Ar und NVP-C-950-Ar. a) Kapazität auf Aktivmaterial bezogen und b) Kapazität auf die Elektrode bezogen. | 69 |
| Abbildung 39: REM-Aufnahme des ersten Hochskalierungsversuchs HS1 vom a) Präkursor und b) dem kalzinierten Material. | 70 |
| Abbildung 40: REM-Aufnahmen der verschiedenen Hochskalierungsansätze nach dem ersten Sprühtrocknungsschritt. a) Präkursor des HS2, b) vorkalziniertes HS2, c) Präkursor des HS3, d) vorkalziniertes HS3, e) vorkalziniertes HS4 und f) vorkalzinierte Stufe des HS5/HS6-Pre. | 71 |
| Abbildung 41: Röntgendiffraktogramme der vorkalzinierten Ansätze HS2-HS6. Für die per Rietveldanalyse berechnete Kurve wurde phasenrein vorliegendes Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ angenommen. | 72 |
| Abbildung 42: REM-Aufnahmen der Hochskalierungsansätze nach dem zweiten Sprühtrocknen. a) HS2-unkalziniert b) HS2-kalziniert, c) HS3-unkalziniert, d) HS3-kalziniert, e) HS4-unkalziniert, f) HS4-kalziniert, g) HS5-unkalziniert, h) HS5-kalziniert, i) HS6-unkalziniert, j) HS6-kalziniert. | 74 |
| Abbildung 43: Röntgendiffraktogramme der HS-Chargen: HS2, HS3, HS4, HS5 und HS6. Zur Berechnung der kalkulierten Kurve über die Rietveldanalyse wurden NVP und VC als vorliegende Phasen angenommen. Mit # und * sind zwei nicht identifizierte Nebenphasen gekennzeichnet. | 76 |
| Abbildung 44: Ergebnisse der elektrochemischen Messungen der Hochskalierungsansätze HS2, HS3, HS4, HS5 und HS6. Links: Stabilitätstests bei einer Stromrate von 1.5 C. Rechts: Ratentest bei verschiedenen C-Raten zwischen 0.075 C und 15 C. | 77 |
| Abbildung 45: REM-Aufnahmen des HS7-Ansatzes. a) Präkursor, b) vorkalziniertes Pulver, c) HS7-800-5h-Ar, d) HS7-850-3h-Ar, e) HS7-850-5h-Ar und f) HS7-850-5h-Ar/H ₂ . | 79 |
| Abbildung 46: Röntgendiffraktogramme der Verbindungen HS7-800-5h-Ar, HS7-850-3h-Ar und HS7-850-5h-Ar inklusive der durchgeführten Rietveldanalyse. | 80 |
| Abbildung 47: Ergebnisse der C-Raten- und Stabilitätstests von HS7-800-5h-Ar, HS7-800-5h-Ar und HS7-800-5h-Ar/H ₂ . | 81 |
| Abbildung 48: REM-Aufnahmen der Querschliffe von a) NVP-C-850-Ar/H ₂ -fein und b) HS7-800-5h-Ar/H ₂ . | 82 |
| Abbildung 49: Ergebnisse der elektrochemischen Messungen von HS7-800-5h-Ar/H ₂ mit einer geringeren Flächenbeladung von 2.77 mgcm ² sowie der höheren von 3.3 mgcm ² . Link: Stabilitätstests von HS7-800-5h-Ar/H ₂ bei einer Stromrate von 1 C; Rechts: C-Ratentest von HS7-800-5h-Ar/H ₂ 2.77 mgcm ² und HS7-800-5h-Ar/H ₂ -3.3 mgcm ² bei C-Raten zwischen 0.015 C und 15 C. | 82 |

13. Abbildungsverzeichnis

| | |
|--|-----|
| Abbildung 50: Röntgendiffraktogramme sowie die an den Proben durchgeführten Rietveldanalysen des Hochskalierungsansatzes HS7-800-5h-Ar/H ₂ sowie der Reproduktionsansätze Reproduktion 1 und Reproduktion 2. Zur Berechnung der Rietveldanalyse wurden Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ und VC als präsen angenommen..... | 83 |
| Abbildung 51: REM-Aufnahmen der NMVP-Synthese des a) Präkursors (Streupräparat) und des b) vorkalziniertem Pulvers (Streupräparat)..... | 86 |
| Abbildung 52: a) TG-Messung des NMVP-Pre und b) simultane DSC-Messung des NMVP-Pre in einem Temperaturbereich von 30°C bis 1000°C. Die Heizrate betrug: 5 KMin, wobei die Messung unter Ar-Atmosphäre durchgeführt worden ist..... | 87 |
| Abbildung 53: Diffraktogramme von NMVP-700-Ar-vorkalz, NMVP-750-Ar-vorkalz und NMVP-800-Ar-vorkalz. Für die Berechnung der kalkulierten Kurve mittels Rietveldanalyse wurde ausschließlich die rhomboedrische R3c-Struktur des NMVP als präsent angenommen. | 88 |
| Abbildung 54: Ergebnisse der elektrochemischen Messungen von NMVP-700-Ar-vorkalz, NMVP-750-Ar-vorkalz und NMVP-800-Ar-vorkalz. a) Stabilitätstest bei konstanter C-Rate von 1 C und b) Ratentest bei verschiedenen Stromraten zwischen 0.05 C und 10 C. | 90 |
| Abbildung 55: REM-Aufnahmen des zweimal gesprühten NMVP. a),c) und e) sind Aufnahmen des jeweiligen Pulvers als Streupräparats, während b), d) und f) Querschnittaufnahmen des jeweiligen Materials sind..... | 91 |
| Abbildung 56: a-f) EDX-Scan der Probe NMVP-750-Ar bezüglich der Elemente Sauerstoff, Kohlenstoff, Natrium, Phosphor und Vanadium anhand des Querschliffs einer Elektrode sowie a) Elektronenbild der Probe..... | 92 |
| Abbildung 57: Röntgendiffraktogramme der Verbindungen NMVP-750-Ar und NMVP-750-Ar/H ₂ inklusive der jeweils durchgeführten Rietveldanalyse..... | 93 |
| Abbildung 58: Ergebnisse der elektrochemischen Messungen von NMVP-750-Ar und NMVP-750-Ar/H ₂ a) Stabilitätstest bei einer Stromrate von 1 C, b) Ratentest bei C-Raten zwischen 0.05 und 10 C, c+d) Lade- und Entladekurve sowie differentielle Kapazität im Vergleich zum NMVP-750-Ar-vorkalz..... | 94 |
| Abbildung 59:REM-Aufnahmen der Querschliffe von a) einer unzyklierten NMVP-750-Ar/H ₂ -Elektrode und b) einer NMVP-750-Ar/H ₂ -Elektrode nach 910 Zyklen sowie d) Differentielle Kapazität der Zyklen 10-910..... | 95 |
| Abbildung 60: Röntgendiffraktogramme einer unzyklierten NMVP-750-Ar/H ₂ -Elektrode sowie einer NMVP-750-Ar/H ₂ -Elektrode nach 910 Zyklen. Zur Berechnung der Rietveldkurve wurde für beide die NMVP-Phase und Al sowie beim NMVP-750-Ar/H ₂ -910 Zyklen zusätzlich NaF. Aufgrund der Textur der Al-Folie wurde der Beitrag der Al-Phase mit der Le Bail Methode berücksichtigt | 96 |
| Abbildung 61: REM-Aufnahmen der Querschliffe von a) HS7-800-5h-Ar/H ₂ und b) NMVP-750-Ar/H ₂ | 99 |
| Abbildung 62: Ergebnisse der elektrochemischen Messungen von HS7-850-5h-Ar/H ₂ und NMVP-750-Ar/H ₂ . a) Stabilitätstest bei einer Stromrate von 1C der Proben NMVP-750-Ar/H ₂ und HS7-850-5h-Ar/H ₂ ; b) C-Ratentest der Proben NMVP-750-Ar/H ₂ und HS7-850-5h-Ar/H ₂ bei Stromraten zwischen 0.05C und 10C..... | 99 |
| Abbildung 63: REM-Aufnahmen der Granulate von a) Na ₃ MnTi(PO ₄) ₃ und b) Na ₃ MnZr(PO ₄) ₃ | 103 |
| Abbildung 64: TG-IR-Messung des NVP-ohneC-Pre. Links: 3D-Darstellung der TG-IR-Messung des NVP-ohneC-Pre; Rechts: IR-Spektrum der während der TG bei unterschiedlichen Temperaturen abgegebenen Gase inklusive der darüber bestimmten Gase. | 117 |
| Abbildung 65: TG-IR-Messung des NVP-wenigC-Pre. Links: 3D-Darstellung der TG-IR-Messung des NVP-wenigC-Pre; Rechts: IR-Spektrum der während der TG bei unterschiedlichen Temperaturen abgegebenen Gase inklusive der darüber bestimmten Gase. | 118 |

13. Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|-----|
| Abbildung 66: TG-IR-Messung des NVP-C-Pre. Links: 3D-Darstellung der TG-IR-Messung des NVP-C-Pre; Rechts: IR-Spektrum der während der TG bei unterschiedlichen Temperaturen abgegebenen Gase inklusive der darüber bestimmten Gase..... | 118 |
| Abbildung 67: REM-Aufnahmen der Querschliffe von a) NVP-wenigC-700-Ar, b) NVP-wenigC-750-Ar und c) NVP-wenigC-800-Ar..... | 118 |
| Abbildung 68: Die FT-IR-Spuren der TGA-DSC-Messung des NVP-wenigC-Pre..... | 119 |
| Abbildung 69: Die FT-IR-Spuren der TGA-DSC-Messung des NVP-ohneC-Pre..... | 119 |
| Abbildung 70: Röntgendiffraktogramm sowie zugehörige Rietveldanalyse des eingesetzten Ammoniumdihydrogenphosphats. | 120 |
| Abbildung 71: Röntgendiffraktogramm sowie zugehörige Rietveldanalyse des eingesetzten Ammoniummetavanadat..... | 120 |
| Abbildung 72: Röntgendiffraktogramme der Materialien NVP-wenigC-700-Ar, NVP-wenigC-750-Ar und NVP-wenigC-800-Ar inklusive der durchgeführten Rietveldanalysen. | 121 |
| Abbildung 73: Elektrochemische Performanz der Materialien NVP-wenigC-700-Ar, NVP-wenigC-750-Ar und NVP-wenigC-800-Ar. a) Stabilitätstest bei einer Stromrate von 0.15 C b) C-Ratentest bei unterschiedlichen Strömen zwischen 0.075 C bis 15 C..... | 121 |
| Abbildung 74: Rietveldanalysen des NVP-C-850-Ar unter der Annahme von einer vorliegenden NVP-Phase sowie einer VC _x -Nebenphase. Oben: a) Na ² -Position auf der 18e-Lage, b) Na(2)-Position auf der 36f-Lage. | 122 |
| Abbildung 75: EDX-Untersuchungen am Querschliff einer Elektrode von NVP-C-850-Ar. a) Elektronenbild sowie die Verteilungen der verschiedenen Elemente b) Sauerstoff, c) Kohlenstoff, d) Natrium, e) Phosphor und f) Vanadium..... | 123 |
| Abbildung 76: Röntgendiffraktogramm des NVP-ohneC-Pre inklusive der Rietveldanalyse. | 123 |
| Abbildung 77: Röntgendiffraktogramm des NVP-wenigC-Pre inklusive der Rietveldanalyse. | 124 |
| Abbildung 78: ATR-IR-Messungen der Precursormaterialien NVP-ohneC-Pre, NVP-wenigC-Pre und NVP-C-Pre..... | 124 |
| Abbildung 79: IR-Messungen der bei unterschiedlichen Temperaturen in Ar oder Ar/H ₂ und teilweise ohne Kohlenstoff kalzinierten NVP-Materialien. | 125 |
| Abbildung 80: Röntgendiffraktogramm von NVP-C-750-Ar inklusive der Rietveldanalyse. Als Grundlage diente die NVP-Struktur mit Na(2) auf der 6b-36f-Lage..... | 125 |
| Abbildung 81: Röntgendiffraktogramm von NVP-C-800-Ar inklusive der Rietveldanalyse. Als Grundlage diente die NVP-Struktur mit Na(2) auf der 6b-36f-Lage sowie eine vorliegende VC _x -Phase..... | 126 |
| Abbildung 82: Röntgendiffraktogramm von NVP-C-850-Ar inklusive der Rietveldanalyse. Als Grundlage diente die NVP-Struktur mit Na(2) auf der 6b-36f-Lage sowie eine vorliegende VC _x -Phase..... | 126 |
| Abbildung 83: Röntgendiffraktogramm von NVP-C-900-Ar inklusive der Rietveldanalyse. Als Grundlage diente die NVP-Struktur mit Na(2) auf der 6b-36f-Lage, einer vorliegenden VC _x -Phase sowie ein vorliegendes Na ₃ V(PO ₄) ₂ | 127 |
| Abbildung 84: Röntgendiffraktogramm von NVP-C-900-Ar inklusive der Rietveldanalyse. Als Grundlage diente die NVP-Struktur mit Na(2) auf der 6b-36f-Lage sowie ein vorliegendes Na ₃ V(PO ₄) ₂ | 127 |
| Abbildung 85: Röntgendiffraktogramm sowie die zugehörige Rietveldanalyse des HS3-vorkalz. Zur Berechnung der Rietveldanalyse wurden die NVP-Phase und VC als Nebenphase angenommen. | 128 |
| Abbildung 86: Röntgendiffraktogramm sowie die zugehörige Rietveldanalyse des HS4-vorkalz. Zur Berechnung der Rietveldanalyse wurden die NVP-Phase und VC als Nebenphase angenommen. | 128 |

13. Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|-----|
| Abbildung 87: Röntgendiffraktogramm sowie die zugehörige Rietveldanalyse des HS5/6-vorkalz. Zur Berechnung der Rietveldanalyse wurden die NVP-Phase und VC als Nebenphase angenommen. | 129 |
| Abbildung 88: Röntgendiffraktogramm sowie die zugehörige Rietveldanalyse des HS3-Ansatzes. Zur Berechnung der Rietveldanalyse wurden die NVP-Phase und VC als Nebenphase angenommen. | 129 |
| Abbildung 89: Röntgendiffraktogramm sowie die zugehörige Rietveldanalyse des HS4-Ansatzes. Zur Berechnung der Rietveldanalyse wurden die NVP-Phase und VC als Nebenphase angenommen. | 130 |
| Abbildung 90: Röntgendiffraktogramm sowie die zugehörige Rietveldanalyse des HS5-Ansatzes. Zur Berechnung der Rietveldanalyse wurden die NVP-Phase und VC als Nebenphase angenommen. | 130 |
| Abbildung 91: Röntgendiffraktogramm sowie die zugehörige Rietveldanalyse des HS6-Ansatzes. Zur Berechnung der Rietveldanalyse wurden die NVP-Phase und VC als Nebenphase angenommen. | 131 |
| Abbildung 92: Röntgendiffraktogramm sowie die zugehörige Rietveldanalyse des HS7-850-3h-Ar. Zur Berechnung der Rietveldanalyse wurden die NVP-Phase und VC als Nebenphase angenommen. | 131 |
| Abbildung 93: Röntgendiffraktogramm sowie die zugehörige Rietveldanalyse des HS7-850-5h-Ar/H ₂ . Zur Berechnung der Rietveldanalyse wurden die NVP-Phase und VC als Nebenphase angenommen. | 132 |
| Abbildung 94: Röntgendiffraktogramm sowie die zugehörige Rietveldanalyse des HS7-800-5h-Ar/H ₂ . Zur Berechnung der Rietveldanalyse wurden die NVP-Phase und VC als Nebenphase angenommen. | 132 |
| Abbildung 95: Über statische Lichtstreuung ermittelte Partikelgrößenverteilungen der bei unterschiedlichen Temperaturen in Ar oder Ar/H ₂ kalzinierten NVP-Materialien. | 133 |
| Abbildung 96: Elektrochemische Performanz der Materialien NVP-wenigC-700-Ar, NVP-wenigC-750-Ar und NVP-wenigC-800-Ar. a) Stabilitätstest bei einer Stromrate von 0.15 C b) Ratentest bei unterschiedlichen Stromraten zwischen 0.075 C bis 15 C. Kohlenstoff wurde als Aktivmaterial betrachtet. | 133 |
| Abbildung 97: Elektrochemische Performanz der Materialien NVP-wenigC-750-Ar und NVP-C-750-Ar. a) Stabilitätstest bei einer Stromrate von 0.15 C b) Ratentest bei unterschiedlichen Strömen zwischen 0.075 C bis 15 C. Kohlenstoff wurde als Aktivmaterial betrachtet. | 134 |
| Abbildung 98: Stabilitätstest von NVP-C-750-Ar und NVP-wenigC-750-Ar bei einer C-Rate von 1.5 C bzw 3 C. Kohlenstoff wurde als Aktivmaterial betrachtet. | 134 |
| Abbildung 99: Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen von NVP-C-750-Ar bis NVP-C-950-Ar. a) Stabilitätstest bei einer Stromrate von 0.15 C, b) Ratentest bei verschiedenen Stromraten bis zu 15 C. Kohlenstoff wurde als Aktivmaterial betrachtet. | 134 |
| Abbildung 100: Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen von NVP-C-850-Ar bis NVP-C-850-Ar/H ₂ . a) Stabilitätstest bei einer Stromrate von 0.15 C, b) Ratentest bei verschiedenen Stromraten bis zu 15 C. Kohlenstoff wurde als Aktivmaterial gerechnet. | 135 |
| Abbildung 101: Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen von NVP-C-850-Ar/H ₂ bis NVP-C-850-Ar/H ₂ -fein. a) Stabilitätstest bei 0.15 C, b) Ratentest bei verschiedenen Stromraten bis zu 15 C. Kohlenstoff als Aktivmaterial betrachtet. | 135 |
| Abbildung 102: Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen von HS2. a) Stabilitätstest bei einer Stromrate von 0.15 C, b) Ratentest bei verschiedenen Stromraten bis zu 15 C. Kohlenstoff wurde als Aktivmaterial betrachtet. | 136 |
| Abbildung 103: Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen von HS4. a) Stabilitätstest bei einer Stromrate von 0.15 C, b) Ratentest bei verschiedenen Stromraten bis zu 15 C. Kohlenstoff wurde als Aktivmaterial betrachtet. | 136 |

13. Abbildungsverzeichnis

| | |
|--|-----|
| Abbildung 104: Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen von HS5 und HS6. a) Stabilitätstest bei einer Stromrate 0.15 C, b) Ratentest bei verschiedenen Stromraten bis zu 15 C. Kohlenstoff wurde als Aktivmaterial betrachtet. | 136 |
| Abbildung 105: Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen von HS7-800-5h-Ar, HS7-850-5h-Ar und HS7-800-5h-Ar/H ₂ . a) Stabilitätstest bei einer Stromrate von 0.15 C, b) Ratentest bei verschiedenen Stromraten bis zu 15 C. Kohlenstoff wurde als Aktivmaterial betrachtet. | 137 |
| Abbildung 106: Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen von HS7-800-5h-Ar/H ₂ . a) Stabilitätstest bei einer Stromrate von 0.15 C, b) Ratentest bei verschiedenen Stromraten bis zu 15 C. Kohlenstoff als Aktivmaterial betrachtet. | 137 |
| Abbildung 107: Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen von NMVP-700-Ar-vorkalz bis NMVP-750-Ar-vorkalz und NMVP-800-Ar-vorkalz. a) Stabilitätstest bei einer Stromrate von 0.15 C, b) Ratentest bei verschiedenen Stromraten bis zu 15 C. Kohlenstoff wurde als Aktivmaterial betrachtet. | 137 |
| Abbildung 108: Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen von NMVP-C-750-Ar bis NMVP-C-750-Ar/H ₂ . a) Stabilitätstest bei einer Stromrate von 0.15 C, b) Ratentest bei verschiedenen Stromraten bis zu 15 C. Kohlenstoff wurde als Aktivmaterial betrachtet. | 138 |
| Abbildung 109: Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen von NMVP-C-750-Ar und HS-850-5h-Ar/H ₂ . a) Stabilitätstest bei einer Stromrate von 0.15 C, b) Ratentest bei verschiedenen Stromraten bis zu 15 C. Kohlenstoff wurde als Aktivmaterial betrachtet. | 138 |
| Abbildung 110: Ergebnisse der Quecksilberporosimetriemessungen des Reproduktion 1-Ansatzes. | 138 |
| Abbildung 111: Ergebnisse der Quecksilberporosimetriemessungen des NMVP-750-Ar. | 139 |
| Abbildung 112: Über Quecksilberporosimetriemessungen ermittelte Porengrößenverteilung des NMVP-750-Ar/H ₂ | 139 |
| Abbildung 113: Über Quecksilberporosimetriemessungen ermittelte Porengrößenverteilung des HS7-800-5h-Ar/H ₂ | 140 |
| Abbildung 114: Über Quecksilberporosimetriemessungen ermittelte Porengrößenverteilung des HS7-800-5h-Ar/H ₂ | 140 |
| Abbildung 115: Über Quecksilberporosimetriemessungen ermittelte Porengrößenverteilung des HS7-850-3h-Ar. | 141 |
| Abbildung 116: Über Quecksilberporosimetriemessungen ermittelte Porengrößenverteilung des HS7-800-5h-Ar. | 141 |
| Abbildung 117: Über Quecksilberporosimetriemessungen ermittelte Porengrößenverteilung des HS7-850-5h-Ar. | 142 |
| Abbildung 118: Über Quecksilberporosimetriemessungen ermittelte Porengrößenverteilung des HS6. | 142 |
| Abbildung 119: Über Quecksilberporosimetriemessungen ermittelte Porengrößenverteilung des HS5. | 143 |
| Abbildung 120: Über Quecksilberporosimetriemessungen ermittelte Porengrößenverteilung des HS4. | 143 |
| Abbildung 121: Über Quecksilberporosimetriemessungen ermittelte Porengrößenverteilung des NVP-C-850-Ar/H ₂ -fein. | 144 |
| Abbildung 122: Über Quecksilberporosimetriemessungen ermittelte Porengrößenverteilung des NVP-C-850-Ar/H ₂ | 144 |
| Abbildung 123: Über Quecksilberporosimetriemessungen ermittelte Porengrößenverteilung des NVP-C-800-Ar. | 145 |
| Abbildung 124: Über Quecksilberporosimetriemessungen ermittelte Porengrößenverteilung des NVP-C-850-Ar. | 145 |
| Abbildung 125: Über Quecksilberporosimetriemessungen ermittelte Porengrößenverteilung des Reproduktion 2-Ansatzes. | 146 |

13. Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|-----|
| Abbildung 126 Über Quecksilberporosimetriemessungen ermittelte Porengrößenverteilung des NVP-C-900-Ar. | 146 |
| Abbildung 127 Über Quecksilberporosimetriemessungen ermittelte Porengrößenverteilung des NVP-C-950-Ar. | 147 |
| Abbildung 128: Ergebnisse der Messung der Partikelgrößenverteilung über die statische Lichtstreuung. a) NVP-wenigC-700-Ar, b) NVP-wenigC-750-Ar und c) NVP-wenigC-800-Ar. | 147 |
| Abbildung 129: Ergebnisse der Partikelgrößenverteilung über statische Lichtstreuung. a) NVP-C-850-Ar-fein und b) NVP-C-850-Ar/H ₂ -fein. | 147 |
| Abbildung 130: Ergebnisse der Partikelgrößenverteilung über statische Lichtstreuung. a) HS2, b) HS3, c) HS4, d) HS5, e) HS6, f) HS7-800-5h-Ar, g) HS7-850-3h-Ar, h) HS7-850-5h-Ar, i) HS7-800-5h-Ar/H ₂ | 148 |
| Abbildung 131: Ergebnisse der Messung der Partikelgrößenverteilung über statische Lichtstreuung. a) NMVP-700-Ar-vorkalz., b) NMVP-750-Ar-vorkalz., c) NMVP-800-Ar-vorkalz., d) NMVP-750-Ar und e) NMVP-750-Ar/H ₂ | 148 |

14. Tabellenverzeichnis

| | |
|---|-----|
| Tabelle 1: Zusammenfassung der Ergebnisse der atomaren Zusammensetzung der NVP-ohneC-750-Ar Probe aus EDX- und ICP-OES-Messung. | 42 |
| Tabelle 2: Zusammenfassung der Materialeigenschaften der hergestellten NVP-Materialien. | 42 |
| Tabelle 3: Ergebnisse der ICP-OES-Messung des NVP-C-850-Ar. | 56 |
| Tabelle 4: Übersicht über die Partikel- und Materialeigenschaften der Hochskalierungsansätze HS1-HS6. | 75 |
| Tabelle 5: Übersicht der Partikel- und Materialeigenschaften von HS7-800-5h-Ar, HS7-850-3h-Ar, HS7-850-5h-Ar und HS7-800-5h-Ar/H ₂ | 80 |
| Tabelle 6: Übersicht über die Reproduzierbarkeit der Synthese des HS7-800-5h-Ar/H ₂ | 83 |
| Tabelle 7: Ergebnisse der ICP-OES-Messung des einmal kalzinierten NMVP/C-Komposit, gemeinsam mit den theoretisch errechneten Werten als Vergleich. | 88 |
| Tabelle 8: Partikel- und Materialeigenschaften der verschiedenen NMVP-Ansätze. | 89 |
| Tabelle 9: Übersicht über die Partikeleigenschaften von HS7-850-Ar/H ₂ und NMVP-750-Ar/H ₂ | 98 |
| Tabelle 10: Übersicht über die Einwaagen der jeweiligen Edukte für die Synthese der NVP-Präkusoren: NVP-ohneC-Pre, NVP-wenigC-Pre und NVP-C-Pre. | 116 |
| Tabelle 11: Übersicht über die Kalzinierungsbedingungen der NVP-Materialien. Gezeigt sind die jeweilige Kalzinierungstemperatur sowie die Kalzinierungsatmosphäre. | 116 |
| Tabelle 12: Übersicht über die Einwaagen der Synthesen der Präkusoren der Hochskalierungschargen HS1-HS7. | 116 |
| Tabelle 13: Ergebnisse der ICP-OES, TGHE und CS-Analysatormessung des NVP-C-850-Ar. | 116 |
| Tabelle 14: Ergebnisse der ICP-OES, TGHE und CD-Analysatormessung des NMVP-750-Ar-vorkalz. | 117 |
| Tabelle 15: Übersicht über die Elektrodeneigenschaften der verschiedenen prozessierten Elektroden. | 117 |

15. Publikationsliste

Akçay, T. *et al.* Na₃V₂(PO₄)₃-A Highly Promising Anode and Cathode Material for Sodium-Ion Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **4**, 12688–12695 (2021).

Mohsin, I. U. *et al.* Heat generation and degradation mechanisms studied on Na₃V₂(PO₄)₃/C positive electrode material in full pouch / coin cell assembly. *J. Power Sources J.* **545**, 231901 (2022).

Liu, H. *et al.* Tracing the technology development and trends of hard carbon anode materials - A market and patent analysis. *J. Energy Storage* **56**, 105964 (2022).

Baumann, M. *et al.* Prospective Sustainability Screening of Sodium-Ion Battery Cathode Materials. doi:10.1002/aenm.202202636.