

Herstellung gedruckter elektrochemischer Zellen mit fraktaler Struktur mittels Laserdruckverfahren

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. Chaoyu Wu

aus Zhejiang

Referent: Prof. Dr. Frank Breitling

Koreferent: Prof. Dr. Stefan Bräse

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt zu haben. Sämtliche wörtlichen oder sinngemäßen Übernahmen aus anderen Quellen sind entsprechend kenntlich gemacht. Ich habe die Satzung des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis eingehalten. Zudem versichere ich, dass ich aktuell an keinem anderen Promotionsverfahren beteiligt bin und bisher keine Promotionsversuche unternommen habe.

Ort, Datum

Chaoyu Wu

Abstract

The ongoing miniaturization of electronic devices necessitates innovative battery concepts that enable compact and high-performance energy storage. This work reports, to the best of our knowledge, the first fabrication of planar fractal electrode architectures (Hilbert and Moore geometries) using laser-induced forward transfer (LIFT). These architectures are designed to enhance the performance of fully printed lithium-ion microbatteries for miniaturized applications. Special ink formulations were developed using manganese dioxide (MnO_2) as cathode material, silicon (Si) as anode material, and a gel polymer electrolyte based on polyethylene glycol diacrylate (PEGDA) with lithium perchlorate (LiClO_4). To further improve performance, the inks were modified with additives and by doping the MnO_2 powder with zinc or iron.

All formulated inks exhibited shear-thinning behaviour with varying viscoelasticity, influencing printing accuracy and layer thickness. Self-immolative polymers (SIP) were tested as a sacrificial layer in the LIFT printing process to support the production of fractal electrode structures. However, thermal instability during material transfer led to perforations, preventing the incorporation of the SIP layer in electrode fabrication.

The produced full cells with the Moore structure achieved the highest area coverage of 74.2 %, maximizing the active surface area. However, the specific capacity was limited by restricted ion mobility in the highly viscous GPE. Nevertheless, Moore structures with iron-doped cathodes achieved the highest specific capacity of 7.5 mAh/g and demonstrated the best performance in a long-term study over 100 charge and discharge cycles.

These results highlight the potential of Moore structures for use in miniaturized energy storage systems and underscore the importance of further research in this field.

Kurzzusammenfassung

Die fortschreitende Miniaturisierung elektronischer Geräte erfordert innovative Batteriekonzepte, die kompakte und leistungsfähige Energiespeicher ermöglichen. In dieser Arbeit wird erstmals, nach unserem Kenntnisstand, die Herstellung planarer fraktaler Elektrodenstrukturen (Hilbert- und Moore-Geometrien) mittels laserinduziertem Vorwärtstransfer (LIFT) demonstriert. Ziel ist die Steigerung der Leistungsfähigkeit vollständig gedruckter Lithium-Ionen-Mikrobatterien für miniaturisierte Anwendungen. Hierfür wurden spezielle Tintenformulierungen mit Mangandioxid (MnO_2) als Kathodenmaterial, Silizium (Si) als Anodenmaterial und einem Gelpolymerelektrolyt auf Polyethylenglycol-Diacrylat-Basis (PEGDA) mit Lithiumperchlorat ($LiClO_4$) entwickelt. Zur weiteren Leistungssteigerung wurden die Tinten durch Additive sowie durch Zink- oder Eisendotierung des MnO_2 -Pulvers modifiziert.

Alle formulierten Tinten zeigten ein scherverdünnendes Verhalten mit variierender Viskoelastizität, was die Druckgenauigkeit und Schichtdicke beeinflussten. Zur Unterstützung der Herstellung der fraktalen Elektrodenstrukturen wurden selbstimmolative Polymere (SIP) als Opferschicht im LIFT-Prozess getestet. Aufgrund thermischer Instabilität während des Materialtransfers kam es jedoch zu Perforationen, sodass die SIP-Schicht nicht in die Elektrodenfertigung aufgenommen wurde.

Die hergestellten Vollzellen mit der Moore-Struktur erreichten die höchste Flächenabdeckung von 74,2 % und maximierte dadurch die aktive Oberfläche. Die spezifische Kapazität wurde jedoch durch die begrenzte Ionenbeweglichkeit im hochviskosen GPE eingeschränkt. Dennoch erreichten die Moore-Strukturen mit eisendotierten Kathoden die höchste spezifische Kapazität von 7,5 mAh/g und zeigten in einer Langzeitstudie über 100 Lade- und Entladezyklen hinweg die besten Leistungswerte.

Diese Ergebnisse verdeutlichen das Potenzial der Moore-Strukturen für den Einsatz in miniaturisierten Energiespeichersystemen und unterstreichen die Bedeutung weiterer Forschungen in diesem Bereich.

1	Inhaltsverzeichnis	
2	Einleitung	2
2.1	Hintergrund und Motivation	2
3	Grundlagen	3
3.1	Laserinduzierter Vorwärtstransfer (LIFT)	3
3.1.1	Prinzip und Funktionsweise	4
3.1.2	LIFT-Verfahren in der modernen Lithium-Ionen-Batterieproduktion	5
3.2	Gedruckte Lithium-Ionen-Batterien	7
3.2.1	Prinzip und Funktionsweise	7
3.2.2	Leistungsmerkmale	9
3.2.3	Zellkomponenten	11
3.2.4	Zellenstruktur	20
3.3	Lithium-Ionen-Batterietinten im LIFT-Verfahren	25
3.3.1	Tintenrheologie	26
3.3.2	Grundprinzipien der Tintenformulierung für Lithium-Ionen-Batterien im LIFT-Verfahren	29
3.3.3	Optimierungsansätze für präzisere Elektrodenstrukturen	31
4	Forschungsziel und -umfang	33
5	Experimentelle Methodik	34
5.1	Formulierung von Tinten für das LIFT-Verfahren	34
5.1.1	Pulvervorbereitung	34
5.1.2	Herstellung der Tinten	35
5.2	Substrate	40
5.2.1	Vorbereitung der Akzeptoren und Donoren	40
5.2.2	Beschichtung der Donoren mittels Rakeltechnik	40
5.3	LIFT-Verfahren zur Herstellung der Lithium-Ionen-Mikrobatterien	41
5.3.1	Druckparameterbestimmung der Tinten	41
5.3.2	Optimierung der Druckparameter für Tinten	42
5.3.3	Laserstrukturierung und Druckversuche an SIP-Akzeptoren	42
5.3.4	Herstellung gedruckter Lithium-Ionen-Mikrobatterien mit fraktalen Elektrodenstrukturen	43
5.4	Charakterisierungsmethoden	44
5.4.1	Rheologische Charakterisierung	44

5.4.2	Strukturelle und morphologische Charakterisierung	48
5.4.3	Elektrochemische Charakterisierung	52
6	Ergebnisse und Diskussion	58
6.1	Rheologische Untersuchung der Batterietinten	58
6.1.1	Viskositätsmessung von Si- und MnO₂-Tinten.....	58
6.1.2	Viskositätsmessung von PEGDA-basierter GPE mit LiClO₄	62
6.1.3	Amplitudentest für Si- und MnO₂-Tinten.....	66
6.1.4	Amplitudentest für PEGDA-basierte GPE mit LiClO₄.....	72
6.2	Struktur- und Morphologieanalyse der gedruckten Lithium-Ionen-Batterie	75
6.2.1	Eignung von SIP als Opferschicht zur Verbesserung der Druckgenauigkeit...	75
6.2.2	Druckfenster- und Schichtdickenanalyse verwendeter Tinten	77
6.2.3	Herstellung und mikrostrukturelle Charakterisierung gefertigter Strukturen ..	
		81
6.2.4	Herstellung und Charakterisierung fraktaler Batteriestrukturen.....	85
6.3	Elektrochemische Charakterisierung der gedruckten Lithium-Ionen-Batterie mit fraktalen Elektroden	88
6.3.1	LSV-Analyse des Stabilitätsfensters von PEGDA-basierten GPE mit LiClO₄....	88
6.3.2	GCD- und EIS-Analyse fraktaler Elektroden in Lithium-Ionen-Vollzellen.....	91
6.3.3	Zyklusstabilität und Kapazitätsentwicklung von Lithium-Ionen-Vollzellen mittels GCD	95
6.3.4	CV-Analyse von dotierten MnO₂/Si-Vollzellen	98
7	Zusammenfassung und Ausblick	101
8	Danksagung	104
9	Abkürzungsverzeichnis	105
10	Abbildungsverzeichnis	108
11	Tabellenverzeichnis	112
12	Literaturverzeichnis	113
13	Anhänge	142

2 Einleitung

2.1 Hintergrund und Motivation

Die kontinuierliche Miniaturisierung elektronischer Systeme – etwa tragbarer Sensoren, implantierbarer Medizintechnik oder Komponenten für das Internets der Dinge (IoT) – stellt die Batterietechnologie vor spezifischen und zunehmend komplexe Herausforderungen. In solchen Anwendungen werden Energiespeicherlösungen benötigt, die eine geringe Baugröße mit hoher Energiedichte, stabiler Leistungsabgabe und langer Zykluslebensdauer vereinen [1, 2]. Obwohl erhebliche Forschungsanstrengungen in die Weiterentwicklung elektrochemischer Aktivmaterialien investiert wurden, sind spürbare Fortschritte bei Mikrobatterien bislang ausgeblieben – insbesondere im Hinblick auf alternative Fertigungstechnologien und die Umsetzung funktional komplexer Elektrodenstrukturen [1].

Das laserinduzierte Vorwärtstransferverfahren (LIFT) hat sich als präzise Methode zur Deposition verschiedener Materialklassen etabliert und eröffnet neue Perspektiven für die Gestaltung komplex strukturierter Elektroden [3]. Insbesondere durch die Möglichkeit, funktionale Materialien mit hoher lateraler Auflösung selektiv zu übertragen, bietet LIFT einen geeigneten Ansatz für die Herstellung fortschrittlicher Mikrobatterien [4].

Im Zusammenhang mit strukturgebenden Verfahren haben fraktale Elektrodengeometrien vermehrt Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Ihre selbstähnlich verzweigte Architektur erlaubt eine gezielte Vergrößerung der aktiven Oberfläche bei gleichzeitiger Optimierung der Stromverteilung und Ionendiffusion innerhalb der Elektrode. Auf diese Weise kann die Effizienz der elektrochemischen Prozesse ebenso gesteigert werden wie die resultierende Leistungsdichte der Zelle [5, 6].

Die Kombination des LIFT-Verfahrens mit fraktalen Strukturdesigns eröffnet somit einen innovativen Zugang zur Weiterentwicklung klassischer Batteriekonzepte. Neben der Erhöhung technischer Kennwerte ermöglicht dieser Ansatz auch eine verbesserte Integration in miniaturisierte elektronische Systeme. Die vorliegende Arbeit widmet sich daher der gezielten Entwicklung sowie experimentellen Umsetzung vollständig gedruckter Lithium-Ionen-Mikrobatterien, deren fraktale Elektrodengeometrien mithilfe des LIFT-Prozesses erzeugt wurden. Ziel ist es, das technologische Potenzial dieser Methodenkombination zu bewerten, bestehende Limitierungen zu identifizieren und daraus belastbare Erkenntnisse für die künftige Gestaltung mikrostrukturierter Energiespeicher abzuleiten. Langfristig soll die hier

Grundlagen

vorgestellte Forschung einen Beitrag zur Entwicklung hochintegrierbarer, effizienter Batteriesysteme leisten. Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse liefern dabei eine Grundlage für weiterführende Anwendungen in unterschiedlichen Bereichen miniaturisierter Elektronik.

Die zugrunde liegenden Forschungsfragen und die strukturellen Zielsetzungen werden im folgenden Kapitel ausführlich dargestellt.

3 Grundlagen

3.1 Laserinduzierter Vorwärtstransfer (LIFT)

Der laserinduzierte Vorwärtstransfer (LIFT) stellt eine hochpräzise, digital gesteuerte Fertigungstechnik dar, die in verschiedenen Anwendungsfeldern wie der Biomedizintechnik, der Mikroelektronik sowie der Energiespeicherentwicklung zunehmend an Relevanz gewinnt [3, 7–9]. Ein entscheidender Vorteil dieses düsenfreien Transferverfahrens liegt in seiner Fähigkeit, eine Vielzahl von Materialklassen mit breitem Viskositätsspektrum zu verarbeiten [10–12]. Dabei erfolgt die Übertragung des Materials von einem Donorsubstrat auf ein Akzeptorsubstrat unter gezielter Einwirkung eines Laserstrahls, wodurch die strukturierte Abscheidung komplexer, auch dreidimensionaler Architekturen in einem einstufigen Prozess ermöglicht wird [3, 13]. Trotz dieser Vorteile befindet sich das Verfahren in bestimmten Anwendungsbereichen weiterhin in einem frühen Entwicklungsstadium. Ursächlich hierfür sind unter anderem noch unzureichend definierte Prozessparameter sowie nicht vollständig angepasste Tintenformulierungen. Deren gezielte Optimierung stellt eine zentrale Herausforderung dar, birgt jedoch gleichzeitig erhebliches Potenzial für technologische Fortschritte in unterschiedlichen industriellen Domänen.

Das vorliegende Kapitel widmet sich zunächst der Beschreibung des Funktionsprinzips und der physikalischen Grundlagen des LIFT-Prozesses. Im Anschluss wird das Verfahren im Kontext der Fertigung moderner Lithium-Ionen-Batterien eingeordnet. Insbesondere die hohe Übertragungspräzision und die materialübergreifende Anwendbarkeit des Verfahrens eröffnen neue Perspektiven zur gezielten Anpassung von Batteriekomponenten und leisten somit einen Beitrag zur Effizienzsteigerung elektrochemischer Energiespeicher [14–16].

Grundlagen

3.1.1 Prinzip und Funktionsweise

Das LIFT-Verfahren ist ein präzises Druckverfahren zur Übertragung funktionaler Materialien und findet zunehmend Anwendung in der Biomedizintechnik, der Mikroelektronik sowie der Energiespeichersystemtechnik [3, 7, 9, 17]. Die grundlegenden Bestandteile des Verfahrens sind ein Laser sowie ein Donor- und ein Akzeptorsubstrat. Der eigentliche Materialtransfer erfolgt durch die gezielte Ablösung des Materials vom Donorsubstrat unter Lasereinwirkung, wie schematisch in Abbildung 1A dargestellt [3, 18].

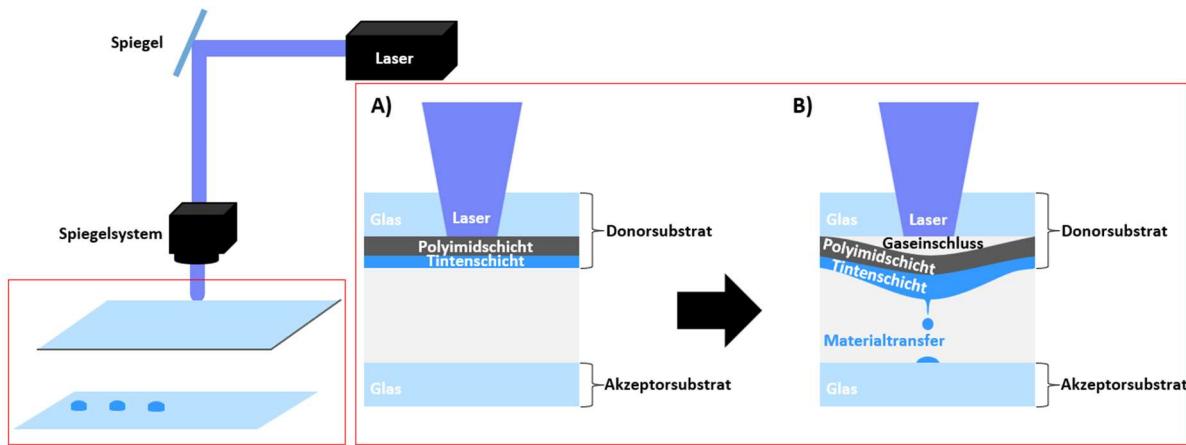


Abbildung 1: Schematische Darstellung des LIFT-Materialtransfers. A) Wechselwirkung des Laserstrahls mit der Polyimidschicht und B) Blasenbildung und Materialtransfer

Im Prozess absorbiert eine auf dem Donor befindliche Polyimidschicht die Laserstrahlung lokal, wodurch es zur raschen Erhitzung und anschließenden thermischen Zersetzung dieser Schicht kommt. Dabei entstehen gasförmige Zersetzungssprodukte wie CO, CO₂, HCN und C₂H₂, die eine Delamination der Polyimidschicht vom Träger initiieren. Infolge dieser Abspaltung bildet sich eine Gasblase, die sich in Richtung des Akzeptorsubstrats ausdehnt und dabei das aufliegende Material mitnimmt. Dieses wird in Form eines gerichteten Strahls auf das Akzeptorsubstrat übertragen und dort abgeschieden (Abbildung 1B) [18]. Die Qualität und Reproduzierbarkeit des Transfers hängen wesentlich von mehreren Prozessparametern ab, die die Dynamik des Strahlbildungsprozesses beeinflussen. Ein zentraler Steuerfaktor ist die präzise Regelung des Laserstrahls. Sowohl Laserintensität als auch Laserdauer bestimmen den Grad der Zersetzung in der Polyimidschicht und damit die Ausprägung des resultierenden Materialstrahls. Eine angepasste Laserparameterwahl erlaubt eine kontrollierte Modulation der transferierten Materialmenge, was insbesondere für Anwendungen mit hohen Strukturierungsanforderungen relevant ist [19, 20]. Neben dem Laserprofil beeinflusst auch der Abstand zwischen Donor- und Akzeptorsubstrat maßgeblich die Form und Fokussierung

Grundlagen

des Materialstrahls. Eine optimierte Substratdistanz trägt zur exakten Lokalisierung der Materialdeposition bei und steigert somit die Präzision des Verfahrens [21, 22]. Darüber hinaus stellt die Dicke der Donorschicht eine weitere kritische Einflussgröße dar. Sie wirkt sich sowohl auf die übertragbare Materialmenge als auch auf die für die Deposition erforderliche Energieeintragung aus. Eine anwendungsspezifisch abgestimmte Schichtdicke ist somit essenziell für die prozesssichere und effiziente Nutzung des LIFT-Verfahrens in technologischen Anwendungen [23].

3.1.2 LIFT-Verfahren in der modernen Lithium-Ionen-Batterieproduktion

Das LIFT-Verfahren ist ein innovatives digitales Druckverfahren, das die Verarbeitung unterschiedlichster Materialien mit einem breiten Viskositätsspektrum ermöglicht [3, 10, 11]. Im Gegensatz zu konventionellen Tintenstrahldrucksystemen erlaubt der düsenfreie Transfermechanismus des LIFT-Prozesses die Verarbeitung hochviskoser Tinten ohne Verstopfungsrisiko [12]. Dabei wird das Material mittels eines Laserstrahls von einem Donorsubstrat auf ein Akzeptorsubstrat übertragen, was einen schnellen und präzisen Materialtransfer mit Größen von 0,5 bis 15 µm erlaubt [3]. Hierdurch lassen sich hochkomplexe, dreidimensionale Strukturen in einem einzigen Fertigungsschritt realisieren [3, 13]. Im Vergleich zu traditionellen Verfahren wie dem Siebdruck bietet LIFT weitere Vorteile im Hinblick auf Designflexibilität und Prototyping. Da keine spezifischen Siebe benötigt werden, entfällt die aufwändige Umrüstung bei geometrischen Änderungen [12, 24].

Diese Eigenschaften machen das Verfahren besonders geeignet für die Herstellung von Lithium-Ionen-Mikrobatterien. LIFT-gedruckte Mikrobatterien erreichen spezifische Kapazitäten von etwa 100 mAh/g zeigen und damit vergleichbare oder bessere Werte als herkömmlich gestanzte oder gepresste elektrochemischen Zellen [9]. Besonders im Vergleich zu gesputterten Mikrobatterien wird ein deutlicher Leistungszuwachs beobachtet: Während gesputterte Systeme typischerweise Kapazitäten von ca. 160 µAh/cm² aufweisen, erreichen LIFT-strukturierte Mikrobatterien Werte von bis zu 2500 µAh/cm² [15]. Dieser signifikante Unterschied ist primär auf die erhöhte Elektrodenporosität von bis zu 50 % zurückzuführen, durch die sich die elektrochemisch aktive Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt deutlich vergrößert. Dies begünstigt den Ladungstransfer und steigert folglich die Gesamtleistung der elektrochemischen Zelle [25, 26].

Grundlagen

Darüber hinaus erlaubt LIFT die kontrollierte Herstellung komplexer Elektrodenarchitekturen, wie beispielsweise mehrschichtiger Anoden auf Basis von Graphit/Silizium/Graphit. Solche Strukturen verkürzen die Transportwege für Lithiumionen und ermöglichen Kapazitäten zwischen 321 und 351 mAh/g [16]. Ein weiterer Vorteil liegt in der präzisen Steuerbarkeit der Elektrodendicke. Diese kann durch die gezielte Anpassung der Laserparameter, der Anzahl der Transfers, des Donor-Akzeptor-Abstands sowie der rheologischen Eigenschaften der Tinte beeinflusst werden [14, 25, 27]. Auf diese Weise lassen sich Elektrodendicken im Bereich von 10 bis 115 µm herstellen, was entscheidende Potenziale zur Erhöhung der volumetrischen Energiedichte eröffnet [9, 28, 29].

Trotz dieser technologischen Vorteile bestehen nach wie vor Herausforderungen bei der Entwicklung geeigneter Tintenformulierungen für den LIFT-basierten Batteriefertigung. Derzeit fokussiert sich die Literatur primär auf Pastenformulierungen, deren Zusammensetzung trotz variierender Aktivmaterialien vergleichbare rheologische und verarbeitungstechnische Eigenschaften aufweist. Auf der Kathodenseite dominieren Systeme auf Basis von Lithium-Metalloxiden wie Lithiumnickelmangankobaltoxid (NMC), Lithiumkobaltoxid (LCO), Lithiummanganoxid (LMO), während bei Anodenpasten überwiegen Silizium- und Graphitkomposite zum Einsatz kommen [14, 30, 31]. Die begrenzte Vielfalt verfügbarer Tintenformulierungen stellt eine zentrale Einschränkung dar, die die vollständige Ausschöpfung des Potenzials des LIFT-Verfahrens in der Batterietechnologie bislang hemmt. Hieraus ergibt sich ein klarer Forschungsbedarf zur gezielten Erweiterung und Optimierung druckbarer Elektrodenmaterialien.

3.2 Gedruckte Lithium-Ionen-Batterien

Gedruckte Lithium-Ionen-Batterien stellen einen vielversprechenden Fortschritt innerhalb der modernen Energiespeichertechnologie dar [32]. Sie eröffnen das Potenzial, der zunehmenden Nachfrage nach kosteneffizienten, leistungsstarken und miniaturisierten Speichersystemen gerecht zu werden [33–35]. Im Unterschied zu konventionellen Lithium-Ionen-Zellen, die auf starren Beschichtungsverfahren basieren, ermöglichen additive Herstellungsverfahren eine flexible und skalierbare Fertigung der Batteriesysteme [32]. Dies schafft neue Anwendungsfelder für strukturangepasste Zellarchitekturen, insbesondere im Bereich tragbarer Elektronik sowie integrierter Komponenten des IoT [36].

Das vorliegende Kapitel vermittelt einen systematischen Überblick über die Herstellung gedruckter Lithium-Ionen-Batterien. Zunächst wird die grundlegende Funktionsweise solcher Systeme sowie deren typische Leistungsmerkmale erläutert. Im Anschluss erfolgt eine detaillierte Betrachtung der Zellkomponenten, mit Fokus auf den verwendeten Elektrodenmaterialien und dem eingesetzten Gelpolymerelektrolyten. Die materialspezifischen Eigenschaften sowie mögliche Modifizierungsstrategien werden im jeweiligen Kontext analysiert. Ein weiterer Abschnitt widmet sich neuartigen Elektrodendesigns, die bislang primär konzeptionell entwickelt wurden, bislang jedoch nicht im Rahmen drucktechnischer Fertigungsverfahren realisiert werden konnten. Diese Entwürfe veranschaulichen exemplarisch das technologische Innovationspotenzial des LIFT-Verfahrens, bei dem durch gezielte Laserimpulse funktionale Materialien direkt auf ein Substrat übertragen werden [3]. Abschließend erfolgt eine eingehende Betrachtung der Tintenformulierung und -rheologie. Hierbei liegt der Fokus auf der Optimierung druckrelevanter Tintenparameter für das LIFT-Verfahren sowie auf der präzisen Strukturkontrolle im Herstellungsprozess. Diese Aspekte sind von zentraler Bedeutung für die Weiterentwicklung und Etablierung des LIFT-Verfahrens als Schlüsseltechnologie zur Fertigung gedruckter Lithium-Ionen-Batterien.

3.2.1 Prinzip und Funktionsweise

Gedruckte Lithium-Ionen-Batterien beruhen auf denselben elektrochemischen Prinzipien wie konventionell hergestellte Systeme, unterscheiden sich jedoch maßgeblich in der Fertigungstechnologie. Während bei klassischen Verfahren die Zellkomponenten Anode,

Grundlagen

Kathode, Separator und Elektrolyt durch konventionelle Beschichtungsmethoden auf Stromabnehmer aufgebracht werden, erfolgt dies bei gedruckten Zellen ganz oder teilweise mittels additiver Materialauftragstechniken. Auf diese Weise lassen sich auch komplexe Geometrien realisieren, die mit herkömmlichen Methoden nicht zugänglich sind [32]. Der grundlegende Funktionsmechanismus der gedruckten Zellen bleibt dabei unverändert: Er basiert auf der reversiblen Migration von Lithiumionen zwischen Anode und Kathode, wodurch Energie gespeichert beziehungsweise abgegeben wird. Dieses Prinzip wird häufig als „Schaukelstuhl-Mechanismus“ bezeichnet [37].

Der Elektrolyt besteht in der Regel aus einem Lithiumsalz, das in einem organischen Lösungsmittel gelöst ist und bildet das ionenleitende Medium zwischen den beiden Elektroden. Ein Lithiumionen-durchlässiger Separator trennt die Elektroden physikalisch und verhindert so interne Kurzschlüsse. Beim Ladeprozess wandern die Lithiumionen zur Anode (z. B. Silizium, Si) und werden dort eingelagert. Während der Entladung diffundieren die Ionen durch Elektrolyten und Separator zurück zur Kathode (z. B. Mangandioxid, MnO₂), wo sie erneut in die Wirtsstruktur interkaliert werden. Gleichzeitig erfolgt ein Elektronenfluss über den externen Stromkreis von der Anode zur Kathode, wodurch nutzbare elektrische Energie bereitgestellt wird. Dieser zyklisch ablaufende Prozess ist umkehrbar, sodass die Zelle bei erneutem Laden wieder in ihren Ausgangszustand überführt werden kann. Eine schematische Darstellung dieses Vorgangs ist in Abbildung 2 zu finden [38, 39].

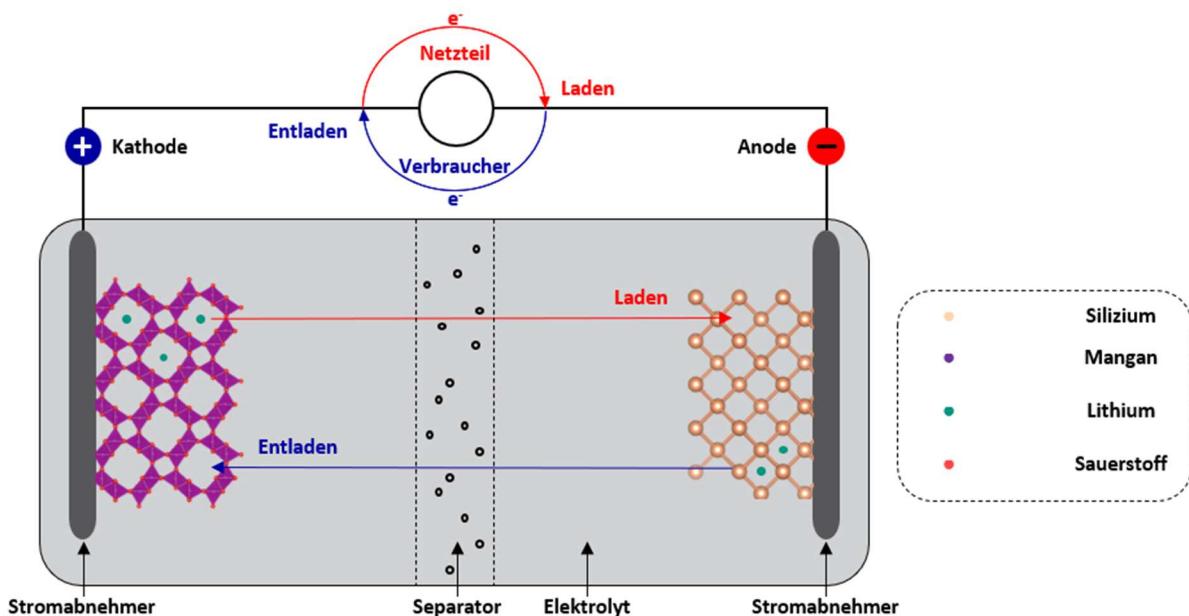
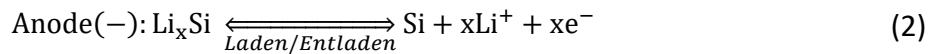


Abbildung 2: Schematische Übersicht der Lade- und Entladevorgänge in Lithium-Ionen-Batterien unter Verwendung von Si und MnO₂ als Elektrodenmaterial

Grundlagen

Die zugrunde liegenden elektrochemischen Reaktionen während des Lade- und Entladevorgangs lassen sich durch die folgenden vereinfachten Gleichungen (1), (2), und (3) veranschaulichen [40, 41]:



3.2.2 Leistungsmerkmale

Um die Performance einer Lithium-Ionen-Batterien zu quantifizieren und diese untereinander vergleichen zu können, werden die Parameter in vier Hauptgruppen unterteilt: Leistungsparameter, Effizienzparameter, Langzeitverhalten und elektrische Eigenschaften. Diese Hauptgruppen helfen dabei, die Gesamtleistung der Batterie zu evaluieren. Daher ist es notwendig, diese verwendeten Begriffe wie folgt zu definieren:

Leistungsparameter: Spezifische Kapazität, Energiedichte, C-rate

Die spezifische Kapazität (C_s) gibt die Elektronenanzahl an, die pro Massen-, Volumen- oder Flächeneinheit des Elektrodenmaterials übertragen werden kann. Sie wird typischerweise als gravimetrische Kapazität (mAh/g), volumetrische Kapazität (mAh/l) oder areale Kapazität (mAh/cm) angegeben. Sie hängt von der Anzahl eingelagerten Elektronen (n), der Faraday Konstante (F), dem Molekulargewicht (M) des Aktivmaterials sowie den jeweiligen Bezugsgrößen (Masse (m), Volumen (V_{Vol}), Flächen (A)) ab und kann durch die folgenden Gleichungen (4), (5) oder (6) bestimmt werden [42]:

$$\text{Gravimetrische Kapazität: } C_s = \frac{n \times F}{3,6 \times M \times m} \quad (4)$$

$$\text{Volumetrische Kapazität: } C_s = \frac{n \times F}{3,6 \times M \times V_{Vol}} \quad (5)$$

$$\text{Areale Kapazität: } C_s = \frac{n \times F}{3,6 \times M \times A} \quad (6)$$

Die spezifische Kapazität liefert Informationen über die Ladungsmenge pro Bezugsgröße und fokussiert sich auf das Speichervolumen des Elektrodenmaterials selbst. Die Energiedichte

Grundlagen

hingegen betrachtet die gesamte gespeicherte Energie in einer Batterie und ist mit der Arbeitsspannung (V) sowie der spezifischen Kapazität eng verbunden. Sie wird entweder in gravimetrische Energiedichte (Wh/kg) oder als volumetrische Energiedichte (Wh/l) ausgedrückt und kann durch die Gleichung (7) bestimmt werden [42, 43]:

$$\text{Energiedichte: } E = \frac{1}{2} \times C_s V^2 \times \frac{1000}{3600} \quad (7)$$

Die Energiedichte gibt Aufschluss über die gesamt verfügbare Energie bei konstantem Masse- oder Volumenverhältnis der Batterie. Die C-Rate ergänzt die Betrachtungen der vorherigen Parameter, da sie die Lade- und Entladegeschwindigkeit bestimmt und somit einen weiteren Aspekt der Leistungsparameter beleuchtet. Eine C-Rate von 1C bedeutet, dass die Batterie in einer Stunde vollständig geladen oder entladen wird. Eine C-Rate von 2C entspricht einer Verdopplung dieser Geschwindigkeit, während 0,5C die Hälfte dieser Geschwindigkeit bedeutet [42].

Effizienzparameter: Zyklenstabilität

Die Zyklenstabilität ist ein zentraler Parameter zur Bewertung der Batterieeffizienz. Sie beschreibt die langfristige Leistungsfähigkeit einer Batterie über mehreren Lade- und Entladezyklen hinweg. Dabei wird die Zyklenstabilität als die Anzahl der Zyklen definiert, die eine Batterie absolvieren kann, bevor ihre Kapazität auf 50-80 % ihrer ursprünglichen Leistung absinkt [44].

Elektrische Eigenschaften: Innenwiderstand

Der Innenwiderstand einer Batterie ist ein wichtiger Indikator für deren Leistungsfähigkeit. Er charakterisiert den elektrischen Widerstand, der dem Stromfluss im Batteriesystem entgegenwirkt und setzt sich aus dem ohmschen Widerstand sowie dem Polarisationswiderstand zusammen. Der Innenwiderstand beeinflusst maßgeblich die Leistungsfähigkeit, die Wärmeentwicklung und die Zyklenstabilität unter Lastbedingungen [45].

3.2.3 Zellkomponenten

Lithium-Ionen-Batterien gelten als Schlüsseltechnologie im Bereich tragbarer Elektronik und elektrischer Antriebssysteme. Dabei steht die kontinuierliche Optimierung hinsichtlich Leistungsfähigkeit und Betriebssicherheit im Zentrum aktueller Forschung [46]. Konventionelle Zellchemien wie Lithiumkobaltoxid (LCO), Lithiumnickelmanganoxid (NMC) oder Lithiumeisenphosphat (LFP) in Kombination mit Graphit als Anodenmaterial sind aufgrund ihrer Stabilität, Sicherheit und wirtschaftlichen Skalierbarkeit weit verbreitet. Zwar bieten diese Systeme ein ausgewogenes Verhältnis zwischen Kosten und Zuverlässigkeit, doch bleibt ihre Energiedichte im Vergleich zu neueren Materialkombinationen begrenzt [47]. Die elektrochemische Leistungsfähigkeit von Lithium-Ionen-Zellen wird wesentlich durch die gewählten Anoden- und Kathodenmaterialien bestimmt. Deren Redoxpotenziale, spezifische Kapazitäten sowie strukturelle Eigenschaften beeinflussen die Gesamtcharakteristik der Batterie maßgeblich. Typisch für diese Batterietechnologie ist die reversible Speicherung und Freisetzung von Lithiumionen durch Mechanismen wie Interkalation, Legierungsbildung oder Konversionsreaktionen [48]. Letztere werden im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelt; auf entsprechende Fachliteratur sei verwiesen [49]. Bei Interkalationsmaterialien wie Mangandioxid (MnO_2) erfolgt die reversible Einlagerung von Lithiumionen in die Wirtsstruktur des Elektrodenmaterials ohne signifikante strukturelle Veränderungen [50]. Im Gegensatz dazu führt die Legierungsbildung, wie sie etwa bei Silizium (Si) als Anodenmaterial auftritt, zur Ausbildung von Lithium-Silizium-Legierungen mit deutlich höherer spezifischer Kapazität, jedoch auch mit ausgeprägter Volumenänderung [51].

Im Fokus dieser Arbeit steht die Kombination von MnO_2 als Kathodenmaterial mit Si als Anodenkomponente, ergänzt durch einen Gelpolymer-Elektrolyten auf Basis von Polyethylenglycol-Diacrylat (PEGDA) und einem darin gelösten Lithiumsalz. Diese Materialsysteme werden im Folgenden hinsichtlich ihrer elektrochemischen Eigenschaften, Einschränkungen und potenzieller Optimierungsstrategien detailliert betrachtet. Die Materialpaarung weist ein hohes Anwendungspotenzial auf: MnO_2 bietet eine theoretische Kapazität von 616 mAh/g und ermöglicht durch seine Tunnelstruktur eine effiziente Inter- und Deinterkalation von Lithiumionen [52, 53]. Si zeichnet sich durch eine außergewöhnlich hohe theoretische Kapazität von 3579 mAh/g aus, was diese Kombination für hochenergetische Zellkonzepte besonders attraktiv macht [54]. Ergänzt wird das System durch einen PEGDA-

Grundlagen

basierten Gelpolymerelektrolyten, der im Vergleich zu herkömmlichen flüssigen Elektrolyten das Risiko von Leckagen deutlich reduziert und somit einen Beitrag zur Erhöhung der Systemsicherheit leistet [55]. Die synergetische Kombination dieser Komponenten adressiert zentrale Anforderungen moderner Batteriesysteme, indem sie hohe Speicherkapazität, strukturelle Stabilität und sicherheitsrelevante Eigenschaften in einem Zellkonzept vereint.

3.2.3.1 Kathoden- und Anodenmaterialien

Mangan(IV)-oxid als Kathodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien

Mangan(IV)-oxid (MnO_2) gehört zu den kostengünstigen und weit verbreiteten Kathodenmaterialien, die in unterschiedlichen Batteriesystemen wie Metall-Luft-Batterien, Zink-Mangan-Zellen sowie Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt werden [40, 56–58]. Es weist eine theoretische Kapazität von 616 mAh/g auf und ermöglicht durch seine strukturelle Vielfalt flexible Spannungsprofile [53, 58, 59]. MnO_2 existiert in mehreren polymorphen Modifikationen, die sich durch unterschiedliche Verknüpfungen der MnO_6 -Oktaeder über Ecken und Kanten auszeichnen. Diese Strukturtypen (Abbildung 3) beeinflussen die elektrochemischen Eigenschaften maßgeblich [60–62].

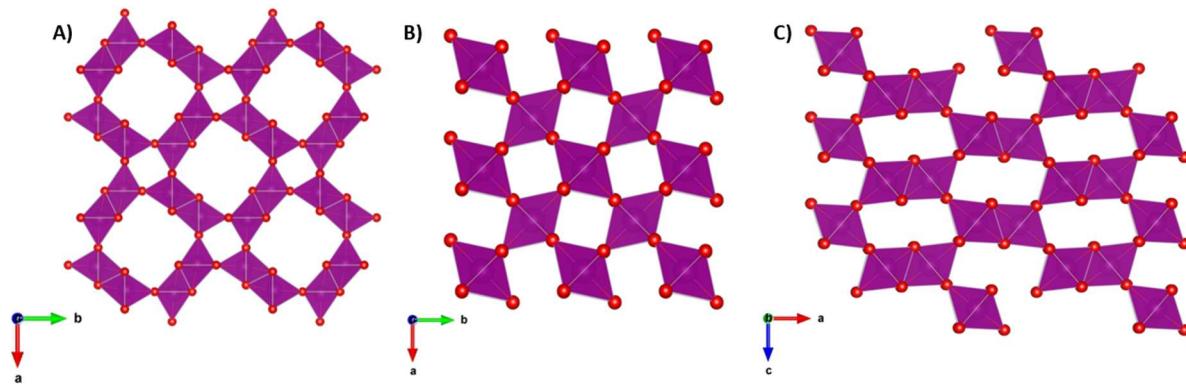


Abbildung 3: Kristallstrukturen der MnO_2 -Polymorphe: A) $\alpha\text{-MnO}_2$, B) $\beta\text{-MnO}_2$ und C) $\gamma\text{-MnO}_2$. Rote Sauerstoff- und lila Manganatome bilden die MnO_6 -Oktaederlücken

Die Tunnelstruktur des $\gamma\text{-MnO}_2$ entsteht durch eine Mischung aus Ecken- und Kantenverknüpfungen, was zu unregelmäßigen Tunnelgeometrien führt [52, 61, 63]. Diese Tunnel dienen als Diffusionspfade und Interkalationsräume für Lithiumionen. Größere und besser zugängliche Tunnelabschnitte senken die energetischen Barrieren für den Ionentransport, verkürzen Diffusionswege und führen zu einer gesteigerten spezifischen Kapazität sowie verbesserten elektrochemischen Leistungsdaten [64–66]. Zudem minimiert

Grundlagen

diese Struktur die Gitterverzerrung während des (De-)Interkalationsprozesses, wodurch mechanische Spannungen reduziert und die Zyklenstabilität erhöht werden [67, 68].

α - und β - MnO_2 zeichnen sich durch kantenverknüpfte MnO_6 -Oktaeder aus, die ein dreidimensionales Tunnelnetzwerk ausbilden, das eine nochmals verbesserte Einlagerung und Diffusion von Lithiumionen erlaubt [52, 61, 69]. Diese Strukturen ermöglichen spezifische Kapazitäten mit erhöhter Ionenmobilität, wobei die Effizienz maßgeblich von der Tunnelgeometrie abhängt [70, 71]. Die vergleichsweise geringen Volumenänderungen während der Interkalation bzw. der Deinterkalation führen zusätzlich zu einer verbesserten mechanischen Stabilität und Zyklisierbarkeit [68, 69]. Typische Zellspannungen mit MnO_2 liegen zwischen 3,0 V und 3,2 V, wie schematisch in Abbildung 4 dargestellt [72].

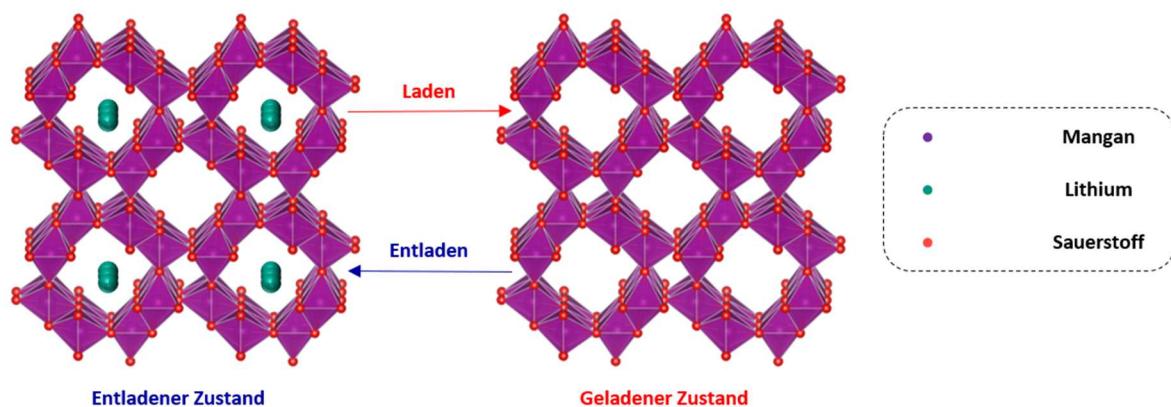
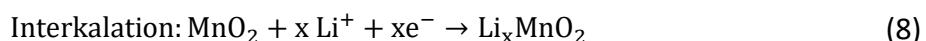
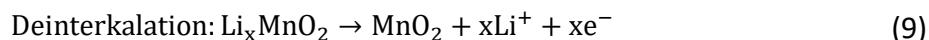


Abbildung 4: Kristallstrukturveränderung von $\alpha\text{-MnO}_2$ während Interkalation und Deinterkalation

Während der Entladung interkalieren Lithiumionen und Elektronen in die Tunnelstruktur von $\alpha\text{-MnO}_2$, was mit einer strukturellen Expansion und der Reduktion von Mn^{4+} zu Mn^{3+} einhergeht, wie in Gleichung (8) beschrieben [40]:



Im Ladeprozess erfolgt die Deinterkalation; Lithiumionen und Elektronen werden entfernt, das Volumen reduziert sich, und Mn^{3+} wird zurück zu Mn^{4+} oxidiert, wie durch Gleichung (9) beschrieben [40]:



Während dieses Zyklus treten Manganionen in gemischten Valenzzuständen ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$) auf. Der erhöhte Mn^{3+} -Anteil induziert durch den Jahn-Teller-Effekt asymmetrische Gitterverzerrungen, die Volumenänderungen von bis zu 10 % hervorrufen können [40, 67].

Grundlagen

Diese lokalen Spannungen führen zu Mikrofrakturen und progressiver Pulverisierung des Materials, was wiederum eine Delamination von der Stromabnehmerelektrode begünstigt [73–75]. Infolge dieser strukturellen Degradation sinkt die elektrische Leitfähigkeit, die Interkalationsfähigkeit wird beeinträchtigt und Kapazitätsverluste setzen ein [63, 76]. Nach mehreren 100 Lade- und Entladezyklen sind Kapazitätsabfälle von bis zu 50 % dokumentiert [77, 78]. Die entstehenden neuen Oberflächen begünstigen zusätzlich das Wachstum der Festelektrolytzwischenphase (SEI), wodurch Lithiumionen irreversibel gebunden und dem elektrochemischen Prozess entzogen werden [79–81]. Zur Stabilisierung der Struktur und Verbesserung der Leitfähigkeit existieren zwei Hauptansätze: strukturelle Modifikation des α -MnO₂ und gezielte Zugabe leitfähiger Additive. Ein vielversprechender Zugang besteht in der Dotierung mit Übergangsmetallen wie Eisen (Fe³⁺) oder Zink (Zn²⁺), die partiell Mn⁴⁺ in der Kristallstruktur substituieren und lokale Mikrodehnungen erzeugen [77, 82–84]. Diese induzieren anisotrope Tunnelverzerrungen, erzeugen elektronische Zustände und fördern die Bildung von Sauerstoffdefekten, wodurch der Ladungstransport verbessert wird. Zusätzlich interagieren diese Defekte mit dem Jahn-Teller-Effekt, dessen Aufhebung eine strukturelle Stabilisierung ermöglicht [85–87]. Während Eisen die elektrische Leitfähigkeit verbessert, trägt Zink wesentlich zur strukturellen Integrität bei [77, 88]. Bei Dotierungen über 5 % kann es jedoch zu übermäßigen Gitterverzerrungen und Defektbildung kommen, die die Leistungsfähigkeit negativ beeinflussen [89].

Makroskopisch lässt sich die elektrische Leitfähigkeit durch kohlenstoffbasierte Additive erhöhen, die ein leitfähiges und ein poröses Netzwerk um das MnO₂ aufbauen und die Elektrolytzugänglichkeit verbessern [90–92]. Als weiterer Ansatz zeigt sich Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)-poly(styrolsulfonat) (PEDOT:PSS) wirksam, das sowohl als elektronisch leitfähiges Polymer als auch als mechanisches Bindemittel fungiert. PEDOT:PSS vernetzt die aktive Masse leitfähig, stabilisiert gleichzeitig die Struktur und trägt zur Zyklusfestigkeit bei [93, 94].

Insgesamt ist α -MnO₂ ein kosteneffizientes und leistungsstarkes Kathodenmaterial mit anpassbarer Kapazität. Durch gezielte Dotierung sowie den Einsatz geeigneter Additive wie PEDOT:PSS oder leitfähigem Kohlenstoff lassen sich strukturelle und elektronische Schwächen adressieren. Diese Strategien bilden die Grundlage für die Entwicklung einer neuen Generation MnO₂-basierter Hochleistungs-Kathoden für wiederaufladbare Batteriesysteme.

Silizium (Si) als Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien

Si gilt als ein vielversprechendes Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien, insbesondere aufgrund seiner außergewöhnlich hohen theoretischen Kapazität sowie seiner natürlichen Verfügbarkeit als zweithäufigstes Element in der Erdkruste [95]. Mit einer theoretischen Kapazität von 3579 mAh/g übertrifft es die in konventionellen Lithium-Ionen-Batterien weit verbreiteten Graphitanoden (372 mAh/g) um ein Vielfaches [54, 96]. Die kristalline Struktur von Silizium entspricht einem diamantkubischen Gitter, das ein dreidimensionales Netzwerk aus kovalenten Si–Si-Bindungen bildet. Diese Gitterstruktur erlaubt die Diffusion und Einlagerung von Lithiumionen, wobei sich im Verlauf des Lithiierungsprozesses verschiedene Zwischenphasen mit unterschiedlichem Lithiumgehalt ausbilden. Theoretisch können bis zu 3,75 Lithiumionen pro Siliziumatom aufgenommen werden, was die hohe spezifische Kapazität erklärt [97].

Während der Lithiierung durchläuft das Silizium eine Phasenumwandlung von der kristallinen in eine amorphe Struktur. Der Prozess beginnt an der Oberfläche und breitet sich schrittweise in das Partikelinnere aus. Dabei werden Si–Si-Bindungen sukzessive durch Li–Si-Bindungen ersetzt, was mit einer Volumenexpansion von bis zu 300 % einhergeht [98, 99]. Die Neubildung der Li–Si-Bindungen führt zu einer vollständigen Amorphisierung des aktiven Materials. Charakteristisch für den Lithiierungsverlauf sind Spannungsplateaus im Bereich von 0,01 V bis 0,5 V, die mit der Bildung definierter Legierungsphasen wie $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ und $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ assoziiert sind [100]. Beim Delithiierungsprozess werden die Lithiumionen wieder aus der amorphen Matrix entfernt. Das Material kehrt jedoch nicht vollständig in seinen ursprünglichen kristallinen Zustand zurück, sondern verbleibt größtenteils amorph – wie schematisch in Abbildung 5 dargestellt [101].

Grundlagen

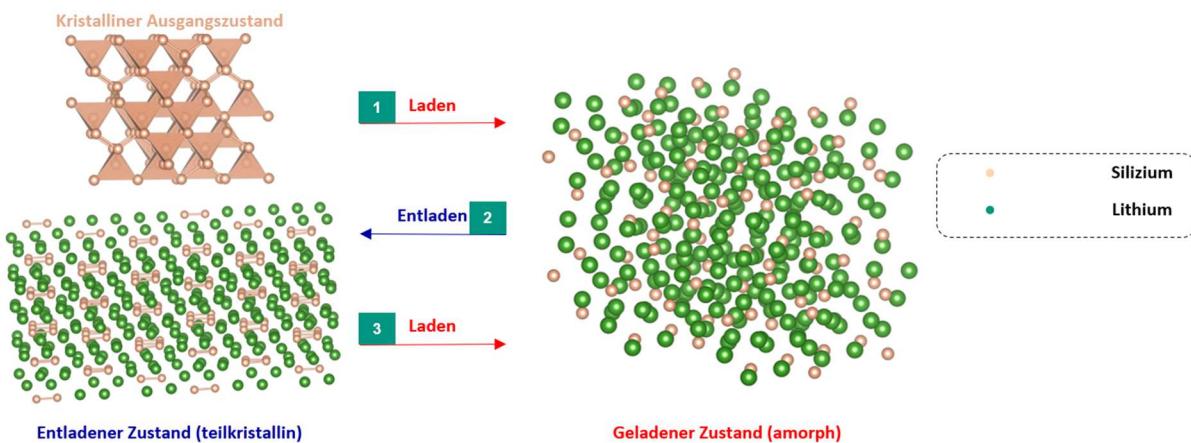
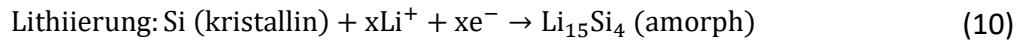


Abbildung 5: Kristallstrukturwandel von Si während Lithiierung und Delithiierung

Die elektrochemischen Prozesse lassen sich durch die folgenden vereinfachten Gleichungen (10) und (11) beschreiben [41]:



Die zyklische Volumenveränderung, die mit der wiederholten Lithiierung und Delithiierung einhergeht, erzeugt erhebliche mechanische Spannungen innerhalb der Si-Struktur. Diese Spannungen führen häufig zur Fragmentierung und Pulversierung des Materials [102]. In der Folge kommt es zur elektrischen Isolation der aktiven Partikel, da diese sowohl untereinander als auch vom Stromabnehmer delaminieren [103]. Zudem begünstigt die wiederholte Freilegung frischer Siliziumoberflächen die unkontrollierte Bildung und das Wachstum der SEI, was mit einem erhöhten irreversiblen Lithiumverlust im Elektrolyten einhergeht [99].

Zur Minderung dieser Effekte wurden verschiedene Strategien entwickelt. Eine der effektivsten ist der Einsatz von nanoskaligem Silizium. Aufgrund des kleineren Partikeldurchmessers sind diese Partikel in der Lage, das Volumen gleichmäßiger zu expandieren und zu kontrahieren. Dadurch wird die mechanische Belastung reduziert und die Fragmentierung begrenzt [104]. Zusätzlich bieten poröse oder nanostrukturierte Anoden genügend Raum für die Volumenänderung, wodurch die strukturelle Integrität erhalten bleibt [105]. Die größere spezifische Oberfläche nanoskaliger Siliziumpartikel verbessert darüber hinaus die Lithiumionendiffusion und steigert die elektrochemische Reaktionskinetik [106].

Die Einbettung von Siliziumnanopartikeln in elektrisch leitfähige Polymere wie Poly(3,4-ethylendioxythiophen):Poly(styrolsulfonat) (PEDOT:PSS) verbessert die elektronische Anbindung innerhalb der Anode [107]. Die faserige Morphologie von PEDOT:PSS bildet ein

Grundlagen

flexibles, leitfähiges Netzwerk, das Volumenänderungen kompensiert und mechanischen Stress absorbiert. So kann die Rissbildung unterbunden und die Pulverisierung des aktiven Materials verhindert werden [108]. Zusätzlich begünstigt PEDOT:PSS die Ausbildung einer stabilen, gleichmäßigen SEI-Schicht, die den elektrochemischen Grenzflächenwiderstand verringert und die Zyklenstabilität erhöht [109]. Ohne eine derartige Passivierung würde die fortschreitende SEI-Bildung den Innenwiderstand der Zelle erhöhen und zu Kapazitätsverlusten führen [110].

Ein weiterer Ansatz zur Stabilisierung besteht im Einsatz kohlenstoffbasierter Additive. Diese verbessern die elektrische Leitfähigkeit und erzeugen eine poröse Matrix, in deren Hohlräumen sich die Siliziumpartikel bei Volumenänderungen ausdehnen können, ohne die Gesamtstruktur der Anode zu beschädigen [104, 111, 112].

3.2.3.2 Polyethylenglycol-Diacrylat basierte Gelpolymerolektrolyt

Gelpolymerolektrolyte (GPE) gewinnen zunehmend an Bedeutung für die Entwicklung sicherer und leistungsfähiger Lithium-Ionen-Batterien, da sie im Vergleich zu herkömmlichen flüssigen Elektrolyten sowohl eine verbesserte Sicherheit als auch eine höhere mechanische Stabilität aufweisen [113, 114]. Die polymerbasierte Matrix bildet eine physikalische Barriere, die das Wachstum von Lithiumdendriten hemmt und das Austreten flüssiger Elektrolytbestandteile unterbindet [115, 116]. Als funktionale Trennschicht und Ionenleiter in einem Bauelement ermöglichen GPEs darüber hinaus eine flexible Zellarchitektur, die sich positiv auf die Energie- und Leistungsdichte der Batteriezelle auswirken kann [117, 118].

Ein vielversprechender Vertreter dieser Klasse sind Gelpolymerolektrolyte auf Basis von Polyethylenglycol-Diacrylat (PEGDA), die sich durch hohe Ionenleitfähigkeit, elektrochemische Stabilität und mechanische Flexibilität auszeichnen [117, 119, 120]. Diese GPE bestehen typischerweise aus PEGDA-Polymeren, organischen Lösungsmitteln, Lithiumsalzen sowie weiteren Additiven [121]. PEGDA ist durch wiederholte Ethylenglykol-Einheiten charakterisiert, die an beiden Enden Acrylatgruppen tragen wie auf Abbildung 6 dargestellt [122]. Die Kombination dieser polaren Strukturelemente ermöglicht sowohl koordinative Wechselwirkungen mit Lithiumionen als auch Wasserstoffbrückenbindungen mit Lösungsmittelmolekülen [123, 124].

Grundlagen

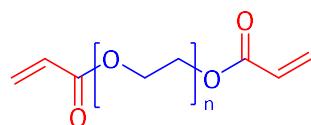


Abbildung 6: Strukturformel von PEGDA

In Gegenwart eines geeigneten Initiators lassen sich die Acrylatgruppen von PEGDA durch radikalische Polymerisation vernetzen, wodurch ein dreidimensionales Polymernetzwerk entsteht, wie in Abbildung 7 dargestellt. Während dieses Prozesses werden die C=C-Doppelbindungen geöffnet und eine Kettenreaktion ausgelöst, in deren Verlauf die PEGDA-Monomere kovalent miteinander verbunden werden [122].

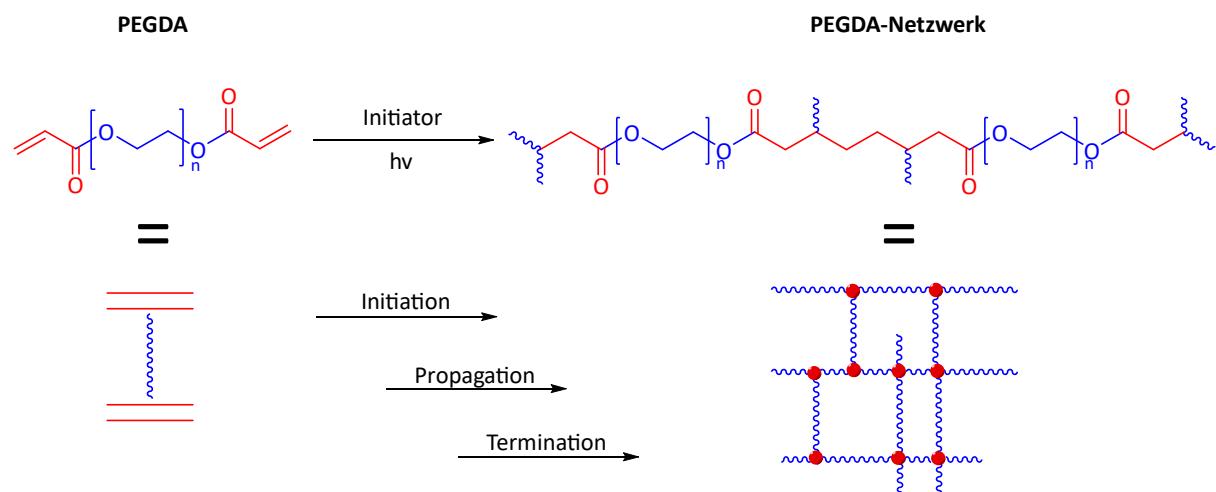


Abbildung 7: Vereinfachte Darstellung der PEGDA-Netzwerkbildung

Der Grad und die Dichte der Vernetzung hängen maßgeblich vom Molekulargewicht des Monomers sowie von der Konzentration des Initiators und der PEGDA-Komponente ab. Höhere Reaktantenkonzentrationen fördern tendenziell eine dichtere Netzwerkstruktur, während ein hohes Molekulargewicht eine verminderte Verknüpfungsdichte begünstigt [125, 126]. Die resultierende Netzwerkbildung steigert die mechanische Festigkeit, wodurch es widerstandsfähiger gegenüber Deformation und Rissbildung wird [127]. Zusätzlich reduziert das Netzwerk das Risiko von Leckagen, indem es die flüssigen Bestandteile des Elektrolyten einschließt und immobilisiert [55].

Die Lithiumionen bewegen sich innerhalb des GPE-Netzwerks über zwei komplementäre Mechanismen: einerseits über koordinative Bindungen an Ethersauerstoffe innerhalb der PEGDA-Ketten, andererseits durch Solvatisierung in den Zwischenräumen [128, 129]. Die Ethersauerstoffe in der PEGDA-Struktur wirken als Lewis-Basen und unterstützen die Auflösung des Lithiumsalzes, indem sie mit den Lithiumionen (Lewis-Säuren) koordinative

Grundlagen

Bindungen eingehen. Diese Koordination führt zur Dissoziation des Lithiumsalzes und zur Solvatisierung der Lithiumionen in der PEGDA-Matrix [55, 130]. Der eigentliche Ionentransport beruht auf dem Zusammenspiel zweier Prozesse: der lokalen Segmentbewegung der Polymerketten sowie dem Ionenhopping zwischen den Koordinationsstellen entlang der polyetheralen Kettenstruktur. Erstere erzeugt temporäre Hohlräume in der Polymermatrix, die die Voraussetzung für die Ionendiffusion schaffen; Letztere ermöglicht den eigentlichen Ionentransfer, indem Lithiumionen zwischen den von Ethersauerstoffatomen gebildeten Koordinationsstellen entlang der PEGDA-Ketten springen – wie schematisch in Abbildung 8 dargestellt [131].

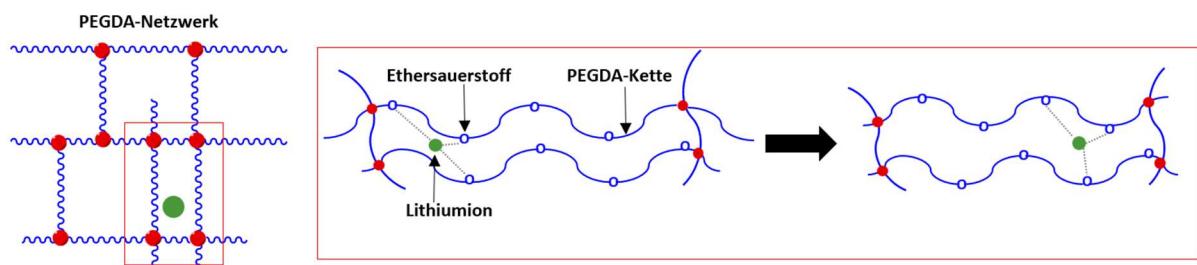


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Ionentransports im PEGDA-Netzwerk

PEGDA-basierte GPE erreichen typischerweise Leitfähigkeiten im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-3} S/cm [55, 121], während flüssige Elektrolyte deutlich höhere Werte von 10^{-3} bis 10^{-2} S/cm aufweisen [132]. Ziel der Entwicklung ist daher die Annäherung der Ionenleitfähigkeit von GPE an die Werte flüssiger Elektrolytsysteme, ohne die mechanischen und sicherheitsrelevanten Vorteile zu verlieren. Hierzu werden unterschiedliche Strategien verfolgt, darunter die gezielte Copolymerisation, die Variation von Monomer- und Initiatoranteilen sowie die Modifikation des Polymers mit Additiven oder durch Variation des verwendeten Lithiumsalzes.

Beispielsweise kann die Copolymerisation mit Acrylnitril die ionische Leitfähigkeit signifikant erhöhen. Die daraus resultierende Abnahme der Kristallinität erzeugt einen höheren Anteil amorpher Bereiche, in denen sich Lithiumionen freier bewegen können. Leitfähigkeitswerte bis zu $2,04 \times 10^{-4}$ S/cm konnten auf diese Weise erreicht werden [121, 133]. Gleichzeitig wirkt sich der Vernetzungsgrad direkt auf die Ionentransportfähigkeit aus: Eine zu dichte Vernetzung behindert die Segmentbewegung der Ketten, während eine zu geringe Vernetzung die mechanische Integrität des GPEs gefährden kann. Eine präzise Abstimmung der Reaktantenkonzentrationen und des Monomermolekulargewichts ist daher entscheidend [125, 126]. Zur weiteren Verbesserung des Grenzflächenkontakts zwischen Elektrolyt und

Grundlagen

Elektrode können Additive wie Cellulose-Acetat verwendet werden. Dieses erhöht die Benetzungsbereitschaft und unterstützt die Ausbildung einer stabilen Grenzschicht, was wiederum die Ionenmobilität an der Phasengrenze begünstigt. So wurden Leitfähigkeitswerte von bis zu $8,81 \times 10^{-3}$ S/cm erzielt [55]. Ein weiterer kritischer Faktor ist die Wahl und Konzentration des eingesetzten Lithiumsalzes. Lithiumperchlorat (LiClO_4) hat sich als besonders geeignet erwiesen, da es eine hohe Dissoziation sowie eine effektive Ladungsdelokalisierung des Anions aufweist und zudem relativ luftstabil ist [134, 135]. Die optimale Konzentration liegt typischerweise bei etwa 1 mol/L. Höhere Konzentrationen können die Ionenleitfähigkeit jedoch verringern, da sie die Viskosität erhöhen und die Wechselwirkungen zwischen den Ionen verstärken [136, 137].

Insgesamt lässt sich die Ionenmobilität in PEGDA-basierten Gelpolymeren-Elektrolyten durch gezielte Kombination aus Netzwerkarchitektur, Salzkonzentration, Additivstrategie deutlich steigern. Die Annäherung an die Ionenleitfähigkeit flüssiger Elektrolyte ist damit realistisch erreichbar, ohne die sicherheitsrelevanten Vorteile polymerbasierter Systeme zu kompromittieren.

3.2.4 Zellenstruktur

Konventionelle Lithium-Ionen-Batterien basieren auf planaren Schichtstrukturen, in denen Anode und Kathode durch einen ionendurchlässigen Separator voneinander getrennt sind. Der Elektrolyt durchdringt sämtliche Schichten des Zellsystems und ermöglicht den bidirektionalen Ionentransport zwischen den Elektroden [138]. Die elektrochemische Leistungsfähigkeit solcher Systeme wird entscheidend durch die Struktur der Elektroden beeinflusst. Diese ergibt sich sowohl aus der räumlichen Verteilung der aktiven und inaktiven Komponenten als auch aus der spezifischen Zusammensetzung der eingesetzten Materialien [139].

Eine gezielte Gestaltung der Elektrodenarchitektur eröffnet die Möglichkeit, sowohl die Energie- als auch die Leistungsdichte gezielt zu steigern. Dies erfolgt insbesondere durch eine Erhöhung der Packungsdichte und der effektiven Oberfläche der aktiven Schicht [140]. Dichtere Elektrodensysteme verkürzen die Ionentransportwege, was in einer Reduktion des ohmschen Innenwiderstands resultiert [141]. Gleichzeitig trägt eine homogene elektrochemische Reaktionsverteilung zur thermischen Entlastung des Systems bei, da lokale Überhitzungen vermieden und damit Degradationsprozesse verlangsamt werden [142].

Grundlagen

Die Optimierung der Elektrodenstruktur stellt somit einen zentralen Ansatz zur Leistungssteigerung von Lithium-Ionen-Batterien dar. In diesem Zusammenhang rücken neuartige, nichtlineare Elektrodendesigns zunehmend in den Fokus. Strukturen wie die Interdigital-, Hilbert- und Moore-Geometrien bieten vielversprechende Alternativen zu konventionell planaren Konfigurationen. Sie ermöglichen eine signifikante Vergrößerung der elektrochemisch aktiven Oberfläche bei gleichzeitig optimierter Ionentransportverteilung [143, 144].

Im Folgenden werden diese Geometrien im Detail betrachtet, wobei deren spezifische Vorteile sowie die Herausforderungen bei der technologischen Umsetzung diskutiert werden.

3.2.4.1 Interdigital-Elektrodenstruktur

Die Interdigitalstruktur, auch als Fingerstruktur bezeichnet, besteht aus abwechselnd ineinandergreifenden Anoden- und Kathodenelementen, die planaren Mustern folgen und auf einem gemeinsamen Substrat angeordnet sind, wie in Abbildung 9 dargestellt [145].

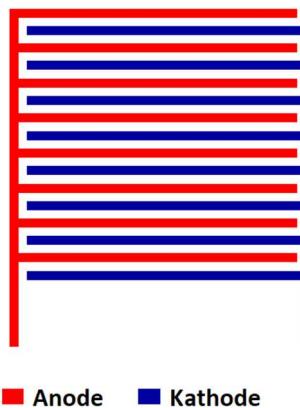


Abbildung 9: Schematischer Aufbau einer Interdigital-Struktur

Die geometrischen Abmessungen der Elektrodenfinger und ihrer Abstände variieren in Abhängigkeit vom Anwendungsprofil und dem zugrunde liegenden Design. In Lithium-Ionen-Batterien liegen diese typischerweise im Bereich weniger Mikrometer bis hin zu mehreren Hundert Mikrometern [145, 146]. Die Interdigital-Struktur ermöglicht eine signifikante Vergrößerung der elektrochemisch aktiven Oberfläche bei konstantem Zellvolumen, was sich direkt in einer gesteigerten Energiedichte widerspiegelt [147].

Grundlagen

Ein zentrales Strukturmerkmal ist der Elektrodenabstand, der sowohl die Feldverteilung als auch die Ionentransportdynamik zwischen den Elektroden beeinflusst. Kleinere Abstände erzeugen intensivere elektrische Felder, welche die Mobilität der Lithiumionen erhöhen und die Reaktionskinetik verbessern [148]. Gleichzeitig führen verkürzte Ionentransportwege zu einer beschleunigten Ladungsträgerbewegung und damit zu einer erhöhten elektrochemischen Reaktionsrate [149–151]. Die Minimierung der Transportdistanz trägt darüber hinaus zur Reduktion des Zellinnenwiderstandes bei und fördert somit die Leistungsdichte [141].

Die Herstellung präziser Interdigital-Strukturen stellt jedoch erhebliche Anforderungen an die eingesetzten Fertigungsverfahren. Techniken wie die fokussierte Ionenstrahllithographie erlauben die Erzeugung von Strukturen mit Elektrodenbreiten und -abständen ab 100 nm, wobei Materialien wie Gold oder Gallium zum Einsatz kommen [152]. Tintenstrahldruck mit leitfähigen Silbertinten ermöglicht geometrische Auflösungen im Bereich ab 100 µm, während beim Siebdruck mit Pasten aus Silber oder Mangandioxid typischerweise Auflösungen oberhalb von 300 µm erzielt werden [153, 154].

Diese Fertigungstechnologien unterliegen jedoch spezifischen Einschränkungen. Insbesondere technische Defekte wie Leckagen, Materialrückstände oder unzureichende Randdefinitionen können die Zelleistung negativ beeinflussen oder sogar zu vollständigem Funktionsverlust führen [155]. Eine sorgfältige Anpassung der Geometrieparameter an den jeweiligen Anwendungsfall ist daher unerlässlich, da die Struktur unmittelbar die Leistungscharakteristik der Zelle bestimmt [156, 157].

3.2.4.2 Hilbert-Elektrodenstruktur

Die Hilbert-Struktur stellt einen geometrisch-topologischen Optimierungsansatz zur Steigerung der Leistungsfähigkeit elektrochemischer Energiespeichersysteme wie Superkondensatoren oder Lithium-Ionen-Batterien dar. Sie basiert auf der sogenannten Hilbert-Kurve, einer raumfüllenden, selbstähnlichen Kurve, die durch rekursive Anwendung einer U-förmigen Grundstruktur – dem sogenannten Generator – erzeugt wird [143, 144, 158–160]. Mit jeder Iterationsstufe nimmt die geometrische Komplexität der Kurve zu, wobei alle Gitterpunkte eines diskreten zweidimensionalen Raums sequenziell durchlaufen werden,

Grundlagen

ohne dass es zu Selbstüberschneidungen kommt. Der schematische Entwicklungsverlauf ist in Abbildung 10 dargestellt [161].

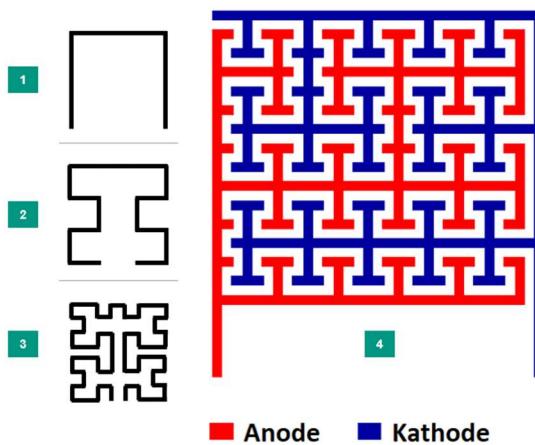


Abbildung 10: Schematischer Verlauf der Hilbert-Elektrodenstrukturentwicklung

Analog zu Interdigital-Strukturen führt auch die Hilbert-Geometrie zu einer Erhöhung der elektrischen Feldliniendichte im Elektrodenzwischenraum. Aufgrund der komplexeren Linienführung entstehen jedoch ausgeprägtere Kanteneffekte, die die lokale Feldkonzentration im Vergleich zu konventionellen Interdigitalstrukturen um bis zum 12-fachen verstärken [6, 148, 151]. Diese erhöhte Feldintensität trägt zu einer beschleunigten Bewegung der Lithiumionen bei und steigert die Reaktionskinetik elektrochemischer Prozesse signifikant [143, 158]. Ein weiterer Vorteil ergibt sich aus der raumfüllenden Eigenschaft der Hilbert-Kurve: Innerhalb gegebener geometrischer Grenzen wird die elektrochemisch aktive Oberfläche maximiert, was die spezifische Leistungsdichte der Zelle positiv beeinflusst [143, 158]. Diese Kombination aus effizientem Raumfüllverhalten, erhöhter Feldstärke und homogener Reaktionsverteilung macht die Hilbert-Struktur zu einem hochinteressanten Designansatz für miniaturisierte Batteriesysteme.

Die Umsetzung solcher Strukturen in funktionale Elektroden erfordert jedoch Fertigungstechnologien mit hoher geometrischer Präzision. Lithografische Verfahren, etwa die Fotolithographie mit Kupfer- oder Goldschichten, gehören zu den bevorzugten Methoden, ebenso wie laserbasierte Strukturierungstechniken mit Materialien wie Gold oder Graphenoxid [158, 162–165]. Beide Verfahren bringen material- und prozessbedingte Einschränkungen mit sich. Bei der Fotolithographie entstehen Limitationen insbesondere durch die planar ausgelegte Substratarchitektur, da die Maskenabbildung eine konstante Fokusebene erfordert. Gekrümmte oder strukturierte Substrate führen dabei zu

Grundlagen

Belichtungsartefakten, was die geometrische Integrität der resultierenden Strukturen gefährdet [166, 167]. Darüber hinaus können Rückstände von Fotolack oder unentwickelten Maskenanteilen verbleiben, die zu erhöhten Innenwiderständen oder unerwünschten Kurzschlüssen führen [168]. Bei laserbasierten Verfahren besteht die Herausforderung vorrangig in der Auswahl geeigneter Materialien mit hoher thermischer Leitfähigkeit. Andernfalls besteht die Gefahr der strukturellen Degradation durch lokale Hitzeeinwirkung [169, 170].

3.2.4.3 Moore-Elektrodenstruktur

Die Moore-Elektrodenstruktur stellt einen weiteren geometrisch-topologischen Ansatz zur Optimierung der Elektrodenarchitektur dar, der insbesondere im Bereich elektrochemischer Energiespeicher, etwa bei Superkondensatoren, Anwendung findet [143]. Sie basiert auf der sogenannten Moore-Kurve, einer Modifikation der Hilbert-Kurve und zeichnet sich durch ihre raumfüllenden, fraktalen Eigenschaften aus. Die Struktur wird durch die wiederholte Anwendung eines U-förmigen Generators erzeugt, wodurch sich mit jeder Iterationsstufe die Komplexität der Linienführung erhöht. Die Kurve durchläuft dabei alle Gitterpunkte einer Fläche in systematischer Reihenfolge, ohne sich selbst zu kreuzen, wie auf Abbildung 11 dargestellt [161].

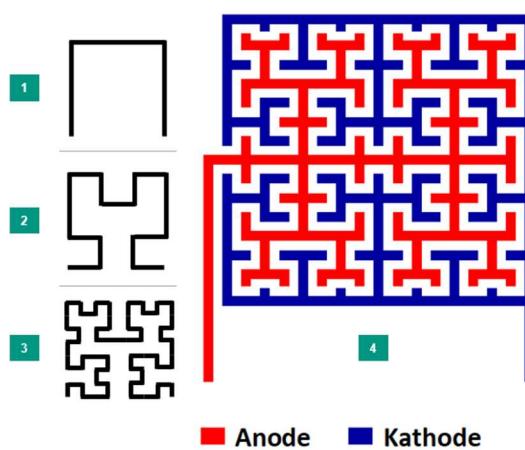


Abbildung 11: Schematischer Verlauf der Moore-Elektrodenstrukturentwicklung

Analog zur Hilbert-Kurve maximiert die Moore-Struktur bei konstantem Volumen die elektrochemisch aktive Oberfläche und erlaubt somit eine effizientere Nutzung des verfügbaren Zellraums [144]. Die rekursive Geometrie führt darüber hinaus zu einer ausgeprägten Kantenverteilung, wodurch sich die lokale elektrische Feldstärke erhöht und der

Grundlagen

Ionentransport zwischen den Elektroden beschleunigt wird. Dies resultiert in einer gesteigerten elektrochemischen Reaktionskinetik [158, 171].

Die Realisierung solcher fraktalen Strukturen erfordert Fertigungsmethoden mit hoher struktureller Auflösung und Materialkompatibilität. Zum Einsatz kommen unter anderem Sputterprozesse mit Ruthenium(IV)-oxid, lithografische Verfahren mit Gold oder Chrom sowie das direkte Laserschreiben (Direct Laser Writing, DLW) auf Substraten wie Graphenoxid oder Polyimid [5, 158, 172, 173]. Jede dieser Technologien bringt materialspezifische und prozessbedingte Limitationen mit sich. Beim Sputtern ist die präzise Einstellung der Stöchiometrie und der gewünschten Kristallphase oft nur eingeschränkt möglich, was nachträgliche Nachbehandlungen erforderlich machen kann [174, 175]. Lithografische Verfahren stoßen insbesondere bei der Strukturierung nichtplanarer Substrate an ihre Grenzen, da Fokussierungsprobleme während der UV-Belichtung häufig zu geometrisch verzerrten oder unscharfen Strukturen führen [166, 167]. Das DLW-Verfahren setzt die Verwendung von fotosensitiven Materialien voraus, deren Brechungsindex typischerweise im Bereich von 1,5–1,6 liegt, um eine saubere Strahlfokussierung und präzise Materialstrukturierung zu gewährleisten [170, 176]. Darüber hinaus sind Materialien mit geringer Wärmeleitfähigkeit oder thermischer Instabilität problematisch, da durch die lokal auftretende Hitze strukturelle Defekte entstehen können [169].

3.3 Lithium-Ionen-Batterietinten im LIFT-Verfahren

Die Entwicklung funktionaler Tinten stellt einen zentralen Aspekt bei der Herstellung gedruckter Lithium-Ionen-Batterien dar. Neben der Erfüllung der spezifischen elektrochemischen Anforderungen an Anoden, Kathoden und Elektrolyten müssen die Tinten zugleich druckprozesskompatibel formuliert sein, insbesondere im Hinblick auf deren rheologische Eigenschaften [46, 177].

Das LIFT-Verfahren bietet im Vergleich zu konventionellen Drucktechniken den Vorteil, dass es deutlich geringere Anforderungen an die rheologischen Eigenschaften der eingesetzten Tinten stellt [178]. Diese Flexibilität erlaubt die Verarbeitung eines breiten Spektrums an Materialien, von metallischen und kohlenstoffbasierten Tinten zur Herstellung von Elektroden bis hin zu polymeren Tinten für GPE [179–181]. Insbesondere für die Herstellung miniaturisierter und hochstrukturierter Energiespeichersysteme eröffnet das LIFT-Verfahren neue Möglichkeiten.

Grundlagen

Durch die präzise Platzierung der Tinte lassen sich hochauflösende, funktional integrierte Strukturen mit exzellenter Schichtdefinition und Materialhomogenität erzeugen.

Die nachfolgenden Kapitel widmen sich der systematischen Analyse der relevanten Tintenparameter. Dabei werden zunächst die rheologischen Grundlagen behandelt, anschließend auf druckspezifische Formulierungsstrategien für Elektroden- und Elektrolyttinten eingegangen und abschließend geeignete Optimierungsansätze diskutiert.

3.3.1 Tintenrheologie

Tinten für den funktionalen Druck bestehen aus komplexen Mehrphasensystemen, deren Struktur- und Fließverhalten maßgeblich über deren Eignung für spezifische Drucktechnologien entscheiden [182, 183]. Die gezielte Formulierung und Weiterentwicklung solcher Tinten basiert auf einer iterativen Analyse ihrer rheologischen Eigenschaften, insbesondere der Viskosität und Viskoelastizität. Als Maß für den inneren Widerstand gegen Fluss bestimmt die Viskosität wesentlich die Kompatibilität einer Tinte mit dem eingesetzten Druckverfahren [184]. Wie in Abbildung 12 dargestellt, lassen sich drei typische Viskositätsverläufe in Abhängigkeit von der aufgebrachten Schubspannung unterscheiden. Tintensysteme mit geringem Feststoffanteil zeigen häufig ein newtonsches Fließverhalten, bei dem die Viskosität über den gesamten Bereich der Scherrate konstant bleibt (Abbildung 12A). Ursache hierfür sind die geringen interpartikulären Wechselwirkungen, die ein nahezu ungehindertes Fließen der Trägerflüssigkeit ermöglichen [184, 185]. Dieses Verhalten lässt sich mathematisch durch das newtonische Gesetz mit der Gleichung (12) beschreiben:

$$\tau = \eta \times \dot{\gamma} \quad (12)$$

mit der Schubspannung τ (Pa), der Viskosität η die Viskosität (Pa·s) und der Scherrate $\dot{\gamma}$ (1/s). Eine Erhöhung des Feststoffgehalts oder die Zugabe rheologisch aktiver Additive führt meist zu nicht-newtonschen Fließverhalten. Dieses ist durch eine Viskositätsänderung unter variierender Schubspannung gekennzeichnet [184, 186, 187]. So zeigt ein Großteil funktionaler Tinten ein scherverdünnendes Verhalten (strukturviskos), bei dem die Viskosität mit steigender Schubspannung abnimmt, bedingt durch die Auflösung temporärer Partikelnetzwerke (Abbildung 12B). In selteneren Fällen kann ein scherverdickendes (dilatantes) Verhalten beobachtet werden, bei dem die Viskosität unter zunehmender

Grundlagen

Schubspannung ansteigt, da Tintenkomponente nicht mehr reibungslos aneinander vorbeigleiten können (Abbildung 12C) [188].

Tinten mit scherverdünnendem Verhalten gelten in der funktionalen Drucktechnik als besonders vorteilhaft, da sie sich unter Schubspannung leicht verarbeiten lassen und nach dem Druckprozess rasch eine hohe Viskosität zurückgewinnen. Dies trägt zur Stabilität und Formtreue der gedruckten Strukturen bei [189–191].

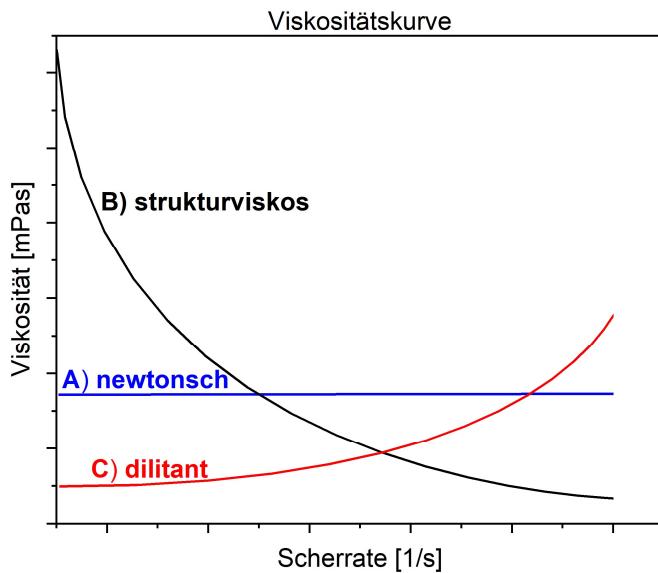


Abbildung 12: Viskositätskurven von Tinten: A) newtonsch, B) strukturviskos und C) dilatant

Während die Viskosität primär den Fließverhaltenswiderstand beschreibt, gibt die Viskoelastizität Auskunft über die Fähigkeit einer Tinte, unter Schubspannung sowohl viskoses als auch elastisches Verhalten zu zeigen, was einen entscheidenden Faktor für die Druckstabilität darstellt. Sie ergibt sich als Kombination der Gleichungen (13) und (14) des Newtonschen- und Hookeschen Gesetzes und führt zu Gleichung (15) für das viskoelastische Verhalten [192]:

$$\text{Newtonsches Gesetz: } \tau = \eta \times \dot{\gamma} \quad (13)$$

$$\text{Hookesches Gesetz: } \sigma = G \times \gamma \quad (14)$$

$$\text{Viskoelastizität: } \tau(t) = G' \gamma_0 \sin(\omega t) + G'' \gamma_0 \cos(\omega t) \quad (15)$$

Grundlagen

wobei die Spannung σ (Pa), das Schubmodul G (Pa), die Scherung γ (dimensionslos), die Deformationsamplitude γ_0 (dimensionslos), die Kreisfrequenz ω (1/s) und die Zeit t (s) darstellen. G' ist das Speichermodul (Pa), das die gespeicherte Energie und reversible elastische Verformung beschreibt, während G'' das Verlustmodul (Pa) angibt, das für dissipierte Energie und viskose Verformung steht. Diese vereinfachte Darstellung veranschaulicht die grundlegende Idee der Kombination aus viskosem und elastischem Verhalten. Für eine ausführliche Herleitung wird auf weiterführende Literatur verwiesen [193].

Das Verhältnis von Speichermodul (G') zu Verlustmodul (G'') bestimmt das viskoelastische Verhalten der Tinte während des Druckvorgangs und beeinflusst die Druckqualität. Tinten mit dominierendem Verlustmodul ($G' < G''$) zeigen flüssigkeitsähnliches Verhalten, wie schematisch in Abbildung 13A dargestellt. Ursache ist meist ein geringer Feststoffgehalt, der keine tragfähige Netzwerkstruktur erlaubt, wodurch die Rückstellung nach Deformation eingeschränkt ist [185, 194]. Dies beeinträchtigt die Druckqualität, insbesondere bei der Erzeugung feiner, detailreicher Strukturen. Ein erhöhter Feststoffgehalt oder die Zugabe netzwerkbildender Additive verschiebt das Verhältnis in Richtung des Speichermoduls ($G' > G''$). Die Tinte zeigt dann gelähnliche Eigenschaften (Abbildung 13B), d. h. sie verhält sich elastisch aufgrund gesteigerter Wechselwirkung der Bestandteile und kehrt nach der Scherbelastung rasch in einen stabilen Zustand zurück [195–197]. Diese Eigenschaften sind besonders bei hochauflösenden Drucktechniken wie dem LIFT-Verfahren von Vorteil. Das Zusammenspiel von Speicher- und Verlustmodul ist für jede Anwendung individuell zu optimieren. Es entscheidet über die Reproduzierbarkeit und Auflösung der gedruckten Struktur sowie über die prozessuale Robustheit des Gesamtsystems.

Grundlagen

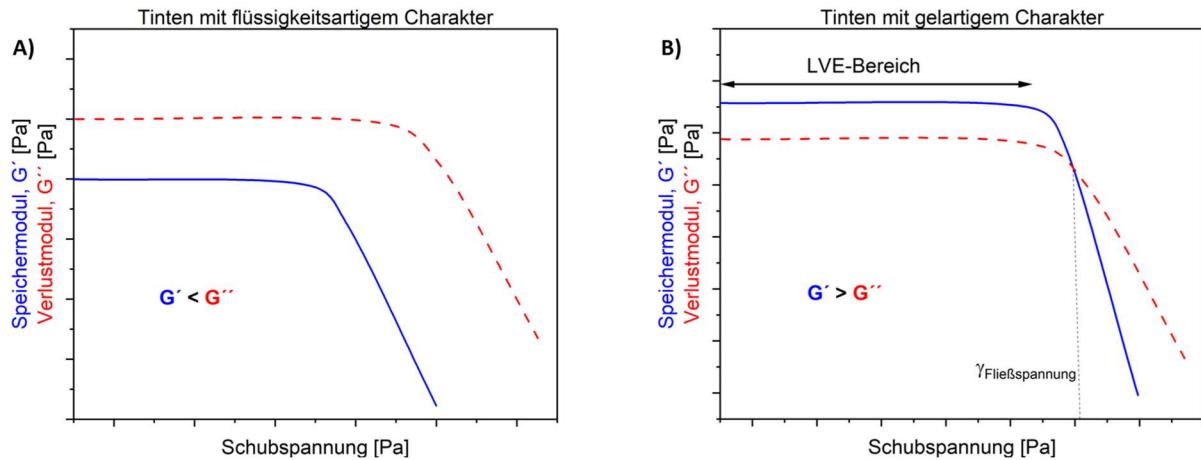


Abbildung 13: Speicher- und Verlustmodul von Tinten: A) flüssigkeitsähnlicher Charakter und B) gelähnlicher Charakter von Tinten

3.3.2 Grundprinzipien der Tintenformulierung für Lithium-Ionen-Batterien im LIFT-Verfahren

Für die Elektrodenfabrikation mittels LIFT-Verfahren kommen überwiegend hochviskose, pastöse Tinten zum Einsatz, die aufgrund ihrer rheologischen Eigenschaften gut mit dem Hochdrucktransfermechanismus dieser Technik kompatibel sind. Sie ermöglichen eine kontrollierte Materialdeposition mit hoher Ortsauflösung und reproduzierbaren Schichtdicken im Bereich bis zu $10 \mu\text{m}$ [11, 29].

Typischerweise setzen sich solche Pasten aus 40–90 % Aktivmaterialien, etwa Lithiumnickel-ManganKobaltoxid (NMC), Lithiumkobaltoxid (LCO), Lithiummanganoxid (LMO), Graphit oder Silizium, zusammen. Ergänzt werden diese durch 2–40 % leitfähige Additive wie Ruß oder Graphit sowie 3–20 % Bindemittel wie Polyvinylidenfluorid (PVDF). Als Lösemittel dient zumeist N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) [9, 14, 15, 30, 31]. Neben pastösen Tintensystemen rücken auch niedrigviskose Formulierungen, insbesondere Dispersions- und Suspensionstinten, zunehmend in den Fokus. Sie weisen verbesserte Fließeigenschaften auf und ermöglichen potenziell eine höhere Druckauflösung [198]. Für das LIFT-Verfahren wurden derartige Tinten bislang jedoch nicht systematisch entwickelt. Die Unterscheidung zwischen beiden Systemen basiert primär auf Feststoffgehalt und Partikelgröße: Dispersionsinten enthalten 10–40 % Feststoff mit Partikeldurchmessern im Bereich von 1 nm bis $1 \mu\text{m}$, Suspensionstinten hingegen 20–50 % mit Partikelgrößen $> 1 \mu\text{m}$ [199–201]. Beide Typen bestehen grundsätzlich aus denselben funktionellen Komponenten, nämlich Aktivmaterialien,

Grundlagen

Additiven, Bindemitteln und Lösungsmitteln, wie schematisch in Abbildung 14 dargestellt [202].

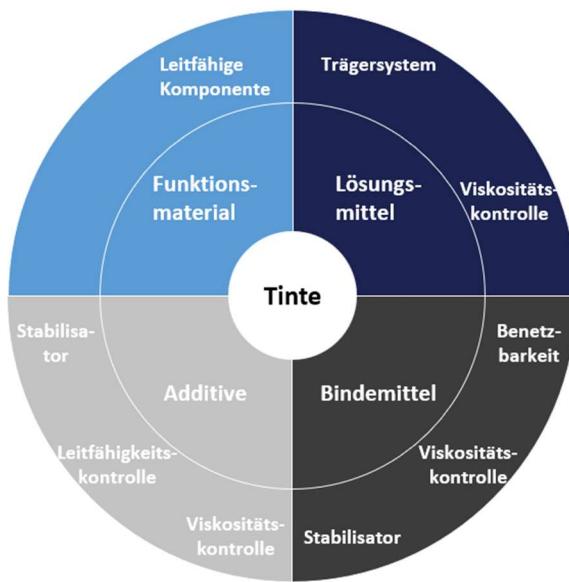


Abbildung 14: Zusammensetzung funktionaler Tinten und deren Komponentenfunktionen

Die Auswahl geeigneter Lösungsmittel ist entscheidend für die Formulierung stabiler Tinten. Neben der Dispergierung der Feststoffe soll die Sedimentation minimiert und die Homogenität der Tinte sichergestellt werden [203, 204]. Dies lässt sich durch gezielte Anpassung der Partikelgröße oder durch Erhöhung der Viskosität des Lösungsmittels realisieren [205, 206]. Lösungsmittel mit hohem Siedepunkt sind besonders geeignet, da sie ein gleichmäßiges Trocknungsverhalten begünstigen und die Ausbildung kohärenter Schichten fördern [207].

Bindemittel übernehmen eine doppelte Funktion: Sie verbessern die Kohäsion der Komponenten innerhalb der gedruckten Strukturen und gewährleisten die Haftung auf dem Substrat [208]. Gleichzeitig beeinflussen sie die rheologischen Eigenschaften, indem sie ein elastisches Netzwerk mit den Feststoffpartikeln bilden, was die Viskosität sowie das viskoelastische Verhalten erhöht [209]. In elektrochemischer Hinsicht beeinflusst die Bindemittelkonzentration die nutzbare Oberfläche der Aktivmaterialien und damit die Leistungsfähigkeit der resultierenden Elektrode [210].

Additive dienen der Feineinstellung druckrelevanter und elektrochemischer Eigenschaften. Polymere Dispergierhilfen und Tenside verbessern die Stabilität durch Verhinderung von Sedimentation [211]. Rheologie-Additive regulieren Viskosität und Viskoelastizität durch Modifikation intermolekularer Wechselwirkungen; oberflächenaktive Substanzen senken zudem die Grenzflächenspannung und fördern die Homogenität der Suspension [185, 212].

Funktionale Additive, etwa metallische Nanopartikel, leitfähige Kohlenstoffmodifikationen oder elektrisch leitfähige Polymere wie Polyanilin oder PEDOT:PSS, steigern gezielt die elektrische Leitfähigkeit [213–216]. Aufgrund ihrer Multifunktionalität tragen viele Additive gleichzeitig zur Stabilisierung, Leitfähigkeitssteigerung und rheologischen Optimierung bei und sind somit ein integraler Bestandteil moderner Tintenformulierungen [216].

3.3.3 Optimierungsansätze für präzisere Elektrodenstrukturen

Im Rahmen dieser Arbeit und des europäischen Forschungsprojekts Nanostacks wurde die Entwicklung druckfähiger Dispersions- und Suspensionstinten mit dem Ziel vorangetrieben, hochauflösende Elektrodenstrukturen mittels LIFT-Verfahren zu realisieren. Diese Tinten sollen die gezielte Herstellung funktionaler, gedruckter Systeme auf einem gemeinsamen Substrat ermöglichen. Die Optimierung gliedert sich in zwei übergeordnete Bereiche: die Formulierungsoptimierung, welche interne Tintenparameter adressiert und die Prozessoptimierung, die externe Druck- und Transferbedingungen umfasst. Im Zentrum der Formulierungsentwicklung stehen Anpassungen der Aktivmaterialkonzentration, der Bindemittelmenge sowie der Art und Konzentration funktionaler Additive. Tinten mit reduziertem Feststoffanteil zeigen typischerweise eine niedrigere Viskosität sowie ein dominierendes Verlustmodul. Diese rheologische Modifikation führt zu verbessertem Fließverhalten, erhöht jedoch die Gefahr eines unkontrollierten Verlaufs der Tinte auf dem Substrat, was die Auflösung und Formstabilität negativ beeinflussen kann [185, 217–219]. Zudem können durch die geringere Partikeldichte hochporöse Schichtmorphologien entstehen, die eine kohärente Leitungspfade verhindern [220]. Zur Kompensation dieser Effekte wurden multifunktionale Additive wie PEDOT:PSS oder Silbernanodrähte (AgNW) eingesetzt. PEDOT:PSS adsorbiert an den Oberflächen der Aktivpartikel und bildet ein leitfähiges, elastisches Polymernetzwerk, während AgNW ein physikalisch vernetztes Netzwerk aus hochleitfähigen Nanostrukturen erzeugt. Beide Mechanismen verbessern gezielt die Leitfähigkeit sowie die rheologischen Eigenschaften der Tinte und verstärken das scherverdünnende Verhalten. Dies erlaubt eine effiziente Materialdeposition während des Drucks bei gleichzeitig rascher Rückstellung in den feststoffähnlichen Zustand, was die Druckgenauigkeit und detailtreue der Strukturen deutlich verbessert [196, 197, 221–224].

Grundlagen

Die Prozessoptimierung umfasst insbesondere die Abstimmung der Laserparameter sowie den Einsatz geeigneter Opferschichten zur gezielten Steuerung der Schichtdicke und lateralen Auflösung. Das Zusammenspiel zwischen den rheologischen Eigenschaften der Tinte und den Energieeinträgen des Lasers ist dabei von zentraler Bedeutung. Durch kontrollierte Variation der Laserintensität kann die Materialtransfermenge reguliert werden, wobei schwächere Laserimpulse zur Erzeugung feinerer Strukturen führen [3, 27].

Ein weiterer Ansatz zur Verbesserung der Druckpräzision besteht in der Verwendung temporärer Opferschichten, die als Transferpuffer fungieren. Diese Schichten dienen als temporäre Platzhalter und ermöglichen eine kontrollierte Materialübertragung, bevor sie materialabhängig durch angepasste Verfahren entfernt werden. So lassen sich Polyimid- oder Polysiliziumschichten thermisch depolymerisieren, während Siliziumdioxidschichten selektiv durch nasschemisches Ätzen abgetragen werden können [225–227]. In dieser Arbeit wurde erstmals eine neuartige, selbstimmolative Polymerschicht auf Polyglyoxylat-Basis mit Nitroveratrylcarbonat-Schutzgruppe (NVOC-SIP) in Kombination mit dem LIFT-Verfahren eingesetzt. Diese UV-labilen Polymere lassen sich selektiv durch Bestrahlung bei 340 nm depolymerisieren. Der Depolymerisationsprozess beginnt mit der photochemischen Abspaltung der NVOC-Gruppe vom Polyethylglyoxylat (PEtG), woraufhin eine spontane Rückgratspaltung erfolgt, bei der Ethylglyoxylat (EtG), Ethanol und Glyoxylsäure (GAH) freigesetzt werden, wie in Abbildung 15 dargestellt [228, 229].

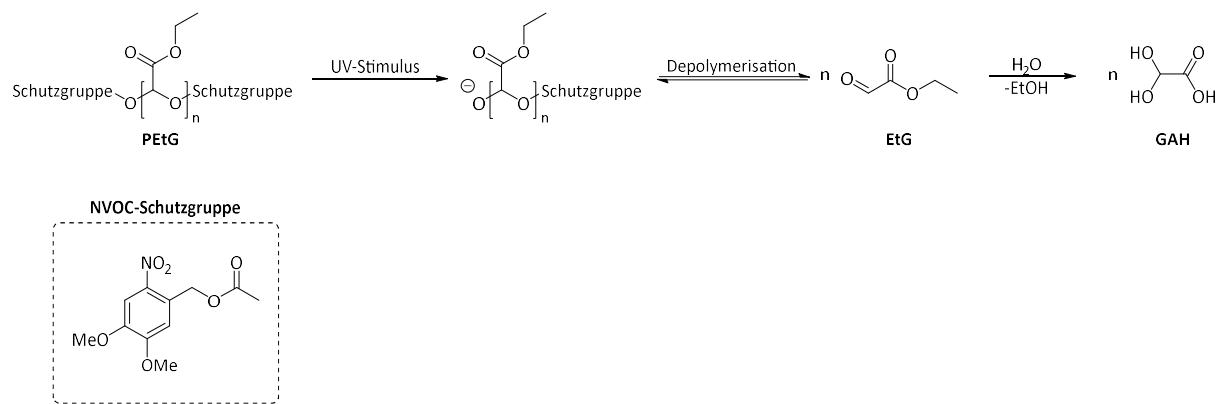


Abbildung 15: Depolymerisation von NVOC-SIP

Die gezielte Entfernung der Opferschicht ermöglicht eine präzise Kontrolle der Schichtgeometrie und begünstigt die Herstellung komplexer Mikrostrukturen [226]. Gleichzeitig werden prozessbedingte Artefakte minimiert, was eine gleichmäßige Materialübertragung fördert [230].

4 Forschungsziel und -umfang

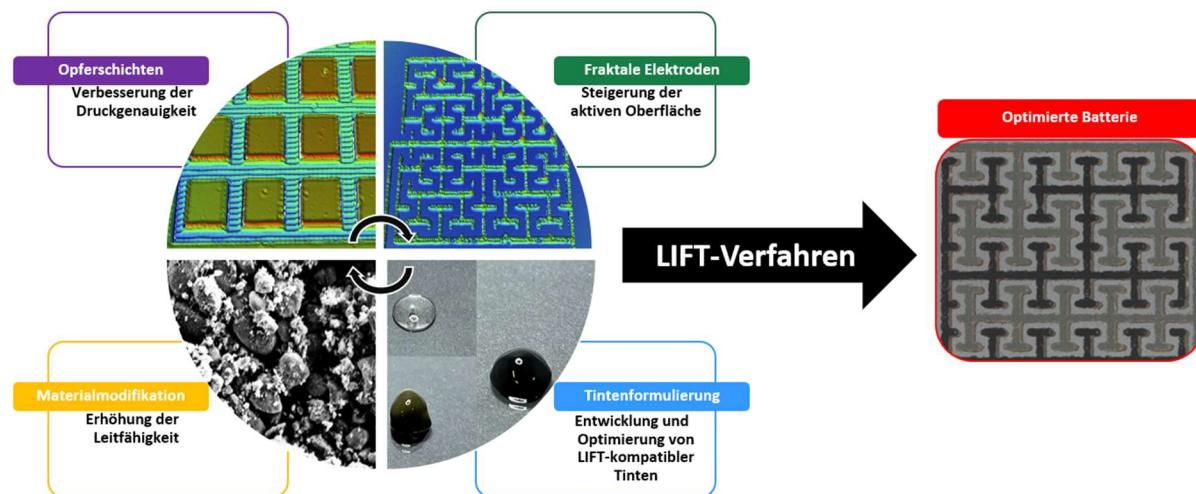


Abbildung 16: Übersicht der Zielsetzung und Forschungsansätze der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung vollständig gedruckter Lithium-Ionen-Mikrobatterien mit fraktalen Elektrodenstrukturen für Anwendungen in miniaturisierten elektronischen Systemen. Die Fertigung der elektrochemischen Komponenten erfolgt mittels LIFT-Verfahren wie schematisch in Abbildung 16 dargestellt. Im Mittelpunkt stehen die Formulierung und Optimierung funktionaler Tinten für das LIFT-basierte Druckverfahren. Hierzu werden eine Silizium-basierte Anodentinte, eine Mangandioxid-basierte Kathodentinte sowie ein GPE auf Basis von PEGDA und LiClO₄ entwickelt. Zur Kalibrierung des Druckprozesses wird die kommerziell erhältliche Silbertinte CL60 (XTPL) eingesetzt, die als Referenztintensystem für Druckpräzision und Strukturstabilität dient. Darüber hinaus werden selbstimmolative Polymere (SIP) als temporäre Opferschichten zur Verbesserung der lateralen Auflösung und Schichtdicke untersucht. Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit liegt auf der systematischen Analyse unterschiedlicher Elektrodenarchitekturen. Neben konventionellen Interdigital-Strukturen, die aufgrund ihrer etablierten Herstellbarkeit als Referenz dienen, werden insbesondere fraktale Geometrien wie Hilbert- und Moore-Strukturen hinsichtlich ihrer Auswirkungen auf die elektrochemische Performance evaluiert. Ergänzend wird der Einfluss gezielter Modifikationen des MnO₂-Kathodenmaterials durch Eisen- und Zinkdotierung analysiert. Durch die Kombination materialwissenschaftlicher, geometrischer und prozesstechnischer Ansätze sollen grundlegende Korrelationen zwischen Tintenrheologie, Druckparametern, Elektrodenstruktur und Zelleistung identifiziert werden.

5 Experimentelle Methodik

In diesem Kapitel werden die experimentellen Verfahren zur Herstellung und Charakterisierung vollständig gedruckter Lithium-Ionen-Mikrobatterien mit fraktalen Elektrodenstrukturen systematisch dargestellt. Der Gesamtprozess umfasst die Tintenformulierung, die Anpassung der laserbasierten Druckparameter im LIFT-Verfahren sowie umfassende physikochemische und elektrochemische Analysen, die prozessbegleitend durchgeführt wurden. Ein zentraler Schwerpunkt liegt auf der Entwicklung und Optimierung druckfähiger Tintenformulierungen, die einerseits mit dem LIFT-Verfahren kompatibel sind und andererseits die erforderlichen funktionalen und elektrochemischen Eigenschaften aufweisen. Die Tintencharakterisierung erfolgt mittels rheologischer, struktureller und morphologischer Analysen, um relevante Struktur-Eigenschafts-Korrelationen zu erfassen und gezielt zu optimieren. Diese Untersuchungen begleiten alle Herstellungsschritte und ermöglichen eine iterative Anpassung sowohl der Materialzusammensetzung als auch der Prozessparameter. Auf diese Weise können die Auswirkungen geometrischer Parameter, insbesondere der fraktalen Elektrodenstrukturen, auf das elektrochemische Verhalten der resultierenden Mikrobatterien gezielt erfasst und bewertet werden.

5.1 Formulierung von Tinten für das LIFT-Verfahren

5.1.1 Pulvervorbereitung

Zur Herstellung der dotierten $\alpha\text{-MnO}_2$ -Proben wurde ein angepasstes Verfahren angewendet, das auf etablierten Synthesemethoden aus der Literatur basiert [231–233]. Das unmodifizierte $\alpha\text{-MnO}_2$ -Pulver (Sigma-Aldrich) diente als Ausgangsmaterial und wurde ohne weitere Vorbehandlung direkt in Aceton dispergiert. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 2 Std. in einem Ultraschallbad homogenisiert. Anschließend wurden 2 wt% des jeweiligen Dotierungsmittels, entweder Zinkacetat-Dihydrat oder Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat (jeweils Sigma-Aldrich), zur Suspension gegeben. Nach einer weiteren Ultraschallbehandlung von 2 Std. zur Gewährleistung einer gleichmäßigen Dotierung folgte eine Trocknungsstufe bei 100 °C über 24 Std. in einem Muffelofen (Nabertherm 30–3000 °C). Die thermische Nachbehandlung erfolgte durch Kalzinierung: Das getrocknete Pulver wurde mit einer Heizrate von 5 °C/min auf 500 °C erhitzt und für 4 Std. auf dieser Temperatur

Experimentelle Methodik

gehalten. Die anschließende Abkühlung erfolgte kontrolliert mit einer Abkühlrate von ebenfalls 5 °C/min bis auf Raumtemperatur. Zur Entfernung von Rückständen wurden die kalzinierten Proben mehrfach mit deionisiertem Wasser gewaschen und anschließend 24 Std. bei 80 °C in einem Vakuumofen getrocknet. Abschließend wurden die Pulver mechanisch mit einem Achatmörser vermahlen. Der gesamte Herstellungsablauf ist Abbildung 17 schematisch dargestellt.

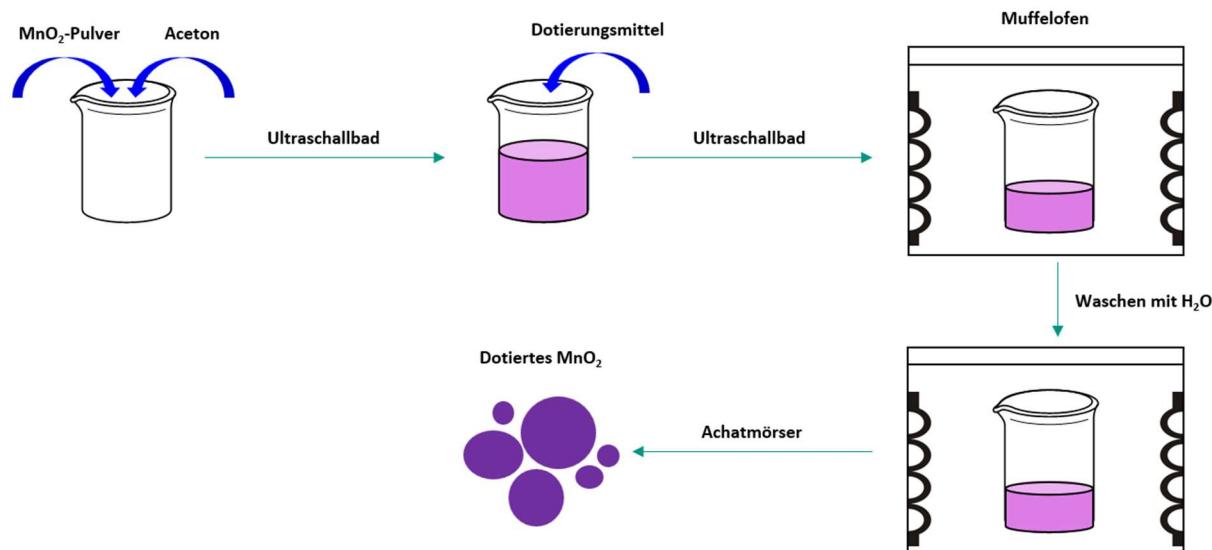


Abbildung 17: Schematischer Herstellungsprozess des dotierten MnO_2

5.1.2 Herstellung der Tinten

5.1.2.1 Tinten aus Si und MnO_2

Die Entwicklung der Si- und MnO_2 -basierten Tinten orientierte sich rheologisch an einer kommerziellen Referenztinte auf Silberbasis (CL60, XTPL), die sowohl zur Prozesskalibrierung als auch zur Herstellung der Stromabnehmerstrukturen verwendet wurde. Aufgrund der im LIFT-Verfahren erzielten hohen Druckqualität der Referenztinte wurden vergleichbare Fließ- und Strukturparameter für die neu formulierten Tinten angestrebt. Die Herstellung der Si-Tinte erfolgte schrittweise unter Einsatz eines Zentrifugenmixers (SpeedMixer DAC 150.1 FVZ-K, Hauschild). Zunächst wurde die flüssige Phase durch Dispergierung von PEDOT:PSS (Sigma-Aldrich) in deionisiertem Wasser hergestellt. Nachfolgend wurden Dimethylsulfoxid (DMSO) und Glycerin nacheinander zugegeben und jeweils für 2 min bei 3500 rpm homogenisiert. Anschließend wurden Carbonschwarz Super P (CB, Thermo Fisher) sowie Siliziumnanopartikel

Experimentelle Methodik

(< 100 nm, Sigma-Aldrich) zugesetzt und unter identischen Mischparametern verarbeitet. Der gesamte Tintenherstellungsprozess ist in Abbildung 18 dargestellt.

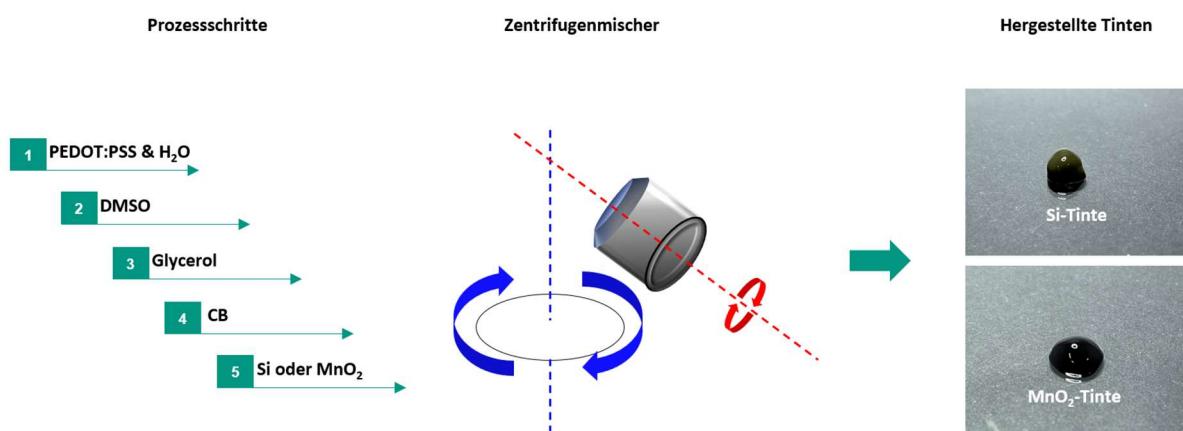


Abbildung 18: Prozessablauf der Si- und MnO₂-Tintenherstellung

Zur Modifikation der elektrischen Leitfähigkeit wurde eine alternative Tintenvariante mit Silbernanodrähten (AgNW; 100 nm × 6 µm, Sigma-Aldrich) entwickelt. Dafür wurde zunächst CB in Aceton dispergiert und über 2 Std. in einem Ultraschallbad homogenisiert, gemäß einem modifizierten Literaturprotokoll [234]. Nach Zugabe von 20 wt% AgNW wurde die Suspension erneut für 2 Std. im Ultraschallbad behandelt. Das Lösungsmittel wurde durch Erwärmung auf einer Heizplatte entfernt, gefolgt von einer Trocknung bei 60 °C über 24 Std. im Vakuumofen. Die so erhaltene AgNW-modifizierte CB-Komponente wurde anschließend analog zur unmodifizierten Tintenrezeptur in die Si-Tintenformulierung überführt. Für die systematische Variation der Tinten wurden die Gewichtsanteile von PEDOT:PSS und Siliziumnanopartikeln gezielt angepasst, während die absoluten Mengen der restlichen Bestandteile (DI-Wasser, DMSO, Glycerin, CB) konstant gehalten wurden. Die prozentualen Anteile dieser konstanten Komponenten verschieben sich dadurch in Abhängigkeit von der Gesamtintenmasse. Die jeweiligen Formulierungen sind in Tabelle 1 dokumentiert.

Experimentelle Methodik

Tabelle 1: Zusammensetzung der Si-Tinten

Proben Codierung	PEDOT:PSS (wt%)	DI (wt%)	DMSO (wt%)	Glycerin (wt%)	CB (wt%)	CB mit AgNW (wt%)	Si (wt%)
01-Si-CB	1,45	40,49	42,27	2,76	2,86	-	10,17
02-Si-CB	1,80	38,90	40,53	2,57	3,60	-	12,60
03-Si-CB	2,12	37,39	38,95	2,47	4,24	-	14,83
04-Si-CB-Ag	1,45	40,49	42,27	2,76	-	2,86	10,17

Die Formulierung der MnO₂-basierten Tinten erfolgte analog zum zuvor beschriebenen Herstellungsprotokoll der Si-Tinten. Anstelle von Silizium und Carbonschwarz wurden α-MnO₂ (< 10 µm, Sigma-Aldrich), eisen- (Fe-MnO₂) und zinkdotiertes (Zn-MnO₂) α-MnO₂ sowie reduziertes Graphenoxid (rGO; < 5 µm, Nanografi) als funktionale Komponenten eingesetzt. Die Herstellung erfolgte unter Verwendung eines Zentrifugenmixers, wobei sämtliche Prozessparameter entsprechend der Si-Tintenformulierung beibehalten wurden. Die Gewichtsanteile von PEDOT:PSS und dem jeweiligen MnO₂-Derivat wurden gezielt variiert, während die Anteile aller übrigen Tintenkomponenten – deionisiertes Wasser, DMSO, Glycerin und rGO – konstant gehalten wurden. Zusätzlich wurden Tintenformulierungen unter Einbeziehung von AgNW-modifiziertem rGO hergestellt. Die Modifikation des rGO mit Silbernanodrähten (AgNW; 100 nm × 6 µm, Sigma-Aldrich) erfolgte identisch zur bereits beschriebenen Modifikation von CB. Die vollständigen Zusammensetzungen der hergestellten MnO₂-Tinten sind in Tabelle 2 aufgeführt. Alle Tintenformulierungen, einschließlich der Referenzsilbertinte (CL60), wurden mithilfe eines Rheometers auf ihre viskositäts- und viskoelastischen Eigenschaften unter Scherung untersucht.

Experimentelle Methodik

Tabelle 2: Zusammensetzung der MnO₂-Tinten

Proben Codierung	PEDOT:PSS (wt%)	DI (wt%)	DMSO (wt%)	Glycerin (wt%)	rGO (wt%)	rGO mit AgNW (wt%)	Fe- MnO ₂ (wt%)	Zn- MnO ₂ (wt%)	MnO ₂ (wt%)
05-Mn-rGO	1,45	40,49	42,27	2,76	2,86	-	-	-	10,17
06-Mn-rGO	1,80	38,90	40,53	2,57	3,60	-	-	-	12,60
07-Mn-rGO	2,12	37,39	38,95	2,47	4,24	-	-	-	14,83
08-Mn-rGO-	1,45	40,49	42,27	2,76	-	2,86	-	-	10,17
Ag									
09-Zn-Mn-	1,45	40,49	42,27	2,76	2,86	-	-	10,17	-
rGO									
10-Zn-Mn-	1,45	40,49	42,27	2,76	-	2,86	-	10,17	-
rGO-Ag									
11-Fe-Mn-	1,45	40,49	42,27	2,76	2,86	-	10,17	-	-
rGO									
12-Fe-Mn-	1,45	40,49	42,27	2,76	-	2,86	10,17	-	-
rGO-Ag									

5.1.2.2 PEGDA-basierte GPEs

Die Herstellung des PEGDA-basierten GPE mit LiClO₄ erfolgte in einem mehrstufigen Verfahren. Zunächst wurde ein Lösungsmittelgemisch aus Aceton und Propylencarbonat (PC) unter kontinuierlichem Rühren bei Raumtemperatur hergestellt. In dieses Lösungsmittelgemisch wurde Cellulose-Aacetat (CA) vollständig gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe von LiClO₄, das unter Rühren vollständig in der Lösung dissoziiert wurde. Nach vollständiger Auflösung des Salzes wurden die Monomerenkomponenten PEGDA 575 und der plastifizierende Zusatzstoff Succinonitril (SN) homogen eingearbeitet. Abschließend wurde eine Photoinitiatorlösung, bestehend aus Lithiumphenyl-2,4,6-trimethylbenzoylphosphinat (LAP) in Ethanol, zugegeben. Der gesamte Prozessablauf der GPE-Herstellung ist in Abbildung 19 schematisch dargestellt.

Experimentelle Methodik

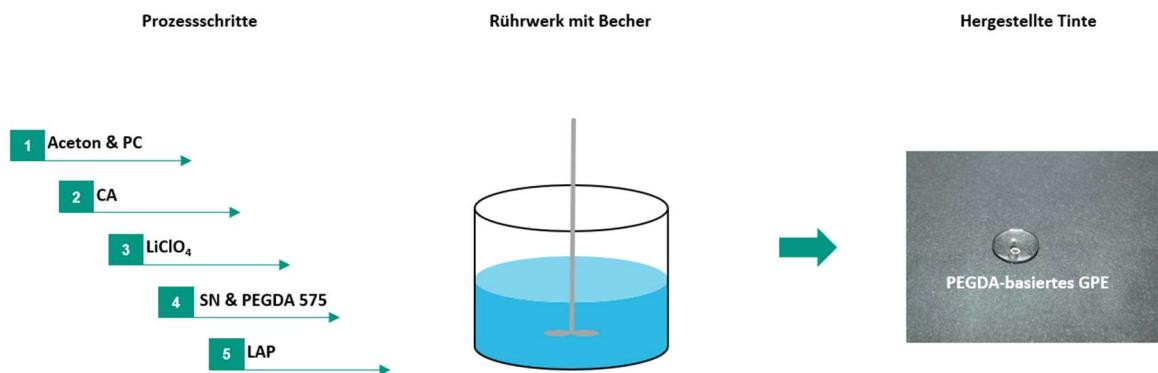


Abbildung 19: Schematischer Ablauf der GPE-Tintenherstellung

In den hergestellten GPE-Varianten wurden ausschließlich die Gewichtsanteile von LiClO₄, CA und SN variiert. Die restlichen Komponenten (PEGDA, Lösungsmittelgemisch, LAP) wurden in konstanten Massen eingesetzt. Da die Gesamtintenmasse in Gewichtsprozenten dargestellt ist, resultieren durch die Variation einzelner Komponenten relative Verschiebungen der übrigen Gewichtsanteile. Die detaillierten Zusammensetzungen der verschiedenen GPE-Formulierungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Zusammensetzung der PEGDA-basierten GPE mit LiClO₄

Proben Codierung	Aceton (wt%)	PC (wt%)	PEGDA (wt%)	LAP (wt%)	SN (wt%)	CA (wt%)	LiClO ₄ (wt%)
13-PG-1M	17,34	26,64	39,63	6,98	-	-	9,41
14-PG-1.5M	16,56	25,44	37,86	6,66	-	-	13,48
15-PG-2M	15,85	24,36	36,21	6,38	-	-	17,20
16-PG-1M-CA	15,93	24,48	36,41	6,41	-	8,12	8,65
17-PG-1.5M-CA	15,27	23,47	34,90	6,14	-	7,79	12,43
18-PG-2M-CA	14,67	22,54	33,50	5,90	-	7,48	15,91
19-PG-1.5M-CA-3SN	14,92	22,93	34,12	6,00	2,28	7,61	12,14
20-PG-1.5M-CA-6SN	14,59	22,42	33,35	5,87	4,46	7,44	11,87

5.2 Substrate

5.2.1 Vorbereitung der Akzeptoren und Donoren

Als Donor- und Akzeptorsubstrate wurden standardisierte Glasobjektträger (76 mm × 26 mm × 1 mm, Marienfeld) verwendet. Vor der weiteren Verwendung erfolgte eine sequentielle Reinigung der Substrate in einem Ultraschallbad mit Seifenlösung, Milli-Q-Wasser, Isopropanol und Aceton (jeweils 5 min), gefolgt von einer Trocknung unter Argongasstrom. Die gereinigten Objektträger wurden anschließend direkt als Akzeptorsubstrate verwendet. Zur Herstellung der Donorsubstrate wurden die Glasobjektträger blasenfrei mit schwarzer Kaptonfolie (PI FI 16125, Müller-Ahlhorn) laminiert. Die Applikation der Folie erfolgte unter Verwendung eines Laminiergeräts, um eine gleichmäßige Haftung und Oberflächenqualität zu gewährleisten.

Zur Modifikation der Oberflächeneigenschaften wurde die laminierten Donorsubstrate mittels Plasmabehandlung (Zepto, Diener Plasma-Surface-Technology) bei 70 W und 0,3 mbar für 5 min aktiviert. Diese Behandlung diente der Erzeugung einer hydrophilen Oberfläche, wodurch eine verbesserte Benetzbarkeit und Kompatibilität mit den polar aufgebauten Tintenformulierungen erzielt wurde.

5.2.2 Beschichtung der Donoren mittels Rakeltechnik

Die plasmabehandelten Donorsubstrate wurden unter Umgebungsbedingungen mit den zuvor formulierten Tinten beschichtet. Die Applikation erfolgte mithilfe eines automatisierten Filmapplikators (TQC Sheen BV), um eine reproduzierbare Schichtdicke und Oberflächenhomogenität zu gewährleisten. Zur Einstellung der Nassschichtdicke wurde eine Spalthöhe von 40 µm zwischen Rakel (ZUA 2000, Proceq) und Substratoberfläche gewählt. Die Beschichtung erfolgte mit einer konstanten Rakelgeschwindigkeit von 10 mm/s. Der Ablauf des Beschichtungsprozesses ist in Abbildung 20 schematisch dargestellt.

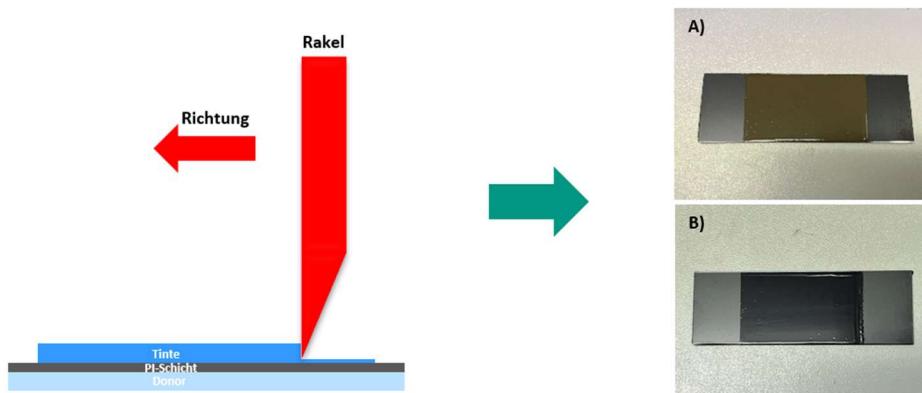


Abbildung 20: Schematische Darstellung des Rakelprozess. A) Donor mit Si-Tinte und B) Donor mit MnO₂- oder GPE-Tinte

5.3 LIFT-Verfahren zur Herstellung der Lithium-Ionen-Mikrobatterien

5.3.1 Druckparameterbestimmung der Tinten

Die beschichteten Donorsubstrate wurden mithilfe eines Abstandshalters aus Hasbergfolie (50 µm, Hasberg-Schneider GmbH) auf die Akzeptorsubstrate positioniert, um einen unkontrollierten Materialtransfer durch spontane Adhäsion zu vermeiden. Sofern eine abweichende Abstandhalterdicke zum Einsatz kam, wird dies im jeweiligen Kontext gesondert ausgewiesen. Zur systematischen Evaluierung geeigneter Prozessparameter wurde für jede Kombination aus Laserdauer und Laserleistung eine Matrixstruktur mit 2 × 2 Transferpunkten auf dem Akzeptorsubstrat erzeugt. Der Abstand (Pitch) zwischen den Transferstellen betrug 500 µm. Dabei wurden Laserdauern im Bereich von 5 ms bis 30 ms mit Laserleistungen zwischen 100 mW und 300 mW kombiniert (Abbildung 21). Das sogenannte Druckfenster wird als der Parameterbereich definiert, in dem ein reproduzierbarer Materialtransfer mit weitgehend geschlossener, runder Morphologie erzielt werden kann.

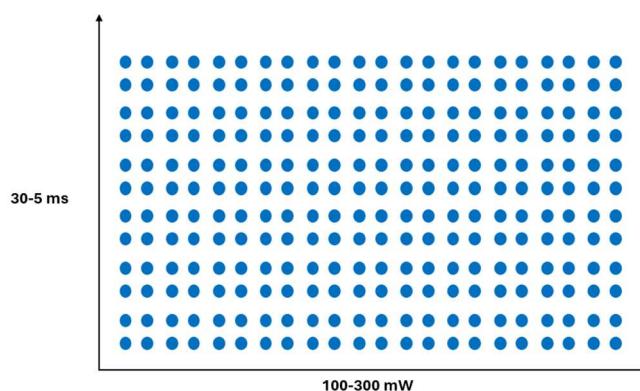


Abbildung 21: Schematische Darstellung eines Lasermusters für eine 2×2-Matze

5.3.2 Optimierung der Druckparameter für Tinten

Nach der individuellen Bestimmung der Druckfenster für jede Tintenformulierung wurden bevorzugt Parameterkombinationen im unteren Leistungsbereich des jeweiligen Fensters eingesetzt. Diese Auswahl ermöglichte die Erzeugung dünnerer Schichten und trug gleichzeitig zur Erhöhung der Strukturauflösung bei, da eine übermäßige Blasenausbildung beim Materialtransfer vermieden wurde. Im LIFT-Verfahren erfolgt der Transfer des druckbaren Materials durch die Erzeugung einer transienten Gasblase zwischen Donor- und Akzeptorsubstrat. Eine ausgeprägte Blasenausbildung führt zu einem größeren lateralen Transferbereich und erfordert entsprechend größere Pitch-Abstände. Dies begrenzt die Miniaturisierbarkeit und strukturelle Komplexität.

Zur weiteren Prozessoptimierung wurde der Pitch systematisch im Bereich von 100 µm bis 400 µm variiert, um die jeweils minimale Distanz zu bestimmen, bei der eine zusammenhängende, kohärente Linie ohne Unterbrechung realisiert werden konnte. Diese Linien bildeten die Grundlage für die nachfolgende Gestaltung komplexer Elektrodengeometrien.

5.3.3 Laserstrukturierung und Druckversuche an SIP-Akzeptoren

Das SIP-Material wurde von Prof. Elizabeth Gillies (Western University, Kanada) im Rahmen einer wissenschaftlichen Kooperation zur Verfügung gestellt. Für die Applikation der Opferschicht wurde ein Glasobjektträger (76 mm × 26 mm × 1 mm, Marienfeld) mit einer SIP-Lösung (150 mg/ml in Dichlormethan) beschichtet. Die Applikation erfolgte mittels eines automatisierten Filmapplikators (TQC Sheen, TQC Sheen BV), um eine homogene Schicht mit reproduzierbarer Dicke zu gewährleisten. Hierzu wurde ein Rakel (ZUA 2000, Proceq) mit einer Spalthöhe von 500 µm bei einer konstanten Geschwindigkeit von 10 mm/s über den Objektträger geführt. Die anschließende Strukturierung der SIP-Schicht erfolgte durch Laserbestrahlung mit einem kontinuierlichen Diodenlaser ($\lambda = 405 \text{ nm}$). Die Laserdauer wurde auf 7 ms bei einer Ausgangsleistung von 140 mW eingestellt. Der räumliche Abstand zwischen den einzelnen Laserpunkten (Pitch) betrug 8 µm.

Zur Initiierung der depolymerisierenden Spaltungsreaktion wurde die Probe nach der Laserbehandlung für 24 Std. in einem lichtgeschützten Behälter unter

Experimentelle Methodik

Umgebungsbedingungen gelagert. Zur Überprüfung der mechanischen Integrität der SIP-Schichten wurden anschließend LIFT-basierte Druckversuche durchgeführt, bei denen SIP-beschichtete Donoren auf strukturierte SIP-Akzeptoren transferiert wurden (Abbildung 22).

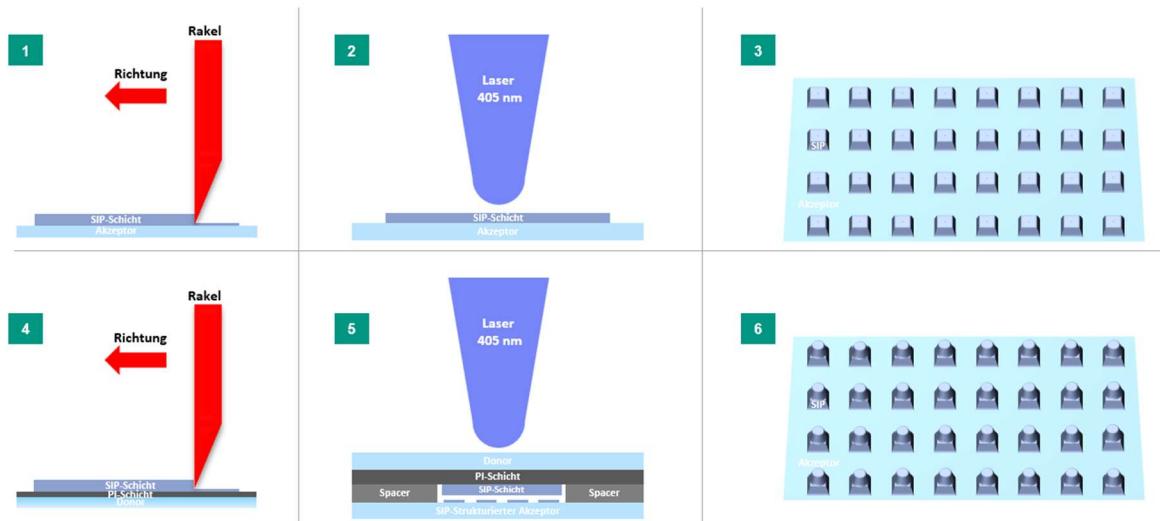


Abbildung 22: Schematische Darstellung der Laserstrukturierung und Druckversuche von SIP-Akzeptoren

5.3.4 Herstellung gedruckter Lithium-Ionen-Mikrobatterien mit fraktalen Elektrodenstrukturen

Die Stromabnehmerstrukturen wurden unter Verwendung der kommerziellen Silbertinte Ag Nanopaste CI60 (XTPL) mittels LIFT-Verfahren in Interdigital-, Hilbert- und Moore-Geometrien auf die Akzeptorsubstrate übertragen. Für den Materialtransfer kamen ein Abstandshalter von 100 µm, ein Pitch von 120 µm, eine Laserdauer von 10 ms sowie eine Laserleistung von 200 mW zur Anwendung. Die anschließende Sinterung der Silberstrukturen erfolgte in einem Vakuumsinterofen (Vacutherm VT 6060-P 500, Thermo Fisher Scientific) bei 260 °C für 10 Std. unter Stickstoffatmosphäre¹. Auf die gesinterten Stromabnehmer wurden im nächsten Schritt die Elektrodenstrukturen unter Verwendung der hergestellten Si- und MnO₂-basierten Tinten (Si|MnO₂, Si|Fe-MnO₂, Si|Zn-MnO₂ sowie deren AgNW-modifizierte Varianten) appliziert. Der Materialtransfer erfolgte ebenfalls im LIFT-Verfahren bei einer Laserdauer von 7 ms und einer Laserleistung von 160 mW. Die getrockneten Elektroden wurden anschließend in einem Trockenofen (UT12, Thermo Fisher Scientific) bei 100 °C über 24 Std. wärmebehandelt. Im finalen Schritt wurde das PEGDA-basierte GPE mit LiClO₄ auf die zuvor gefertigten

¹Der Herstellungsschritt der Stromabnehmer mit Silbertinte wird nicht gezeigt, da er – abgesehen vom Sinterschritt – analog zu den Verfahren für die Elektroden mit Si- und MnO₂-Tinten abläuft.

Experimentelle Methodik

Elektrodenstrukturen gedruckt. Auch hier kamen eine Laserdauer von 7 ms, eine Laserleistung von 160 mW sowie ein Pitch von 100 µm zum Einsatz. Die Vernetzung des GPE erfolgte anschließend durch UV-Bestrahlung ($\lambda = 405 \text{ nm}$) mit einer Energiedichte von 50 mJ/cm² über eine Dauer von 120 s (Abbildung 23).

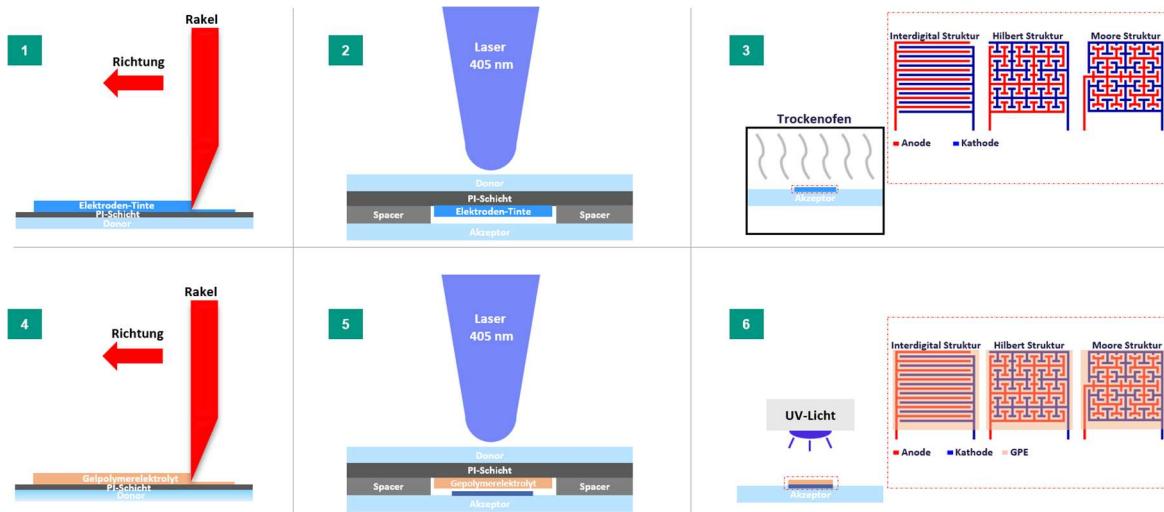


Abbildung 23: Schematische Herstellungsschritte der Lithium-Ionen-Mikrobatterien mit fraktalen Elektrodenstrukturen

5.4 Charakterisierungsmethoden

5.4.1 Rheologische Charakterisierung

Die Entwicklung und Optimierung funktionaler Tintenformulierungen basiert auf einer systematischen, iterativen Analyse ihrer rheologischen Eigenschaften, welche maßgeblich die Druckbarkeit und Strukturqualität beeinflussen. Von zentraler Bedeutung sind hierbei zwei Charakterisierungsmethoden: die Viskositätsmessung unter variabler Schubbelastung sowie der Amplitudentest zur Bestimmung des viskoelastischen Verhaltens bei oszillatorischer Beanspruchung [235]. Die Kombination beider Verfahren erlaubt eine differenzierte Beschreibung der Struktur-Fließ-Korrelationen innerhalb der Tinte und stellt eine entscheidende Grundlage für die Anpassung der Tinte an das LIFT-Verfahren dar [194, 236]. Durch die gezielte Steuerung der rheologischen Parameter kann die Druckgenauigkeit und die Reproduzierbarkeit komplexer Mikrostrukturen signifikant verbessert werden.

5.4.1.1 Viskositätsbestimmung

Die Bestimmung der Viskosität stellt ein zentrales Element der rheologischen Charakterisierung dar, da sie grundlegende Informationen über das Fließverhalten der Tinten liefert und eine gezielte Anpassung an die Anforderungen des Druckverfahrens ermöglicht [236, 237]. Die Messung erfolgt mittels eines rotierenden Rheometers, bei dem die Proben zwischen zwei parallelen Platten positioniert werden, von denen eine feststeht und die andere eine definierte Rotationsbewegung ausführt. Die dabei gemessenen Größen, insbesondere das aufgebrachte Drehmoment und die resultierende Schergeschwindigkeit, erlauben die Berechnung der Schubspannung und der Viskosität. Die mathematischen Zusammenhänge sind durch die Gleichungen (16), (17) und (18) beschrieben [238–240]:

$$\text{Schubspannung } (\tau): \tau = \frac{M}{r \times h} \quad (16)$$

$$\text{Scherrate } (\dot{\gamma}): \dot{\gamma} = \frac{\omega \times r}{h} \quad (17)$$

$$\text{Viskosität } (\eta) = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{M \times h}{\omega \times r^2} \quad (18)$$

Dabei bezeichnen τ die Schubspannung (Pa), M das Drehmoment (Nm), r den Plattenradius (m), h den Plattenabstand (m), $\dot{\gamma}$ die Scherrate (1/s), ω die Rotationsgeschwindigkeit (rad/s) und η die Viskosität (Pa·s).

Die Viskositätsmessungen wurden mit einem Plattenrheometer des Typs RheoStress 300 (Haake) durchgeführt, das mit einer Platte-Platte-Geometrie (Durchmesser: 35 mm) ausgestattet war. Der Abstand der Platten wurde auf 0,1 mm eingestellt, die Messungen bei konstanter Temperatur von 20 °C im Schubspannungsbereich von 0,01 Pa bis 1000 Pa durchgeführt (Abbildung 24).

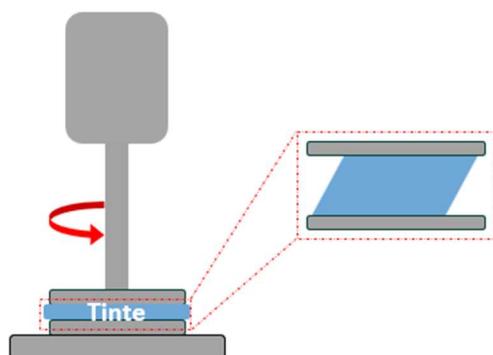


Abbildung 24: Schematische Darstellung eines Parallel-Platten-Rheometers zur Viskositätsbestimmung von Tinten

5.4.1.2 Amplitudentest

Der Amplitudentest ist eine wichtige Charakterisierungsmethode für funktionale Tinten, da er das Fließ- und Strukturverhalten der Tinten unter verschiedenen Schubspannungen erfassst [241, 242]. Die gewonnenen Erkenntnisse ermöglichen eine gezielte Optimierung der Tinteneigenschaften für spezifische Anwendungen und Drucktechniken, was entscheidend zur Qualität der gedruckten Strukturen beiträgt [194, 197]. Die Messung erfolgte mithilfe eines Rheometers zur Bestimmung des linearen viskoelastischen Bereichs (LVE), in dem die Netzwerkstruktur der Tinte reversibel auf geringe Schubspannungen reagiert, ohne mechanisch zerstört zu werden. Außerhalb dieses Bereichs führen höhere Belastungen zu irreversiblen strukturellen Veränderungen. Die Proben wurden in einer Platte-Platte-Geometrie positioniert und mit einer sinusförmigen Schubspannung konstanter Frequenz und variabler Amplitude belastet. Die zeitabhängige Schubspannung lässt sich durch Gleichung (19) beschreiben:

$$\tau(t) = \tau_0 \sin(\omega t) \quad (19)$$

Dabei bezeichnen τ die Schubspannung (Pa), τ_0 die Schubspannungsamplitude (Pa), ω die Kreisfrequenz (1/s) und t die Zeit (s). Die resultierende Deformation erfolgt mit einer Phasenverschiebung δ , wie in Gleichung (20) dargestellt:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (20)$$

wobei γ die Deformation (dimensionslos), γ_0 die Deformationsamplitude (dimensionslos) und δ die Phasenverschiebung (dimensionslos). Tinten mit rein elastischem Verhalten zeigen eine Phasenverschiebung von $\delta = 0^\circ$, da Schubspannung und Deformation phasengleich verlaufen. Für idealviskose Tinten liegt δ bei 90° . Viskoelastische Tinten zeigen Werte dazwischen, abhängig vom Verhältnis der elastischen zu den viskosen Anteilen (Abbildung 25).

Experimentelle Methodik

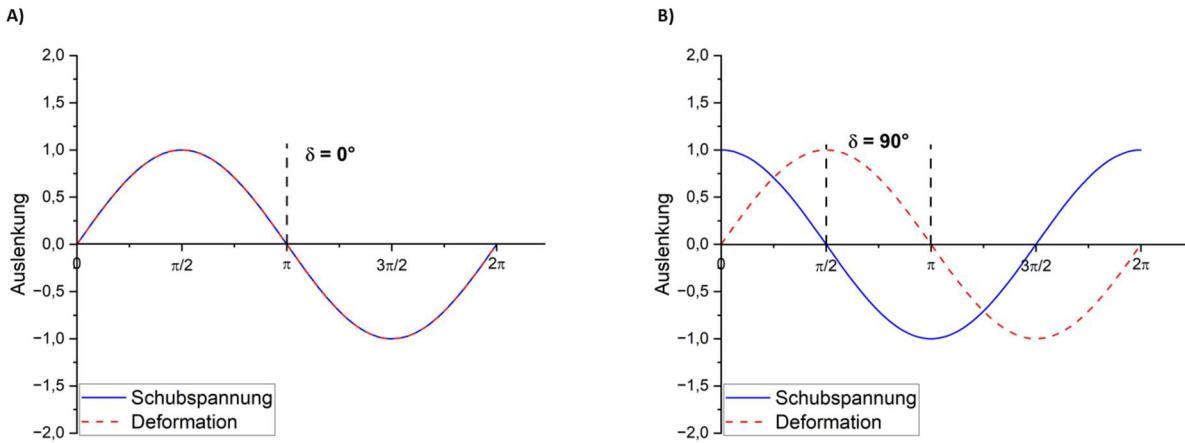


Abbildung 25: Schematische Darstellung der Deformationsantwort von A) idealelastischen und B) idealviskosen Tinten

Die Kombination des Hooke'schen und des Newtonschen Gesetzes erlaubt die Beschreibung des viskoelastischen Verhaltens durch Gleichung (21):

$$\tau(t) = G'\gamma_0 \sin(\omega t) + G''\gamma_0 \cos(\omega t) \quad (21)$$

Hierbei steht G' für das Speichermodul (Pa), welches die elastische, reversible Energie beschreibt, während G'' das Verlustmodul (Pa) bezeichnet, dass die dissipative, viskose Komponente angibt. Diese Größen ergeben sich aus der Schubspannungsamplitude und der Phasenverschiebung gemäß den Gleichungen (22) und (23):

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \quad (22)$$

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin(\delta) \quad (23)$$

Ein Verhältnis $G' > G''$ kennzeichnet ein überwiegend elastisches, feststoffähnliches Verhalten, während bei $G' < G''$ viskose, flüssigkeitsähnliche Eigenschaften dominieren [193, 243, 244].

Zur Ermittlung dieser Kenngrößen wurde ein Amplitudentest mit einem Rheometer vom Typ RheoStress 300 (Haake) durchgeführt. Die Konfiguration erfolgte im Platte-Platte-Modus mit einem Plattendurchmesser von 35 mm und einem Plattenabstand von 0,1 mm. Die Messungen erfolgten bei konstanter Temperatur (20 °C), einer festen Frequenz von 1 Hz und einem Schubspannungsbereich von 0,01 Pa bis 1000 Pa (Abbildung 26).

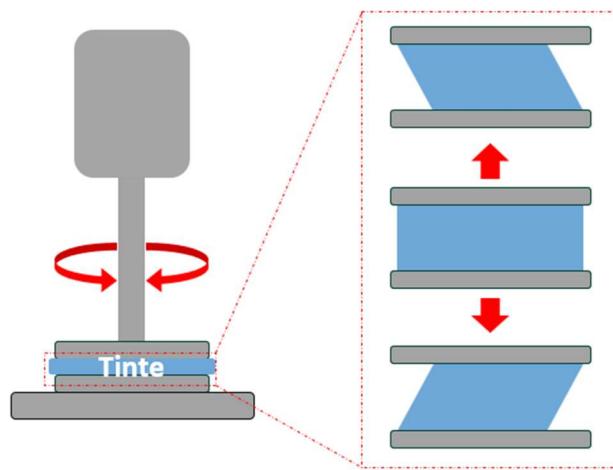


Abbildung 26: Schematische Darstellung eines Parallel-Platten-Rheometers für den Amplitudentest von Tinten

5.4.2 Strukturelle und morphologische Charakterisierung

Die elektrochemische Leistungsfähigkeit von Batterien wird maßgeblich durch ihre Mikrostruktur und chemische Zusammensetzung bestimmt [245, 246]. Zur Untersuchung dieser Parameter kommen hochauflösende Analysemethoden zum Einsatz, die strukturelle und chemische Informationen auf unterschiedlichen Skalenebenen erfassen. Die Vertikale Scanning Interferometrie (VSI) ermöglicht eine dreidimensionale Erfassung der Oberflächentopografie, wohingegen die Rasterelektronenmikroskopie (REM) hochauflösende Einblicke in die Morphologie der Materialien bietet. Ergänzend dazu erlaubt die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) die ortsaufgelöste Analyse der chemischen Zusammensetzung [247, 248]. Durch die Kombination dieser Verfahren lassen sich Struktur-, Morphologie- und Kompositionsdaten korrelieren, um gezielt Zusammenhänge zwischen Materialeigenschaften und elektrochemischer Funktion zu identifizieren. Solche korrelativen Analysen bilden eine wesentliche Grundlage für die gezielte Optimierung von Batteriekomponenten und leisten einen Beitrag zur Weiterentwicklung leistungsfähiger Energiespeichersysteme.

5.4.2.1 Vertikale Scanning-Interferometrie (VSI)

Die vertikale Scanning-Interferometrie (VSI) ist eine Methode zur dreidimensionalen Charakterisierung der Oberflächentopografie von Batteriekomponenten. Sie ermöglicht eine berührungslose Messung mit hoher lateraler und insbesondere vertikaler Auflösung im Bereich von 1–2 nm, wodurch mikrostrukturelle Merkmale präzise erfasst und mit elektrochemischen Funktionsparametern korreliert werden können [245, 248]. Die Messung basiert auf der Interferenz zweier kohärenter Lichtstrahlen einer Weißlichtquelle, die mithilfe eines Strahlteilers in einen Referenz- und einen Messstrahl aufgeteilt werden. Während der Referenzstrahl von einem Spiegel reflektiert wird, trifft der Messstrahl auf die Probenoberfläche und wird von dort zurückgeworfen. Die Überlagerung der reflektierten Strahlen erzeugt ein Interferenzmuster, dessen Intensitätsverlauf in Abhängigkeit der axialen Position sensitiv auf Höhendifferenzen der Probenoberfläche reagiert [249]. Ein schematischer Aufbau der VSI sowie der Verlauf des Lichts sind in Abbildung 27 dargestellt.

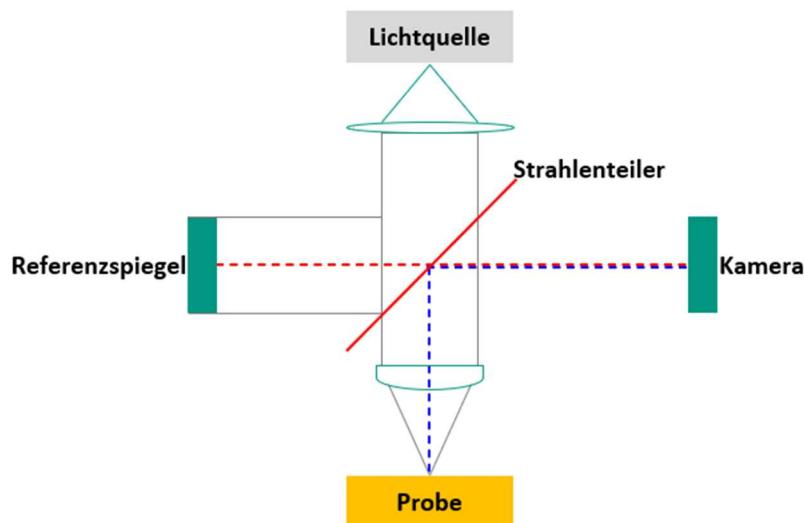


Abbildung 27: Schematischer Aufbau der VSI sowie der Lichtverlauf

Die Messungen wurden mit einem Vertikal-Scanning-Interferometer des Typs Contour GT-X500 (Bruker) bei konstanter Raumtemperatur (20 °C) durchgeführt.

5.4.2.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist eine etablierte Methode zur mikro- und nanostrukturellen Charakterisierung von Batteriekomponenten, da sie hochauflösende Aufnahmen der Oberflächenmorphologie ermöglicht und strukturelle Merkmale mit elektrochemischen Funktionalitäten in Beziehung setzt [245, 250]. Die Bildgebung erfolgt im Hochvakuum durch Abtastung der Probenoberfläche mit einem fokussierten Elektronenstrahl, dessen Führung über elektromagnetische Linsen und ein Spulensystem erfolgt. In der sogenannten Anregungsbirne kommt es zur Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit dem Probenmaterial, wobei verschiedene Signaltypen wie Sekundärelektronen (SE), RückstreuElektronen (RE), Auger-Elektronen und Röntgenstrahlung entstehen. Für die REM-Bildgebung sind primär SE und RE von Bedeutung (Abbildung 28) [247, 251, 252]. Während SE topografische Informationen mit hoher Auflösung liefern, ermöglichen RE Kontraste in Abhängigkeit von der Ordnungszahl der Elemente [253, 254].

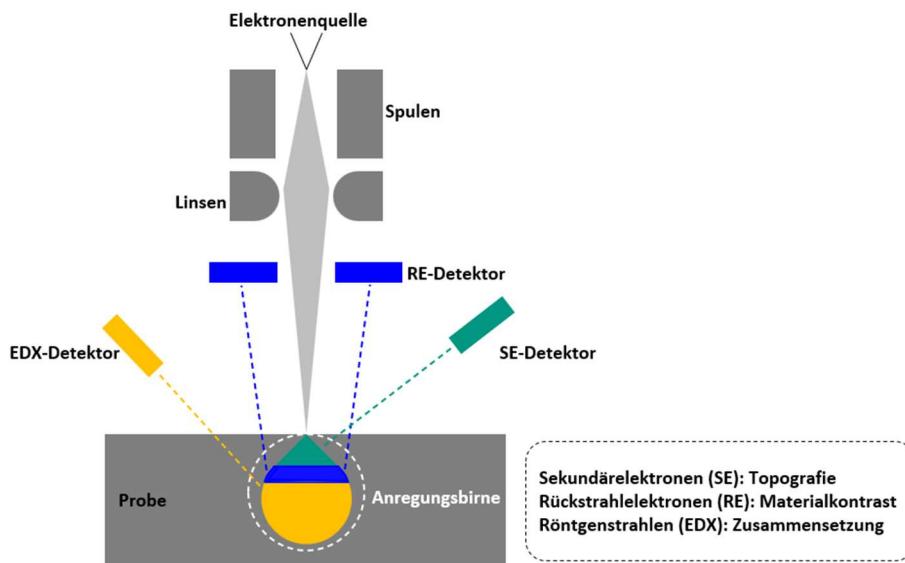


Abbildung 28: Schematischer Aufbau eines REMs mit Detektorsystemen

Die REM-Untersuchungen wurden mit einem Zeiss SUPRA 60 VP durchgeführt. Pulverproben wurden auf leitfähige Kohlenstofffolie appliziert und auf der Probenhalterung fixiert. Gedruckte Proben auf Mikroskop-Objektträgern wurden direkt mit Kupferklebeband befestigt und ohne weitere Präparation analysiert.

5.4.2.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) ist ein etabliertes Verfahren zur qualitativen und quantitativen Elementaranalyse, das häufig in Kombination mit der Rasterelektronenmikroskopie zur korrelativen Struktur- und Kompositionsanalyse eingesetzt wird. Sie ermöglicht die ortsaufgelöste Bestimmung der chemischen Zusammensetzung mikrostrukturierter Batteriekomponenten und liefert so wichtige Informationen über Materialhomogenität und elementare Verteilung [34, 246, 247]. Das Prinzip der EDX basiert auf der Emission charakteristischer Röntgenstrahlung infolge der Wechselwirkung zwischen dem Elektronenstrahl und den inneren Elektronenschalen des Probenmaterials. Elektronen aus inneren Schalen (z. B. K-Schale) werden herausgelöst; der anschließende Übergang eines Elektrons aus einer höheren Schale (z. B. L- oder M-Schale) führt zur Emission röntgenspezifischer Strahlung, deren Energie der Differenz zwischen den Elektronenniveaus entspricht. Diese Emissionslinien (z. B. $K\alpha$, $K\beta$) sind für jedes Element charakteristisch und ermöglichen eine eindeutige Identifikation (Abbildung 29) [255, 256].

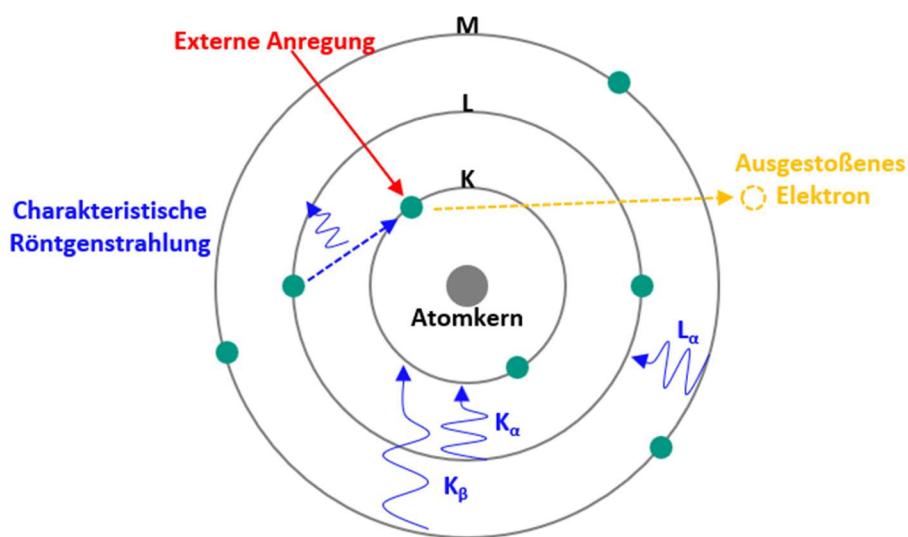


Abbildung 29:Schematische Darstellung der Entstehung charakteristischer Röntgenstrahlung

Die Analysen wurden an einem Zeiss SUPRA 60 VP REM mit einem XFlash 5010-Detektor (Bruker) durchgeführt. Pulverproben wurden auf leitfähiger Kohlenstofffolie appliziert, gedruckte Proben auf Objektträgern mit Kupferklebeband fixiert. Beide Probenarten wurden ohne weitere Präparation gemessen.

5.4.3 Elektrochemische Charakterisierung

Die elektrochemische Charakterisierung stellt eine zentrale Voraussetzung für die Bewertung und gezielte Optimierung von Batterien dar. Verfahren wie Linear-Sweep-Voltammetrie (LSV), galvanostatisches Zyklieren (GCD), Zyklovoltammetrie (CV) und elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) liefern differenzierte Einblicke in kinetische und diffusionsgesteuerte Prozesse sowie in Kapazität, Effizienz und Alterungsverhalten der Systeme [257–260]. Diese Analysen sind essenziell, um die Leistungsfähigkeit an spezifische Anwendungsanforderungen anzupassen.

5.4.3.1 Linear Sweep-Voltammetrie (LSV)

Die Linear-Sweep-Voltammetrie (LSV) ist eine elektrochemische Methode zur Ermittlung des Stabilitätsfensters von Elektrolyten und dient der Identifikation elektrochemisch aktiver Zersetzungsvorgänge [261]. Dabei wird die Potentialdifferenz zwischen Referenz- und Arbeitselektrode kontinuierlich mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit variiert, während der resultierende Strom aufgezeichnet wird. Der Verlauf der Stromdichte über dem Potential erlaubt Rückschlüsse auf anodische und kathodische Zersetzungsvorgänge und definiert so das elektrochemische Arbeitsfenster des Elektrolyten. Dieses wird als nahezu stromfreier Bereich zwischen den elektrochemischen Reaktionen sichtbar, während ein exponentieller Stromanstieg den Beginn der Elektrolyse markiert (Abbildung 30) [259].

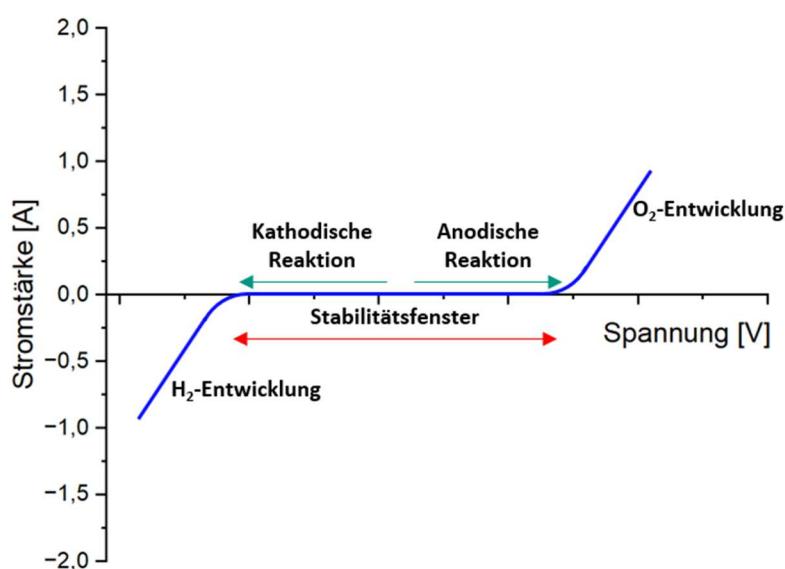


Abbildung 30: Schematische Darstellung des elektrochemischen Stabilitätsfensters eines Elektrolyten

Experimentelle Methodik

Die LSV-Messungen wurden bei 20 °C unter Verwendung eines PalmSens4-Potentiostaten durchgeführt. Die GPE-Proben wurden dabei zwischen zwei rostfreien Stahlfolien (Dicke: 0,03 mm) eingebracht und mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s im Bereich von 0–7 V vermessen.

5.4.3.2 Galvanostatisches Zyklieren (GCD)

Das galvanostatische Zyklieren (GCD) ist eine etablierte Methode zur elektrochemischen Bewertung von Leistungsfähigkeit und Langzeitstabilität elektrochemischer Energiespeichersysteme [260, 262]. Dabei erfolgt das Laden und Entladen der Batterie unter konstantem Stromfluss, während die Zellspannung als Funktion der Zeit erfasst wird (Abbildung 31). Während des Ladevorgangs setzt die Oxidation an der positiven Elektrode Elektronen und Lithiumionen frei. Letztere migrieren durch den Elektrolyten zur negativen Elektrode, wo sie gemeinsam mit den Elektronen durch Reduktion eingelagert werden. Dieser Vorgang führt zu einem kontinuierlichen Spannungsanstieg bis zur definierten Ladeschlussspannung. Im Entladeprozess läuft der umgekehrte Vorgang ab, bei dem Lithiumionen und Elektronen aus der negativen Elektrode freigesetzt und an der positiven Elektrode reduziert werden [263–267].

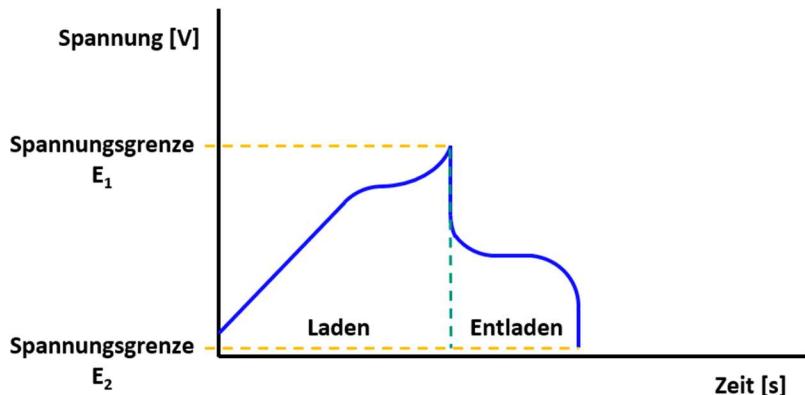


Abbildung 31: Schematische Darstellung der Lade- und Entladekurve einer GCD-Messung

Zyklische Lade- und Entladevorgänge erlauben Rückschlüsse auf Kapazitätsverluste, Innenwiderstandsänderungen und elektrochemische Alterungsprozesse [260, 268, 269]. Die Verwendung definierter C-Raten ermöglicht eine normierte Bewertung, bei der die Stromstärke proportional zur theoretischen Kapazität der Batterie gewählt wird [270, 271]. So

Experimentelle Methodik

lassen sich unterschiedliche Zellkonfigurationen unter vergleichbaren Bedingungen analysieren.

Die GCD-Messungen wurden bei 20 °C unter Einsatz eines Potentiostaten PalmSens4 durchgeführt. Die Messungen erfolgten in einer Zwei-Elektroden-Anordnung mit C-Raten von 0,3C bis 2C (0,3C, 0,5C, 0,7C, 1C, 2C) im Spannungsbereich von 0,05–3,2 V.

5.4.3.3 Zyklvoltammetrie (CV)

Die Zyklvoltammetrie (CV) ist eine elektrochemische Analysemethode zur Charakterisierung elektrochemischer Reaktionen an Elektrodenoberflächen. Sie liefert detaillierte Informationen über Redoxprozesse und deren Kinetik und ermöglicht so eine vertiefte Bewertung elektrochemischer Systeme sowie die Identifikation von Optimierungspotenzialen [272, 273]. Grundlage der Methode ist die Anwendung eines zeitlich linearen, dreiecksförmigen Spannungsprofils zwischen zwei definierten Umkehrpotenzialen (E_1 und E_2), wie schematisch in Abbildung 32 dargestellt.

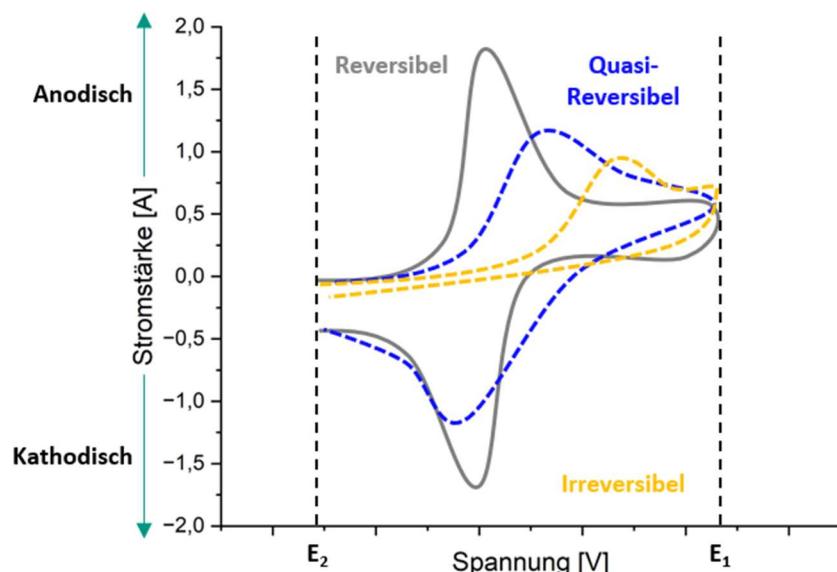


Abbildung 32: Schematische Darstellung des Verlaufs einer CV-Messung für verschiedene charakteristische elektrochemische Reaktionstypen: reversibel, quasi-reversibel und irreversibel

Die Spannungsrampe wird mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit (V/s) appliziert, wobei der daraus resultierende Strom kontinuierlich aufgezeichnet wird. Ein vollständiger Spannungsdurchlauf von E_1 zu E_2 und zurück entspricht einem Zyklus. Die resultierende Strom-Spannungs-Kurve, das sogenannte Zyklvoltammogramm, zeigt charakteristische Peak-

Experimentelle Methodik

Strukturen, die Rückschlüsse auf den Verlauf und die Reversibilität der zugrunde liegenden Redoxprozesse erlauben [274, 275]. Mit zunehmender Spannung steigt zunächst der Strom infolge steigender Reaktionsrate, erreicht ein Maximum und sinkt dann ab, sobald der Massentransport zum limitierenden Faktor wird. Dieser Effekt resultiert aus der Erschöpfung redoxaktiver Spezies an der Elektrodenoberfläche und der nachfolgenden Diffusion aus dem Elektrolyten [258, 275, 276]. Je nach Kinetik des Elektronentransfers und der Transportprozesse lassen sich drei Reaktionstypen unterscheiden: reversible, quasireversible und irreversible Systeme [277–279]. Reversible Systeme zeigen symmetrische Redoxpeaks und werden durch schnelle Ladungstransferraten und effizienten Massentransport charakterisiert [280]. Irreversible Prozesse hingegen resultieren aus trägem Ladungstransfer und limitiertem Transport, was sich in asymmetrischen oder stark abgeflachten Peaks äußert [281]. Quasireversible Systeme zeigen eine intermediäre Charakteristik zwischen diesen Extremen [282].

Die CV-Messungen wurden bei 20 °C mit einem Potentiostaten vom Typ PalmSens4 (PalmSens) durchgeführt. Die Messungen erfolgten in Zwei-Elektroden-Konfigurationen im Spannungsbereich von 0,05 V bis 3,2 V bei Vorschubgeschwindigkeiten von 10, 30 und 50 mV/s.

5.4.3.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist eine nicht-invasive elektrochemische Analysemethode zur Identifizierung und Quantifizierung elektrochemischer Prozesse in Batteriezellen [283]. Sie liefert zentrale Informationen über den Leistungszustand, Alterungsprozesse und die Lebensdauer von Batterien und ist somit essenziell für die gezielte Optimierung von Batteriesystemen [284, 285]. Während einer EIS-Messung wird ein sinusförmiges Wechselspannungssignal mit definierter Amplitude und Frequenz potentiostatisch an die Zelle angelegt, während die resultierende Stromantwort gemessen wird (Abbildung 33). Durch die frequenzabhängige Analyse der Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung lassen sich verschiedene Impedanzkomponenten differenzieren.

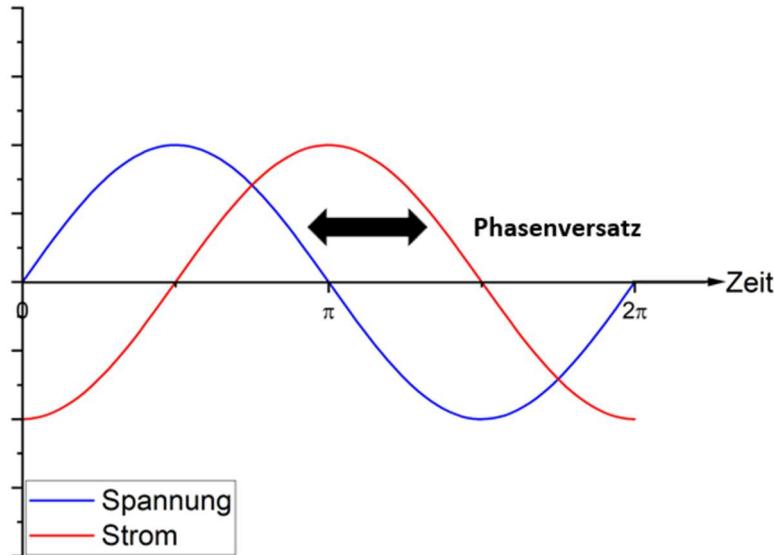


Abbildung 33: Schematische Darstellung des Phasenversatzes des Stromes

Die Stromantwort folgt den Gleichungen (24) und (25):

$$U_t = U_0 \sin(\omega t) \quad (24)$$

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (25)$$

wobei U_0 und I_0 die Amplituden, ω die Kreisfrequenz und φ die Phasenverschiebung darstellen.

Die komplexe Impedanz Z ergibt sich analog zum ohmschen Gesetz gemäß Gleichung (26) zu:

$$Z = \frac{U_t}{I_t} = \frac{U_0 \times \sin(\omega t)}{I_0 \times \sin(\omega t + \varphi)} = |Z| \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} \quad (26)$$

Mittels Euler-Formel lässt sich Z in Real- und Imaginärteil zerlegen [286]:

$$Z = |Z| e^{i\varphi} = |Z| (\cos(\varphi) + i \sin(\varphi)) \quad (27)$$

$$Z = Z_{\text{Re}} + Z_{\text{Im}} \quad (28)$$

$$Z_{\text{Re}} = |Z| \cos(\varphi) \quad (29)$$

$$Z_{\text{Im}} = |Z| \sin(\varphi) \quad (30)$$

$$|Z| = \sqrt{Z_{\text{Re}}^2 + Z_{\text{Im}}^2} \quad (31)$$

Die graphische Darstellung der Impedanz erfolgt im Nyquist-Diagramm, in dem der Imaginärteil Z'' gegen den Realteil Z' aufgetragen wird (Abbildung 34) [287].

Experimentelle Methodik

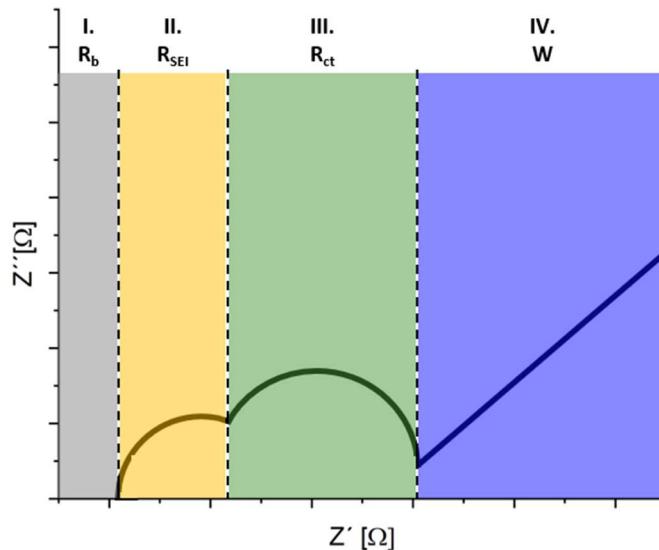


Abbildung 34: Schematische Nyquist-Darstellung der Widerstände in Lithium-Ionen-Batterien

Typischerweise lassen sich vier Frequenzbereiche mit charakteristischen Impedanzanteilen unterscheiden:

- I. Hochfrequenzbereich: Hier erscheinen der induktive Beitrag der Leitungen (L) sowie der ohmsche Widerstand R_b , der alle Zellkomponenten umfasst.
- II. Mittlerer Frequenzbereich (I): Ein kleiner Halbkreis beschreibt den Widerstand der SEI (R_{SEI}), die sich während der ersten Ladezyklen an den Elektroden bildet [257, 288].
- III. Mittlerer Frequenzbereich II: Ein größerer Halbkreis entspricht dem Ladungsübertragungswiderstand (R_{ct}) an der Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche, welcher stark von Elektrodenmaterialien und -struktur beeinflusst wird [285, 289–292].
- IV. Niederfrequenzbereich: Eine ansteigende Gerade zeigt den Warburg-Widerstand (W), der die lithiumionenlimitierte Diffusion durch die Elektrodenstruktur beschreibt [293].

Diese Parameter, R_b , R_{SEI} , R_{ct} und W , sind entscheidend für das Verständnis der elektrochemischen Performance und ermöglichen gezielte Verbesserungsstrategien [289]. Die EIS-Messungen wurden an den gedruckten Lithium-Ionen-Mikrobatterieproben bei 20 °C unter Verwendung eines Potentiostaten PalmSens4 (PalmSens) durchgeführt. Die Wechselspannungsamplitude betrug 10 mV mit einer Gleichspannung von 0 V. Die Frequenz wurde im Bereich von 0,1 Hz bis 1 MHz variiert. Die Messungen erfolgten im Anschluss an galvanostatische Lade-Entlade-Zyklen bei C-Raten zwischen 0,1C und 2C.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Rheologische Untersuchung der Batterietinten

6.1.1 Viskositätsmessung von Si- und MnO₂-Tinten

Die rheologische Charakterisierung der Tinten erfolgte gemäß Kapitel 5.4.1.1 unter besonderer Berücksichtigung ihres Fließverhaltens bei hohen Scherraten, wie sie während des Transferprozesses auftreten. Eine kommerziell erhältliche, scherverdünnde Silbertinte (CI60, XTPL) diente als Referenz, da sie während der Scherbeanspruchung eine reduzierte Viskosität aufweist und nach dem Transferprozess wieder an Viskosität gewinnt, was eine präzise Strukturabbildung ermöglicht.

Zur Bewertung der rheologischen Eigenschaften der Si- und MnO₂-Tinten sowie der PEGDA-basierten GPE-Tinten wurden deren Viskositätskurven mit der Silbertinte verglichen. Abbildung 35 zeigt schematisch die Zusammensetzung der Tinten auf Si- und MnO₂-Basis [294].

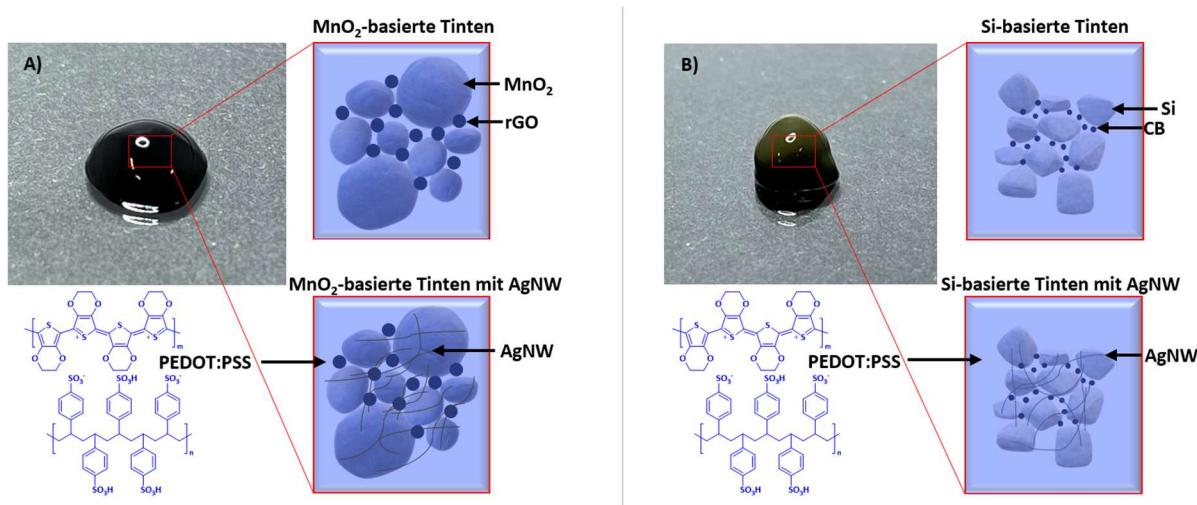


Abbildung 35: Schematische Darstellung von Si- und MnO_2 -basierten Tinten mit und ohne AgNW-Zusatz: A) MnO_2 -basierte Tinten und B) Si-basierte Tinten

In Abbildung 36 sind die Viskositätskurven in Abhängigkeit der Partikelkonzentration dargestellt.

Ergebnisse und Diskussion

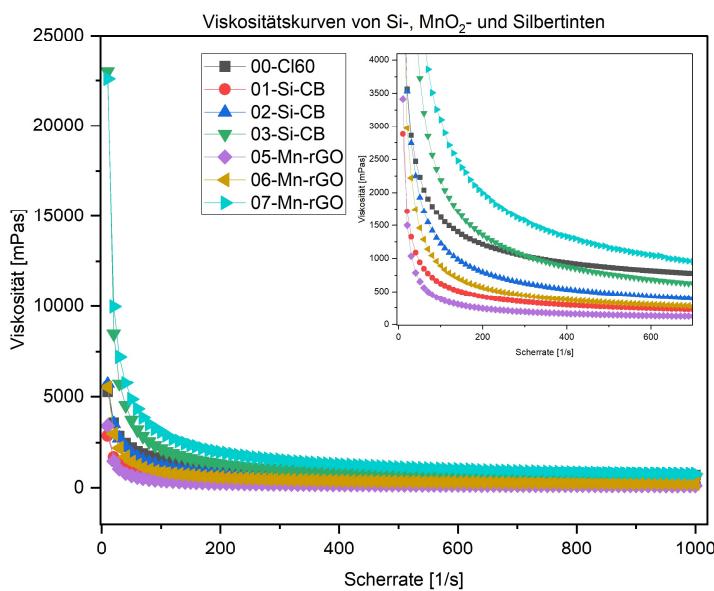


Abbildung 36: Dynamische Viskositätskurven von Si- und MnO_2 -Tinten bei steigendem Partikelgehalt im Vergleich zur Referenzsilbertinte

Alle untersuchten Tinten zeigten ein scherverdünnendes Verhalten im Bereich von 0 s^{-1} bis 1000 s^{-1} auf. Im Bereich von 200 s^{-1} bis 600 s^{-1} sank die Viskosität exponentiell, bevor ein Plateau erreicht wurde. Dieses Verhalten ist auf das sukzessive Aufbrechen und die Reorganisation der Partikelnetzwerke unter Scherbeanspruchung zurückzuführen [185]. Das scherverdünnende Verhalten korrelierte positiv mit der Konzentration der Si- und MnO_2 -Partikel. Eine höhere Partikelkonzentration führte zu einem signifikanten Viskositätsanstieg bei gleichen Scherraten. Si-Tinten zeigten bei gleichen Konzentrationen tendenziell höhere Viskositäten als MnO_2 -Tinten, was auf die kleinere Partikelgröße und die damit verbundene stärkere interpartikuläre Wechselwirkung zurückgeführt wird [295, 296]. Bei niedrigen Konzentrationen (10,17-12,60 wt%) wiesen die Si-Tinten höhere Viskositäten auf als die entsprechenden MnO_2 -Tinten ($01\text{-Si-CB} > 05\text{-Mn-rGO}$, $02\text{-Si-CB} > 06\text{-Mn-rGO}$). Erst bei hoher Konzentration bildeten auch die MnO_2 -Tinten ein durchgängiges Netzwerk mit entsprechend höherer Viskosität ($07\text{-Mn-rGO} > 03\text{-Si-CB}$) [297].

Lediglich die hochkonzentrierten Proben (03-Si-CB, 07-Mn-rGO) erreichten Viskositätswerte oberhalb der Referenzsilbertinte, während die übrigen Tinten darunter lagen. Tabelle 4 fasst die Tintenformulierungen und Viskositäten bei 20 s^{-1} und 500 s^{-1} zusammen. Weitere Details zur Zusammensetzung der Tinten finden sich in Kapitel 5.1.2.

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4: Tintenkonzentrationen und Viskositäten der Si- und MnO₂-Tinten

Proben Codierung	Ag [wt%]	Si [wt%]	MnO ₂ [wt%]	Viskosität	Viskosität
				[mPa·s] bei 20 s ⁻¹	[mPa·s] bei 500 s ⁻¹
00-Cl60	60	-	-	3566	867
01-Si-CB	-	10,17	-	1715	264
02-Si-CB	-	12,60	-	3531	469
03-Si-CB	-	14,83	-	8474	763
05-Mn-rGO	-	-	10,17	1499	143
06-Mn-rGO	-	-	12,60	2970	331
07-Mn-rGO	-	-	14,83	9975	1162

Da Tinten mit 12,60 wt% und 14,83 wt% trotz mehrfachen LIFT-basierten Materialtransfers keine kohärenten Strukturen bildeten (Abbildung 37), wurden für die weitere Untersuchung ausschließlich Tinten mit 10,17 wt% Aktivmaterial verwendet. Es wurde angenommen, dass kohärente Strukturen nur dann gebildet werden können, wenn die Viskosität unterhalb derjenigen der Referenzsilbertinte liegt.



Abbildung 37: Druckverhalten verschiedener Si-Tinten (grau) und MnO₂-Tinten (schwarz) bei Konzentrationen von A) 10,17 wt%, B) 12,60 wt% und C) 14,83 wt%

Zur Verbesserung der elektrischen Eigenschaften wurden die Si- und MnO₂-Tinten durch die Zugabe von AgNW modifiziert. Zusätzlich wurden Zn- bzw. Fe-dotierte MnO₂-Tinten mit und ohne AgNW-Zusatz formuliert. Die Viskositätskurven dieser Tinten sind in Abbildung 38 dargestellt.

Ergebnisse und Diskussion

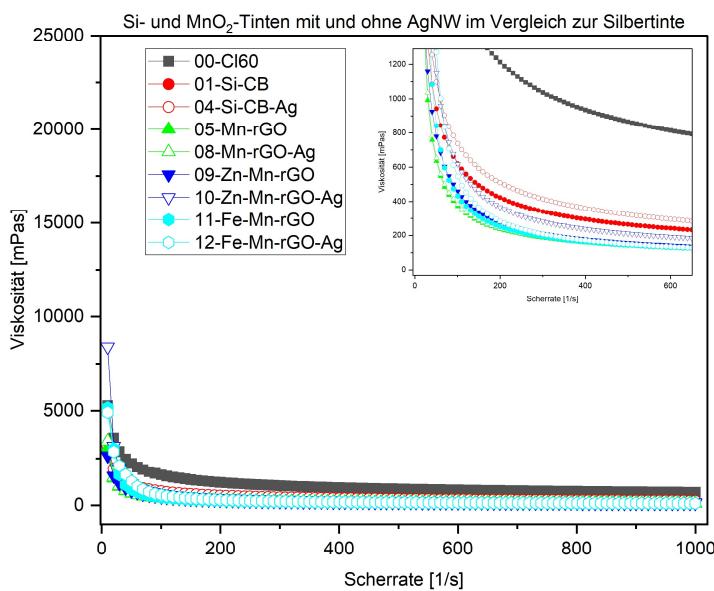


Abbildung 38: Dynamische Viskositätskurven von Si- und MnO₂-Tinten mit und ohne AgNW-Zusatz

Die Modifikation der Si- und MnO₂-Tinten durch Zugabe von AgNW führte zu einer leichten Veränderung der rheologischen Eigenschaften. Im Vergleich zu den jeweiligen Varianten ohne AgNW-Zusatz zeigten die modifizierten Tinten eine erhöhte Viskosität über alle untersuchten Scherraten hinweg. Diese Erhöhung ist auf das hohe Aspektverhältnis der AgNW und deren Wechselwirkungen mit den suspendierten Partikeln zurückzuführen, welche die Ausbildung dichter Netzwerkstrukturen begünstigen [298, 299]. Insbesondere die Si-Tinten (01-Si-CB, 04-Si-CB-Ag) wiesen bei Scherraten oberhalb von 100 s⁻¹ höhere Viskositäten auf als die MnO₂-basierten Formulierungen. Dieses Verhalten korreliert mit der gleichmäßigen Verteilung der nanoskaligen Si-Partikel, die starke interpartikuläre Wechselwirkungen und somit eine dichtere Netzwerkausbildung fördern [295, 296]. Im Gegensatz dazu zeigten Zn- und Fe-dotierten MnO₂-Tinten (mit und ohne AgNW: 10-Zn-Mn-rGO-Ag, 11-Fe-Mn-rGO, 12-Fe-Mn-rGO-Ag) erhöhte Viskositätswerte nur im Scherratenbereich unterhalb von 100 s⁻¹. Aufgrund ihrer größeren Partikelgröße bildet sich ein offenes und weniger dichtes Partikelnetzwerk, das bei Scherraten unter 100 s⁻¹ stabil bleibt. Mit zunehmender Scherrate über 100 s⁻¹ werden die kohäsiven Wechselwirkungen der Mikropartikel gestört, was zum Zusammenbruch der Netzwerkstruktur und zum Viskositätsabfall führt [191, 300].

Trotz des Viskositätsanstiegs durch AgNW-Zugabe blieben alle untersuchten Tintenproben unterhalb der Viskositätswerte der Referenzsilbertinte. Letztere erreicht aufgrund ihrer hohen

Ergebnisse und Diskussion

Feststoffkonzentration (~60 wt%) eine stabile und robuste Netzwerkstruktur, die auch bei hohen Scherraten erhalten bleibt und somit eine konstant hohe Viskosität gewährleistet [301].

Tabelle 5 gibt einen Überblick über die dynamischen Viskositätswerte der modifizierten Tinten mit 10,17 wt% Aktivmaterialgehalt bei Scherraten von 20 s^{-1} und 500 s^{-1} im Vergleich zur Referenzsilbertinte.

Tabelle 5: 10,17 wt% Si- und MnO₂-Tinten mit und ohne AgNW-Zusatz und Viskositätswerte bei 20 s^{-1} und 500 s^{-1}

Proben Codierung	Viskosität [mPa·s] bei	
	20 s^{-1}	500 s^{-1}
00-Cl60	3566	867
01-Si-CB	1715	264
04-Si-CB-Ag	1950	323
05-Mn-rGO	1436	143
08-Mn-rGO-Ag	1499	144
09-Zn-Mn-rGO	1553	157
10-Zn-Mn-rGO-Ag	3148	211
11-Fe-Mn-rGO	3000	144
12-Fe-Mn-rGO-Ag	2856	150

6.1.2 Viskositätsmessung von PEGDA-basierter GPE mit LiClO₄

Die rheologischen Untersuchungen der PEGDA-basierten GPE-Tinten erfolgten ausschließlich an nicht vernetzten Proben, um deren Eignung für das LIFT-Verfahren zu prüfen. Abbildung 39 zeigt schematisch die Zusammensetzungen der vernetzten und nicht vernetzten GPE-Tinten mit LiClO₄², Celluloseacetat und Succinonitril [55, 302, 303]. Für die Struktur- und Morphologieanalysen sowie für die elektrochemische Charakterisierung wurden hingegen ausschließlich vernetzte Proben verwendet.

²LiClO₄ wurde zur Vereinfachung der schematischen Darstellung als Ganzes und nicht in seine Bestandteile Kation und Anion getrennt dargestellt.

Ergebnisse und Diskussion

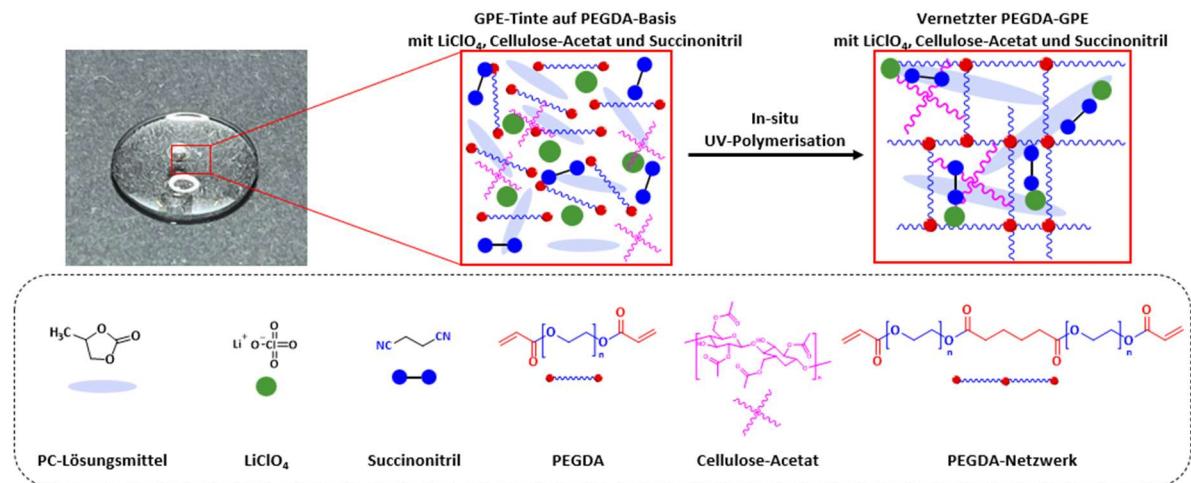


Abbildung 39: Schematische Darstellung der PEGDA-basierte GPE-Tinte mit LiClO₄, Cellulose-Acetat und Succinonitril

Die dynamischen Viskositätskurven der GPE-Tinten mit variierenden Konzentrationen von LiClO₄ und Celluloseacetat sind in Abbildung 40 dargestellt.

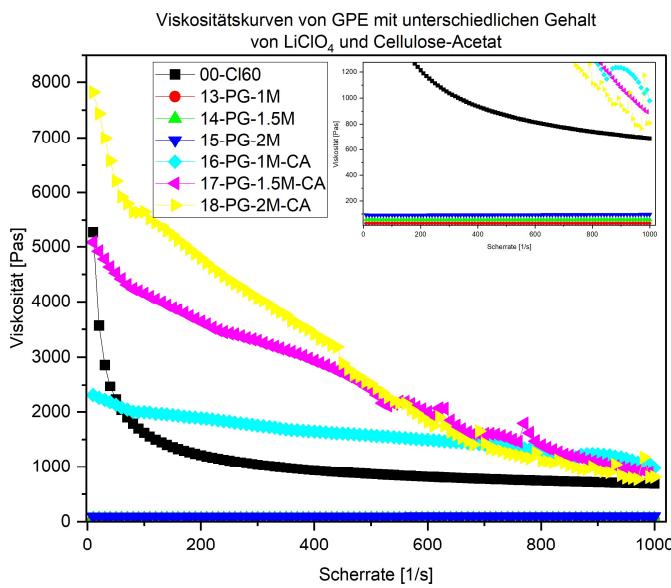


Abbildung 40: Viskositätskurven von GPE mit unterschiedlichen Konzentrationen von LiClO₄ und Cellulose-Acetat in Abhängigkeit von der Scherrate

Alle GPE-Tinten ohne Cellulose-Acetat Zusatz zeigten ein charakteristisches Newtonsches Fließverhalten. Im untersuchten Scherratenbereich von 0 s^{-1} bis 1000 s^{-1} wiesen alle Proben mit LiClO₄-Konzentrationen zwischen 1 M und 2 M einen konstanten Viskositätsverlauf auf, was typisch für Newtonsche Flüssigkeiten ist. Das Verhalten beruht auf den schwachen oder nicht vorhandenen Netzwerkstrukturen in den GPE-Tinten [304]. Die nicht vernetzten und kurzen PEGDA-Polymerketten interagieren nur schwach intermolekular und bilden daher keine

Ergebnisse und Diskussion

Verschlaufungen, die zu netzwerkartigen Strukturen führen könnten. Aufgrund dieser schwachen Interaktionen entsteht kaum oder gar kein Fließwiderstand, der die Viskosität erhöhen würde [304, 305]. Eine Erhöhung der LiClO₄-Konzentration von 1 M auf 2 M führte zu einem moderaten Viskositätsanstieg (13-PG-1M < 14-PG-1.5M < 15-PG-2M), der auf verstärkte ionische Wechselwirkungen zwischen Polymerketten und Salzionen zurückgeführt wird. Zudem behindern die Lösungsmittelmoleküle die Beweglichkeit der Polymerketten, was die Netzwerkbildung weiter unterstützt und die Viskosität erhöht [306, 307].

Die Zugabe von 10 wt% Cellulose-Acetat bewirkte eine deutliche Modifikation des Fließverhaltens (16-PG-1M-CA, 17-PG-1.5M-CA, 18-PG-2M-CA). Im Gegensatz zum Newtonschen Verhalten der unmodifizierten Tinten zeigten die Cellulose-Acetat-haltigen Varianten ein ausgeprägtes scherverdünnendes Verhalten. Dieses ist auf die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxylgruppen des Cellulose-Acetats zurückzuführen, die zur Netzwerkbildung beitragen und bei steigender Scherung sukzessive zerstört werden [308]. Mit zunehmender LiClO₄-Konzentration verstärkte sich die Scherverdünnung, was auf zusätzliche ionische Wechselwirkungen mit dem Cellulose-Acetat zurückgeführt wird, die sowohl die Netzwerkbildung als auch deren Scherempfindlichkeit erhöhen [309].

Die Probe 17-PG-1.5M-CA erwies sich aufgrund ihrer Viskositätswerte und ihres moderaten Scherverdünnungsverhaltens als vielversprechend für die Anwendung im LIFT-Verfahren. Die Viskositätsniveaus lagen nahe an denen der Referenzsilbertinte, was eine vergleichbare Verarbeitbarkeit erwarten lässt. Die geringere Scherverdünnung im Vergleich zur Referenz weist jedoch auf eine stabilere Netzwerkstruktur hin, die während des Transfers erhalten bleibt und damit potenziell die Druckpräzision verbessert.

In Abbildung 41 sind die Viskositätskurven der mit Succinonitril modifizierten GPE-Tinten (1,5 M LiClO₄, 10 wt% Cellulose-Acetat) dargestellt.

Ergebnisse und Diskussion

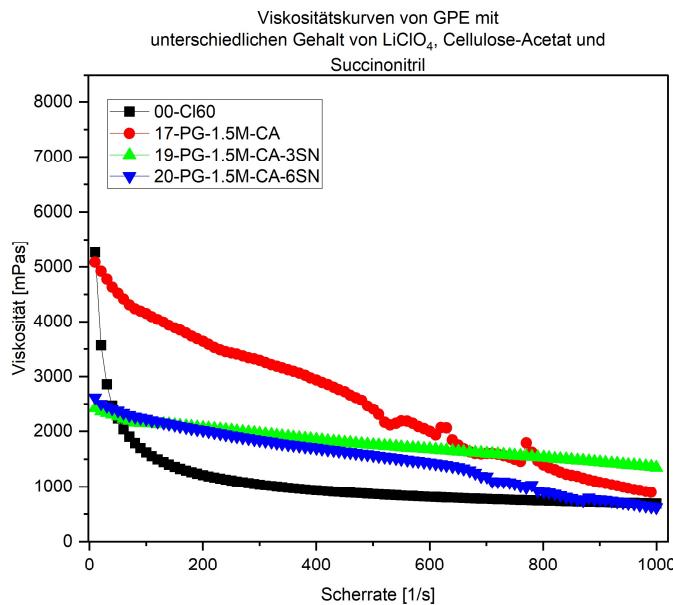


Abbildung 41: Viskositätskurven von GPE mit 1,5 M LiClO₄, 10 wt% Cellulose-Acetat und unterschiedlichen Mengen an Succinonitril

Der Zusatz von Succinonitril führte zu einer signifikanten Reduktion der Nullscherviskosität im Vergleich zur Probe 17-PG-1.5M-CA. Der Effekt korrelierte mit dem Gehalt an Succinonitril, wobei höhere Konzentrationen (20-PG-1.5M-CA-6SN) zu einer stärkeren Abnahme der Viskosität führten. Succinonitril wirkt hier als Weichmacher, der durch die Störung der Wasserstoffbrückennetzwerke die Kohäsion zwischen den Cellulose-Acetat-Molekülen verringert und somit deren Mobilität erhöht [310]. Die scherverdünnenden Eigenschaften der modifizierten Tinten waren im Vergleich zur Cellulose-Acetat-haltigen Proben abgeschwächt, was auf eine geringere Netzwerkstabilität unter Scherbelastung hinweist. Die resultierenden rheologischen Eigenschaften der GPE-Tinten in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 6: Rheologische Eigenschaften der GPE-Tinten mit unterschiedlichen Konzentrationen von LiClO₄, Cellulose-Acetat und Succinonitril

Proben Codierung	Ag [wt%]	LiClO ₄ - Gehalt [mol/L]	Succinonitril [wt%]	Cellulose- Acetat [wt%]	Viskosität [mPa·s] bei 20 s ⁻¹	Viskosität [mPa·s] bei 500 s ⁻¹
00-Cl60	60	-	-	-	3566	867
13-PG-1M	-	1	-	-	23	23
14-PG-1.5M	-	1,5	-	-	56	54
15-PG-2M	-	2	-	-	91	92
16-PG-1M-CA	-	1	-	10	2253	1573
17-PG-1.5M-CA	-	1,5	-	10	4922	2401
CA						
18-PG-2M-CA	-	2	-	10	7434	2520
19-PG-1.5M-CA-3SN	-	1,5	3	10	2359	1757
20-PG-1.5M-CA-6SN	-	1,5	6	10	2501	1571

6.1.3 Amplitudentest für Si- und MnO₂-Tinten

Zur Charakterisierung des Struktur- und Fließverhaltens wurden die Si- und MnO₂-Tinten gemäß Kapitel 5.4.1.2 mittels oszillatorischer Rheometrie untersucht. Der Amplitudentest erlaubt Aussagen zur viskoelastischen Natur im linearen Bereich sowie zur strukturellen Integrität und Fließgrenze der Tinten. Die Bestimmung des Speicher- (G') und Verlustmoduls (G'') liefert Einblicke in die Fähigkeit der Tinten, beim Druck zu fließen und anschließend ihre Form zu rekonstituieren. Als Referenz diente eine kommerzielle Silbertinte zur Einordnung der Druckgenauigkeit. Abbildung 42 zeigt das Modulverhalten von Si-Tinten mit steigendem Si-Gehalt (10,17-14,83 wt%) unter zunehmender Schubspannung.

Ergebnisse und Diskussion

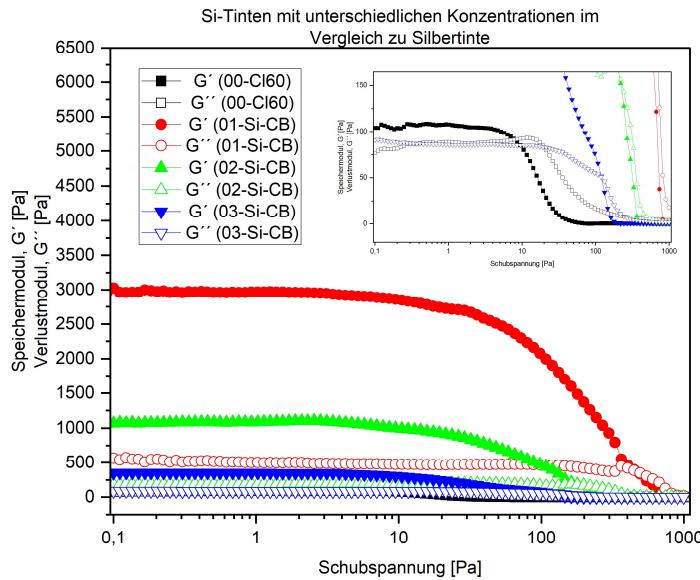


Abbildung 42: Amplitudentest von Si-Tinten mit steigendem Si-Gehalt von 10-15 % im Vergleich zur Silbertinte

Alle Si-Tinten zeigten im linearen viskoelastischen Bereich (LVR) einen konstanten Verlauf mit $G' > G''$, was auf ein überwiegend elastisches Verhalten im Ruhezustand hinweist [197]. Mit zunehmender Schubspannung überschritten die Proben den LVR; G' und G'' konvergierten und kreuzten sich an der Fließgrenze. Der Übergang vom elastischen zum viskosen Verhalten variierte mit dem Si-Gehalt [311]. Bei niedrigerem Si-Gehalt ($01\text{-Si-CB} < 02\text{-Si-CB} < 03\text{-Si-CB}$) trat die Fließgrenze bei höheren Schubspannungen ($< 364 \text{ Pa}$) auf, was auf größere Partikelabstände, veränderte elektrostatische Wechselwirkungen und eine modifizierte Netzwerkstruktur zurückzuführen ist [312, 313]. Gleichzeitig gewinnen die elastischen Eigenschaften des Bindemittels in diesem schwächeren Netzwerkstrukturen an Bedeutung [314, 315].

Mit abnehmendem Si-Gehalt sank der Verlustfaktor von 0,22 auf 0,17, was eine stärkere Ausprägung elastischer Eigenschaften anzeigt. Ein Verlustfaktor < 1 bestätigt das elastisch dominierte Verhalten [197]. Im Vergleich dazu zeigte die Referenzsilbertinte (00-CI60, 60 wt% Ag) ein viskoelastisches Verhalten mit einem Verlustfaktor von 0,80. Die hohe Partikeldichte begünstigt die Ausbildung komplexer Netzwerke mit starker Partikelinteraktion, was die interne Reibung und damit die viskosen Anteile erhöht. Im Vergleich zu Proben mit geringerer Partikelkonzentration zeigt die Referenzsilbertinte daher eine stärkere Balance zwischen viskosen und elastischen Eigenschaften [316, 317]. Trotz abweichender rheologischer

Ergebnisse und Diskussion

Kenngrößen wiesen alle Si-Tinten gute Druckbarkeit auf, wobei die Probe 01-Si-CB besonders kohärenter Strukturen ermöglichte.

Abbildung 43 zeigt die Ergebnisse für MnO₂-Tinten mit zunehmendem Gehalt (10,17-14,83 wt%).

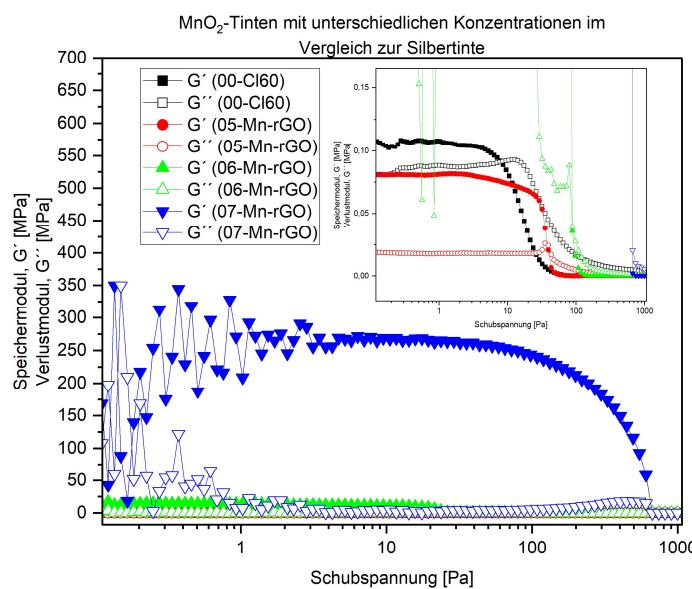


Abbildung 43: Amplitudentest von MnO₂-Tinten mit steigendem MnO₂-Gehalt von 10-15 % im Vergleich zur Silbertinte

Der Modulverlauf der MnO₂-Tinten entsprach dem der Si-Tinten: G' lag im LVR über G'', was auf eine elastisch dominierte Ruhestruktur hinweist [197]. Mit zunehmender MnO₂-Konzentration (05-Mn-rGO < 06-Mn-rGO < 07-Mn-rGO) verschob sich die Fließgrenze zu höheren Schubspannungen, was auf verdichtete Netzwerkstrukturen infolge verstärkter Partikel-Wechselwirkungen zurückzuführen ist [209, 318].

Der Verlustfaktor nahm mit zunehmender Konzentration von 0,22 auf 0,13 ab, was auf die zunehmende Elastizität der Tinten hindeutet [197]. Die Probe 05-Mn-rGO zeigte bei vergleichbarem Speichermodul (81 Pa) ein deutlich geringeres Verlustmodul (18 Pa) als die Referenzsilbertinte. Dadurch verschlechtert sich zwar die Fließfähigkeit, zugleich verbessert sich jedoch die strukturelle Rückbildung nach dem Druck, was die Druckgenauigkeit erhöht [319, 320]. Tabelle 7 zeigt eine Übersicht der rheologischen Eigenschaften der Si- und MnO₂-Tinten.

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 7: Rheologische Eigenschaften der Si- und MnO₂-Tinten mit unterschiedlichen Konzentrationen

Proben Codierung	Partikelanteil [wt%]	Speicher- modul (G') [Pa]	Verlust- modul (G'') [Pa]	Verlustfaktor (G''/G')	Fließ- grenze [Pa]
00-Cl60	60	100	80	0,80	8
01-Si-CB	10,17	3000	500	0,17	364
02-Si-CB	12,60	1000	200	0,20	146
03-Si-CB	14,83	351	77	0,22	66
05-Mn-rGO	10,17	81	18	0,22	21
06-Mn-rGO	12,60	16740	3756	0,22	100
07-Mn-rGO	14,83	26540	3567	0,13	670

Im weiteren Verlauf wurden die Si- (01-Si-CB) und MnO₂-Tinten (05-Mn-rGO) mit der niedrigsten Konzentration von 10,17 wt% mit und ohne Zugabe von AgNW untersucht. Zusätzlich wurden Zink- und eisendotierte MnO₂-Tinten auch mit und ohne AgNW hergestellt und untersucht. Die AgNW-Zugabe diente primär der Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit, während die Dotierungen die elektrochemischen Eigenschaften der Tinten optimieren sollte. Abbildung 44 und Abbildung 45 veranschaulichen die Auswirkungen dieser Modifikationen auf die rheologischen und strukturellen Eigenschaften anhand der Veränderung von Speicher- und Verlustmodul in Abhängigkeit von der Schubspannung.

Ergebnisse und Diskussion

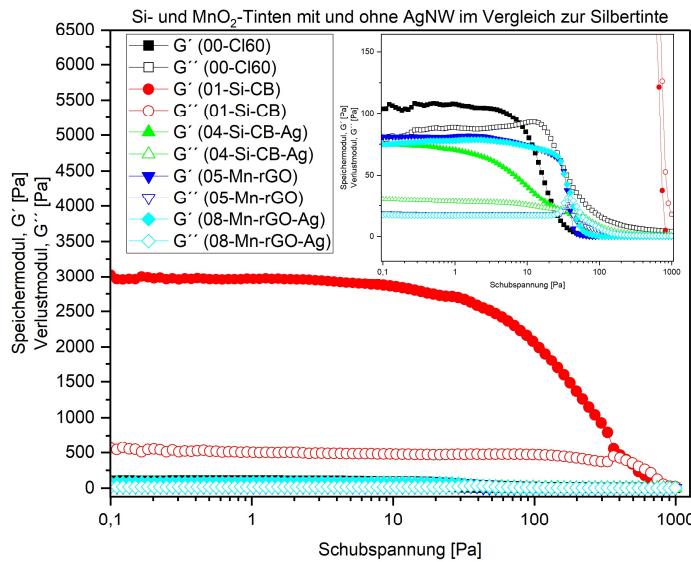


Abbildung 44: Amplitudentest von Si- und MnO_2 -Tinten mit und ohne AgNW im Vergleich zur Silbertinte

Alle Tinten mit AgNW-Zusatz zeigten vergleichbare Modulverläufe wie die jeweiligen Ausgangsformulierungen. Bei niedrigen Schubspannungen ($< 40 \text{ Pa}$) lag das G' stets oberhalb des G'' , was auf eine stabile Ruhestruktur hinweist. Durch die Zugabe von AgNW sank die Fließgrenze der Si-Tinte (04-Si-CB-Ag) deutlich von 364 Pa auf 40 Pa , während sie bei der MnO_2 -Tinte (08-Mn-rGO-Ag) nahezu unverändert blieb. Dieser Unterschied lässt sich auf das hohe Aspektverhältnis und die Massendichte der AgNW zurückführen, die in Si-Tinten die Bildung von Aggregaten begünstigen. Infolgedessen wird die Netzwerkstruktur destabilisiert, was zu einem Rückgang von Speicher- und Verlustmodul sowie der Fließgrenze führt [321]. Parallel stieg der Verlustfaktor von 0,17 auf 0,40 an, was eine verstärkte viskose Komponente bei gleichzeitig elastisch dominierten Eigenschaften signalisiert. Die rheologischen Parameter der MnO_2 -Tinte (08-Mn-rGO-Ag) blieben hingegen nahezu konstant, da sich die AgNW besser in das bestehende, gröbere Mikropartikelnetzwerk integrieren [299].

Im Vergleich zur Referenzsilbertinte wiesen die modifizierten Si- (04-Si-CB-Ag) und MnO_2 -Tinten (08-Mn-rGO-Ag) mit AgNW-Zusatz geringere G' - und G'' -Werte auf. Der Verlustfaktor stieg bei der Si-Tinte (04-Si-CB-Ag) auf 0,40, während er bei der MnO_2 -Tinte (08-Mn-rGO-Ag) nahezu unverändert bei 0,22 blieb. Beide Werte liegen jedoch weiterhin deutlich unter dem der Referenzsilbertinte (0,80) und unterstreichen die elastisch dominante Charakteristik beider Tintensysteme.

Ergebnisse und Diskussion

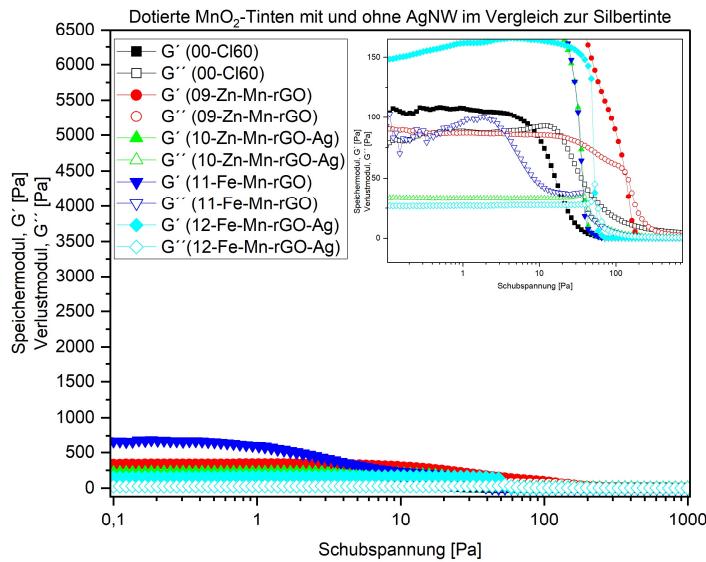


Abbildung 45: Amplitudentest von Zink- oder eisendotierte MnO_2 -Tinten mit und ohne AgNW im Vergleich zur Silbertinte

Die zink- und eisendotierten MnO_2 -Tinten sowie deren AgNW-haltige Varianten zeigten weiterhin typische Modulverläufe. Bei geringen Schubspannungen überwog das G' , bevor es an der Fließgrenze vom G'' abgelöst wurde. Durch die Zugabe von AgNW zu den Proben (10-Zn-rGO-Ag, 12-Fe-rGO-Ag) sanken die Module, was auf veränderte Wechselwirkungen mit den dotierten MnO_2 -Partikeln und eine Umstrukturierung des Netzwerks hindeutet [322, 323]. Der Verlustfaktor reagierte dabei unterschiedlich: Er sank bei der Probe (10-Zn-rGO-Ag) von 0,26 auf 0,16, während er bei der Probe (12-Fe-rGO-Ag) leicht von 0,15 auf 0,18 anstieg. Trotz der reduzierten Fließfähigkeit begünstigt das elastisch dominierte Verhalten eine rasche Rückformung nach dem Druck und erhöht damit die Druckgenauigkeit [319].

Im Vergleich zur Referenzsilbertinte erreichten nur die AgNW-Varianten der dotierten MnO_2 -Tinten annähernd vergleichbare rheologische Eigenschaften mit G' über 150 Pa und G'' unter 30 Pa. Diese Kombination weist auf begrenzte Fließfähigkeit bei gleichzeitig hoher Formstabilität hin. Tabelle 8 fasst die rheologischen Kennwerte zusammen.

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 8: Rheologische Eigenschaften der Tinten mit und ohne AgNW

Proben Codierung	Speicher- modul (G') [Pa]	Verlust- modul (G'') [Pa]	Verlustfaktor (G''/G')	Fließ- grenze [Pa]
00-Cl60	100	80	0,80	8
01-Si-CB	3000	500	0,17	364
04-Si-CB-Ag	75	30	0,40	29
05-Mn-rGO	81	19	0,24	36
08-Mn-rGO-Ag	76	17	0,22	40
09-Zn-Mn-rGO	333	87	0,26	132
10-Zn-Mn-rGO-Ag	216	34	0,16	36
11-Fe-Mn-rGO	659	98	0,15	36
12-Fe-Mn-rGO-Ag	151	27	0,18	53

6.1.4 Amplitudentest für PEGDA-basierte GPE mit LiClO_4

Abbildung 46 zeigt das Verhalten PEGDA-basierter GPE-Tinten mit unterschiedlichen LiClO_4 -Gehalten unter oszillatorischer Schubspannungsbelastung.

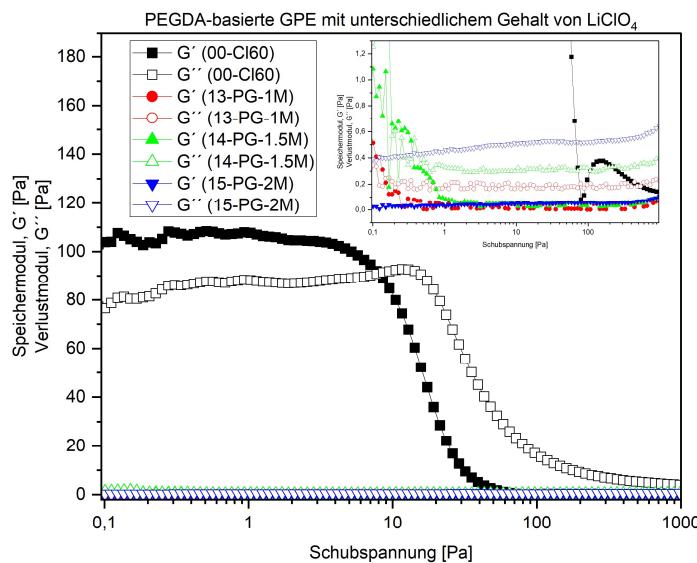


Abbildung 46: Amplitudentest von PEGDA-basierte GPE-Tinten mit unterschiedlichem Gehalt von LiClO_4

Alle Tinten ohne Cellulose-Acetat wiesen einen über den gesamten Bereich parallel verlaufenden G'' oberhalb des G' auf. Das deutet auf viskoses Fließverhalten ohne

Ergebnisse und Diskussion

ausgeprägten LVR und ohne Fließgrenze hin. Das Fehlen eines LVRs deutet auf eine schwache oder instabile Ruhestruktur der Tinte hin. Aufgrund fehlender Schnittpunkte zwischen G' und G'' sind diese Formulierungen bereits bei sehr geringen Schubspannungen fließfähig [209]. Mit steigender LiClO_4 -Konzentration von 1 M bis 2 M nahm G'' deutlich zu ($13\text{-PG-1M} < 14\text{-PG-1.5M} < 15\text{-PG-2M}$), während G' konstant blieb. Diese Entwicklung lässt sich durch die Bildung von Komplexen zwischen LiClO_4 und den PEGDA-Polymeren erklären, wodurch die Beweglichkeit der Polymerketten eingeschränkt und die innere Reibung erhöht wird [324]. Der Verlustfaktor blieb in allen Fällen oberhalb von 1 und bestätigt damit das viskose Fließverhalten der GPE-Tinten. Im Vergleich zur Referenzsilbertinte, die einen ausgeprägten LVR mit $G' > G''$ und eine Fließgrenze bei etwa 8 Pa aufweist, zeigen die untersuchten GPE-Tinten ein grundsätzlich anderes rheologisches Verhalten [325]. Diese Unterschiede resultieren aus der jeweiligen Materialfunktion: Während die GPE-Tinten auf eine hohe ionische Leitfähigkeit ausgelegt sind, verfolgt die Referenzsilbertinte das Ziel einer dichten Elektrodenstruktur mit kontrollierten viskoelastischen Eigenschaften.

Abbildung 47 zeigt die GPE-Tinten mit Cellulose-Acetat-Zusatz.

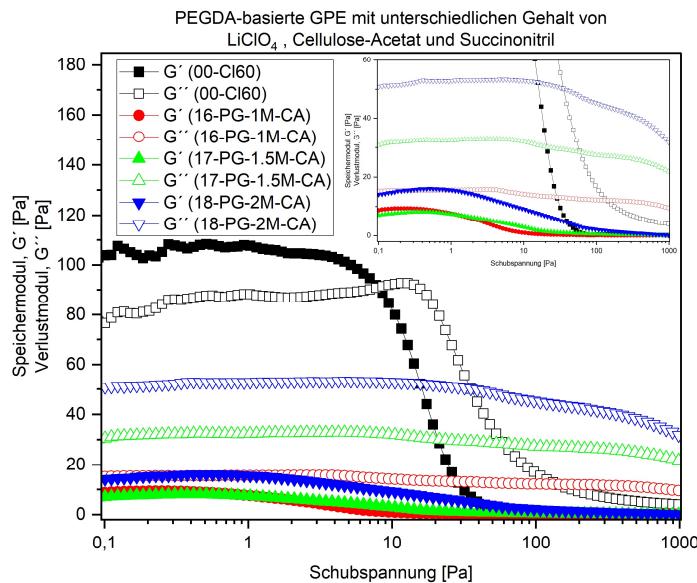


Abbildung 47: Amplitudentest von PEGDA-basierte GPE-Tinten mit unterschiedlichem Gehalt von LiClO_4 und Cellulose-Acetat
Auch hier verlief G'' durchgehend über G' und kein LVR war erkennbar. Mit steigendem LiClO_4 -Gehalt nahmen die überwiegend viskosen Eigenschaften zu ($16\text{-PG-1M-CA} < 17\text{-PG-1.5M-CA} < 18\text{-PG-2M-CA}$) [209]. Diese Zunahme des G'' von 16 Pa auf 53 Pa bei niedrigen Schubspannungen (< 10 Pa) sowie die Erhöhung des G' von 8 Pa auf 16 Pa resultieren aus der

Ergebnisse und Diskussion

kombinierten Wirkung von wasserstoffbrückenvermittelter Netzwerkbildung durch Cellulose-Acetat und der erhöhten inneren Reibung infolge von Li^+ -Komplexierung [308, 324]. Trotz dieser strukturbildenden Effekte fehlt ein stabiler LVR, was auf eine instabile Ruhestruktur schließen lässt [209]. Im Unterschied zu den Varianten ohne Cellulose-Acetat sind diese Formulierungen jedoch erst bei höheren Schubspannungen fließfähig, was auf die verstärkte Netzwerkbildung zurückgeführt wird [295]. Der Verlustfaktor lag durchgehend über 1, was die viskose Charakteristik bestätigt und sich deutlich vom rheologischen Verhalten der Referenzsilbertinte unterscheidet, die einen Verlustfaktor von 0,80 und einen ausgeprägten LVR aufweist [325].

Abbildung 48 zeigt die Tinten mit Cellulose-Acetat und Succinonitril. Auch bei diesen Formulierungen verlief G'' oberhalb von G' und ein LVR fehlte.

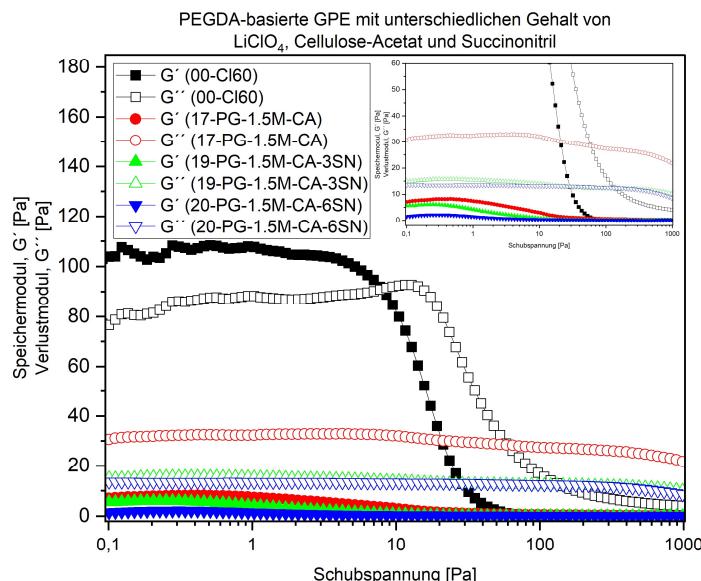


Abbildung 48: Amplitudentest von PEGDA-basierte GPE-Tinten mit unterschiedlichem Gehalt von LiClO_4 , Cellulose-Acetat und Succinonitril

Im Vergleich zur Referenz (17-PG-1.5M-CA) zeigten die Proben mit 3 wt% bzw. 6 wt% Succinonitril (19-PG-1.5M-Ca-3SN, 20-PG-1.5M-CA-6SN) niedrigere Module, was auf die weichmachende Wirkung von Succinonitril zurückgeführt wird [310]. Die Störung des Wasserstoffbrückennetzwerks reduziert die strukturelle Kohäsion, was sich in geringeren G' - und G'' -Werten äußert. Mit zunehmendem Succinonitril-Gehalt sank G' von 6 Pa auf 2 Pa und G'' von 16 Pa auf 14 Pa, bei konstantem Verlustfaktor > 1 . Die Tinten blieben viskos dominiert

Ergebnisse und Diskussion

und wiesen keine Tendenz zu elastischem Verhalten oder Ausbildung eines LVR auf. Tabelle 9 fasst die rheologischen Eigenschaften der GPE-Tinten zusammen.

Tabelle 9: Rheologische Eigenschaften der GPE-Tinten

Proben Codierung	Speicher- modul (G'') [Pa]	Verlust- modul (G') [Pa]	Verlustfaktor (G''/G') [/]	Fließ- grenze [Pa]
00-Cl60	100	80	0,80	8
13-PG-1M	0,05	0,20	4	-
14-PG-1.5M	0,05	0,30	6	-
15-PG-2M	0,05	0,50	10	-
16-PG-1M-CA	8	16	2	-
17-PG-1.5M-CA	8	32	4	-
18-PG-2M-CA	16	53	3	-
19-PG-1.5M-CA-3SN	6	16	3	-
20-PG-1.5M-CA-6SN	2	14	7	-

6.2 Struktur- und Morphologieanalyse der gedruckten Lithium-Ionen-Batterie

6.2.1 Eignung von SIP als Opferschicht zur Verbesserung der Druckgenauigkeit

Die laserstrukturierten SIP-Schichten auf den Akzeptoren sowie die Transferversuche auf SIP-beschichtete Substrate wurden mittels VSI gemäß dem in Kapitel 5.4.2.1 beschriebenen Verfahren charakterisiert. Ziel war es, die Eignung von SIP als Opferschicht zu bewerten. Abbildung 49 zeigt die laserinduzierte Ausbildung uniformer Säulenstrukturen mit einem Durchmesser von etwa 300 µm und einer Höhe von ca. 2 µm.

Ergebnisse und Diskussion

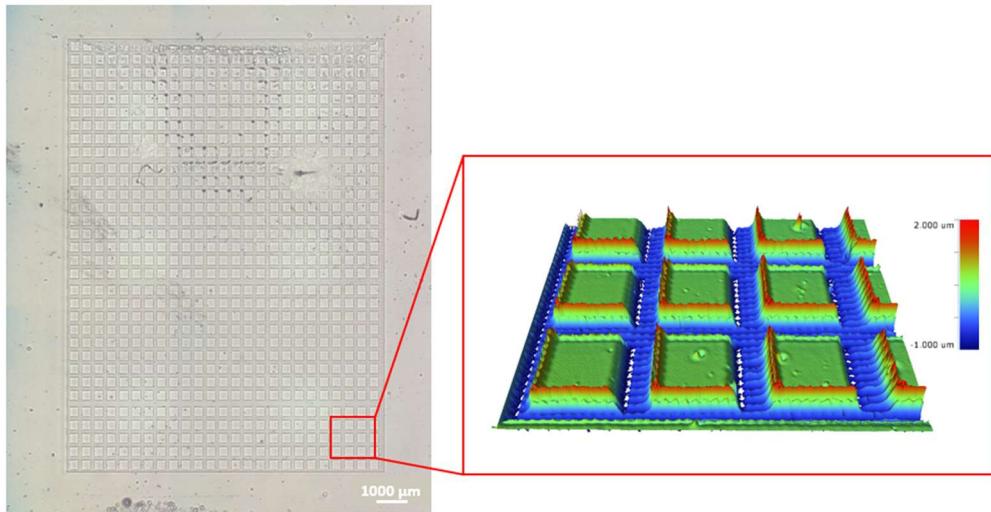


Abbildung 49: Laserstrukturierung von SIP mit 7 ms, 140 mW und 8 µm Pitch zur Herstellung von Säulenstrukturen

Diese Mikrostrukturen ermöglichen eine kontrollierte Materialübertragung und verbessern dadurch die Druckpräzision. Dies ist insbesondere für die Herstellung komplexer Geometrien und feiner Muster von Vorteil [326, 327]. Bei der praktischen Anwendung dieser neuartigen Opferschichtmaterialien traten jedoch Einschränkungen auf. Ab Temperaturen über 100 °C zeigte SIP eine unzureichende thermische Stabilität, was zur Perforation der SIP-Beschichtung während des Druckprozesses führte [328]. Abbildung 50 zeigt die resultierenden Defekte infolge der thermischen Belastung. Aufgrund dieser Instabilität wurde SIP nicht weiter als Opferschichtmaterial für die Entwicklung strukturierter Elektroden betrachtet.

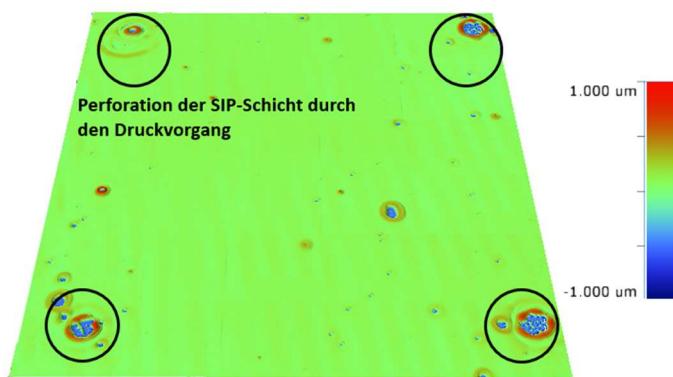


Abbildung 50: Bildung von Löchern in der SIP-Schicht beim LIFT-Druckverfahren

Ergebnisse und Diskussion

6.2.2 Druckfenster- und Schichtdickenanalyse verwendeter Tinten

Die hergestellten Tintenproben wurden mittels LIFT unter Variation von Laserdauer und -leistung gedruckt, um geeignete Parameter für einen stabilen Materialtransfer zu identifizieren. Die Charakterisierung der gedruckten Strukturen erfolgte gemäß Kapitel 5.4.2.1 mittels VSI. Ziel war die Analyse des Einflusses der Druckparameter auf die Spotmorphologie in Abhängigkeit von der Tintenformulierung.

Grundsätzlich führt ein Anstieg der Laserdauer oder -leistung zu erhöhtem Materialtransfer [11]. Dabei existiert ein spezifisches Parameterfenster, innerhalb dessen ein kontrollierter Transfer möglich ist, während außerhalb dieses Bereichs kein oder unkontrollierter Transfer erfolgt [21]. Die exakten Parametergrenzen variieren je nach Tintenart und müssen experimentell bestimmt werden. Abbildung 51 zeigt exemplarische Druckergebnisse für die untersuchten Tintenformulierungen.

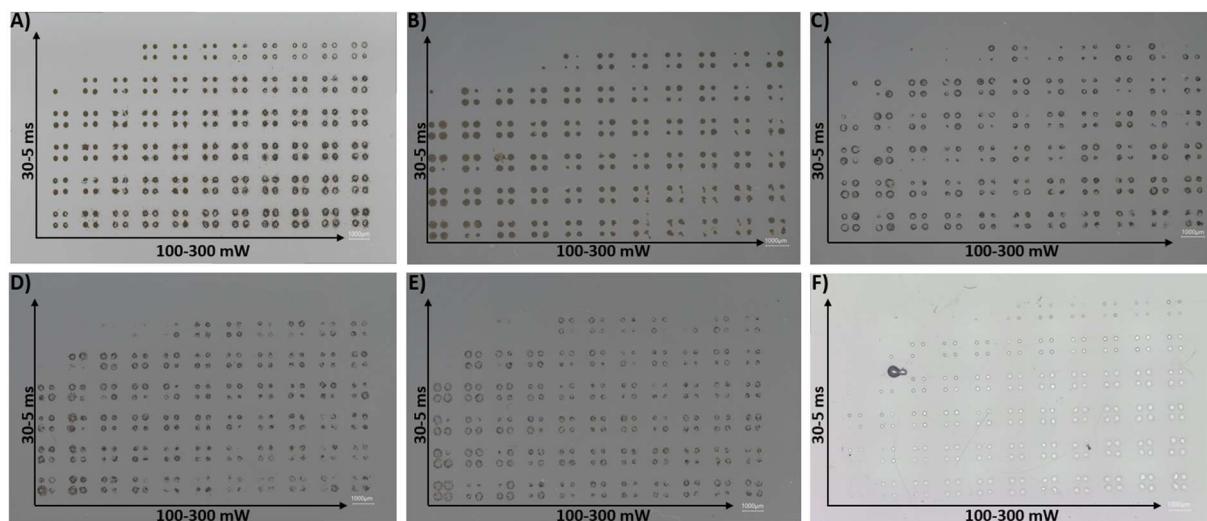


Abbildung 51: Beispielhafte Druckergebnisse von A) CI60-Silbertinte, B) Si-Tinte, C) MnO₂-Tinte, D) Zn-dotierter MnO₂-Tinte, E) Fe-dotierter MnO₂-Tinte und F) PEGDA-basierte GPE-Tinte mit LiClO₄ und Cellulose-Acetat³

Die in den Amplitudentests beobachteten rheologischen Unterschiede spiegeln sich im Druckverhalten wider [vgl. Kapitel 6.1.3 und 6.1.4]. Die Referenzsilbertinte zeigt ein ausgeprägt viskoelastisches Verhalten (Abbildung 51A), während die Si- und MnO₂-Tinten deutlich elastisch dominieren (Abbildung 51B-E). Die GPE-Tinten verhalten sich hingegen überwiegend viskos (Abbildung 51F). Diese rheologischen Unterschiede wirken sich maßgeblich auf die Morphologie der gedruckten Schichten aus, insbesondere auf deren

³Die Druckergebnisse der AgNW-Tintenvarianten zeigen keine wesentlichen Unterschiede und sind daher nicht separat dargestellt.

Ergebnisse und Diskussion

Höhen- und Durchmesserausprägung. Die Tintenproben wurden über einen Bereich von Laserdauern zwischen 5 ms und 30 ms sowie Laserleistungen von 100 mW bis 300 mW gedruckt. Die in Abbildung 52A und B dargestellten Druckergebnisse beschränken sich auf eine Laserdauer von 10 ms bei variierter Laserleistung, da dieser Parameterbereich ein stabiles Prozessfenster darstellt und für die spätere Herstellung der Batteriestrukturen herangezogen wird⁴.

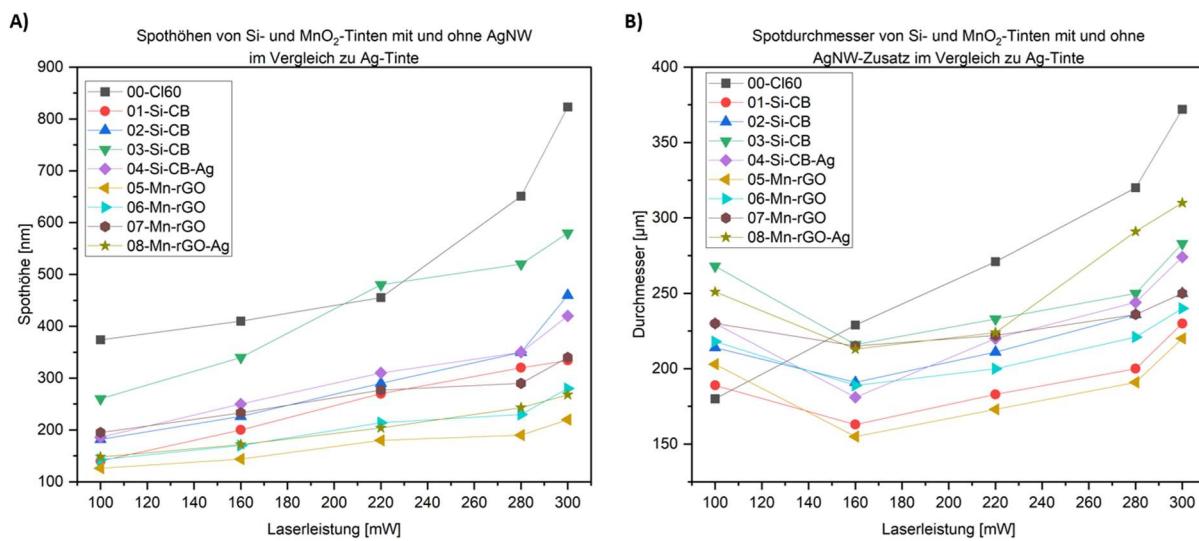


Abbildung 52: Mit 10 ms und 100-300 mW gedruckte Si- und MnO₂-Tinten unterschiedlicher Konzentrationen mit und ohne AgNW im Vergleich zu Silbertinte. A) Spothöhen und B) Spottdurchmesser

Bei allen Tintenproben stiegen die Spothöhen nahezu linear von etwa 100 nm bis 900 nm, jedoch in unterschiedlichem Ausmaß. Das viskoelastische Verhalten der Silbertinte (00-Cl60) begünstigte ein verstärktes Fließen bei höheren Laserleistungen, wodurch größere Spothöhen resultierten [209]. Die elastisch dominierten Si- und MnO₂-Tinten behielten ihre Form dagegen weitgehend bei, was zu vergleichsweise dünnen Schichten führte. Selbst bei höheren Laserleistungen fiel der Materialtransfer geringer aus, sodass die resultierenden Spothöhen deutlich unter jenen der Silbertinte blieben (Abbildung 52A) [195].

Ein höherer Partikelkonzentration in den Si- und MnO₂-Tinten führte ebenfalls zu erhöhten Schichthöhen. Nach Verdampfung des Lösungsmittels stand mehr Material für die Strukturbildung zur Verfügung, was die Zunahme der Schichtdicke erklärt [329]. AgNW-Zusatz verstärkte diesen Effekt, da sich durch das hohe Aspektverhältnis der Nanodrähte

⁴Die Spothöhen und der -durchmesser für die unterschiedlichen Tintenarten im gesamten Laserparameterbereich von 5-30 ms und 100-300 mW sind im Anhang zu finden.

Ergebnisse und Diskussion

verschlungene Netzwerkstrukturen bildeten, welche die Viskosität erhöhten und den Schichtaufbau begünstigten [242].

Die Spottdurchmesser zeigten in Abhängigkeit von der Tintenart unterschiedliche Verläufe. Bei Si- und MnO₂-Tinten nahmen sie mit sinkender Laserleistung im Bereich von 160 mW auf 100 mW wieder zu. Die hohe Elastizität dieser Tinten erschwert die Fokussierung bei niedrigen Laserenergien, was breitere Spots zur Folge hat [195]. Die Silbertinte verhielt sich entgegengesetzt: Mit abnehmender Laserleistung verringerte sich ihr Spottdurchmesser kontinuierlich. Bei geringerer Energie bleibt die Viskosität höher, wodurch das Fließen eingeschränkt und der Spot kompakter wird (Abbildung 52B) [330].

Ein vergleichbares Verhalten zeigten auch die zink- und eisendotierten MnO₂-Tinten (Abbildung 53A und B).

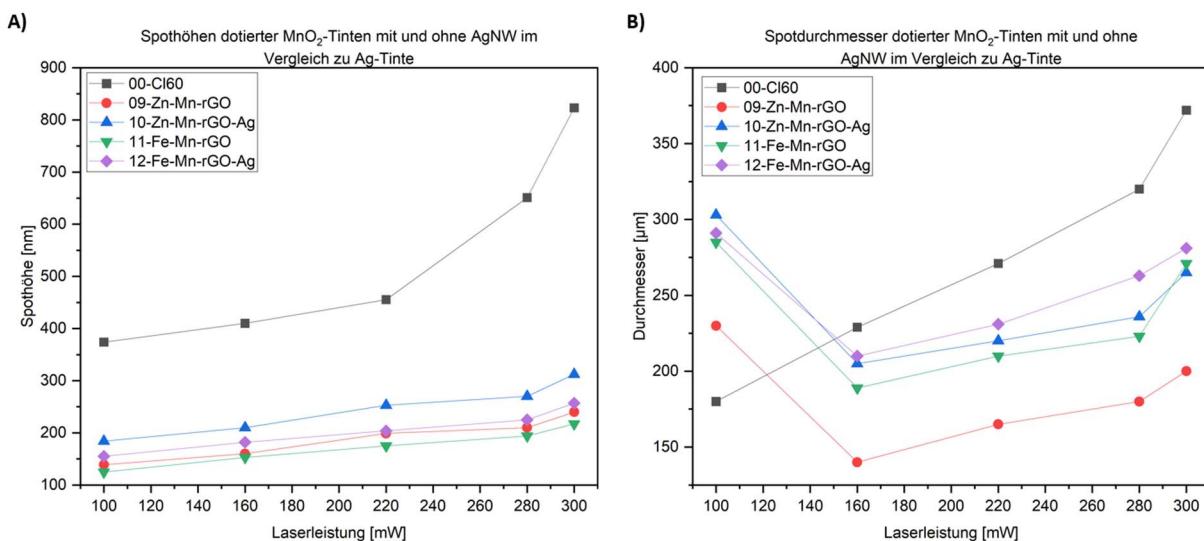


Abbildung 53: Mit 10 ms und 100–300 mW gedruckte zink- und eisendotierten MnO₂-Tinten mit und ohne AgNW im Vergleich zu Silbertinte. A) Spothöhen und B) Spottdurchmesser

Ihre Spothöhen stiegen moderat auf maximal 300 nm an, während die Spottdurchmesser bei geringer Laserleistung zunächst abnahmen, im Bereich von 100–160 mW jedoch wieder von 150 µm auf 300 µm zunahmen. Die Dotierung beeinflusste das rheologische Verhalten und damit das Druckverhalten nur geringfügig.

Bei den PEGDA-basierten GPE-Tinten war ein definierter Materialtransfer ohne Cellulose-Acetat-Zusatz nicht möglich. Daher zeigt Abbildung 54 nur Tintenproben mit Cellulose-Acetat- und Succinonitril-Zusatz und veranschaulicht den Einfluss von Laserleistung und Zusammensetzung auf Spothöhen und Spottdurchmesser.

Ergebnisse und Diskussion

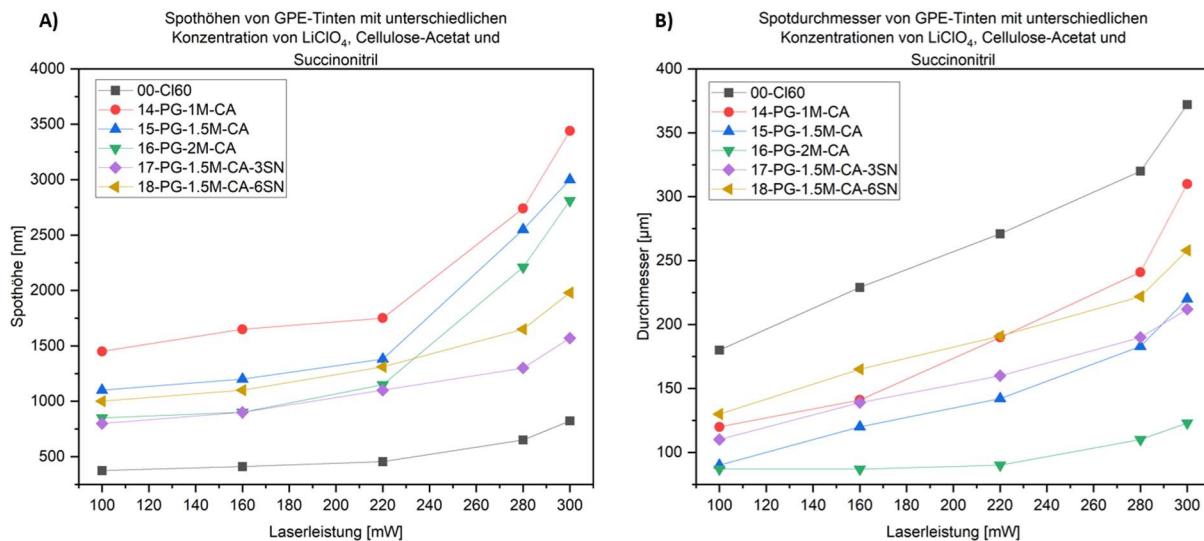


Abbildung 54: A) Spothöhen und B) Spotdurchmesser von PEGDA-basierten GPE-Tinten (10 ms und 100–300 mW varierende LiClO₄- und Succinonitril-Konzentrationen, 10 wt% Cellulose-Acetat) im Vergleich zu Silbertinte

Diese Formulierungen wiesen ein deutlich anderes Verhalten auf: Die Spothöhen stiegen bei steigender Laserleistung deutlich an und übertrafen die Si- und MnO₂-Tinten um etwa eine Größenordnung. Vermutlich aufgrund ihres überwiegend viskosen Verhaltens und der flexiblen Netzwerkstruktur fließen die GPE-Tinten unter gleichen Druckparametern stärker, was höhere Schichten zur Folge hatte [185, 331]. Mit abnehmender LiClO₄-Konzentration stiegen Spothöhen auf bis zu 3500 nm an (16-PG-1M-CA > 17-PG-1.5M-CA > 18-PG-2M-CA), da eine geringere Netzwerkausbildung die Viskosität reduziert und somit eine größere Materialablagerung pro Druckpunkt ermöglicht [185, 222]. Eine vergleichbare Zunahme zeigte sich bei steigender Succinonitril-Konzentration, da der Weichmacher die intermolekularen Wechselwirkungen innerhalb der GPE-Netzwerkstruktur schwächt und dadurch das Fließverhalten verbessert (Abbildung 54A) [222, 332, 333]. Auch die Spotdurchmesser der GPE-Tinten stiegen mit zunehmender Laserleistung (100 mW bis 300 mW) von etwa 50 µm auf 300 µm an. Tintenproben mit höherer LiClO₄-Konzentration und niedrigerer Succinonitril-Konzentration zeigten jedoch kleinere Spotdurchmesser, da die stärkere Netzwerkstrukturausbildung und die damit verbundene höhere Viskosität das Fließen begrenzt (Abbildung 54B) [334].

Im Vergleich zur viskoelastischen Silbertinte (00-CI60), die durch elastische Rückstellkräfte und stabilere Netzwerkstruktur einen größeren Spotdurchmesser erzeugt, blieben die GPE-Tinten kompakter [335, 336]. Trotz geringerer Viskosität fehlte ihnen die elastische Rückstellung,

Ergebnisse und Diskussion

sodass das Material stärker an der Druckstelle konzentriert blieb. Dies erklärt die Kombination aus geringeren Spottdurchmessern und erhöhten Schichtdicken [335, 337].

6.2.3 Herstellung und mikrostrukturelle Charakterisierung gefertigter Strukturen

Im Kapitel 6.2.2 wurden zunächst die Druckfenster aller Tinten identifiziert, um die optimalen Laserparameter festzulegen. Alle nachfolgenden Strukturen wurden daher unter konstanten Bedingungen mit einer Laserdauer von 10 ms und einer Laserleistung von 160 mW gedruckt. Zur weiteren Optimierung wurde der Einfluss der Pitch-Größe untersucht, um kohärente Strukturen zu realisieren. Die erzeugten Strukturen wurden anschließend gemäß den in Kapitel 5.4.2.1 und 5.4.2.2 beschriebenen Methoden mittels VSI und REM analysiert. Die Kombination dieser Methoden ermöglichte eine detaillierte Untersuchung der resultierenden Morphologien.

Die Pitch-Größe beeinflusst entscheidend die Kohärenz der gedruckten Strukturen. Bei optimalem Pitch verbinden sich benachbarte Tropfen durch Flüssigkeitsbrücken, was einen gleichmäßigen Trocknungsverlauf und eine homogene Struktur begünstigt [338]. Ist der Pitch zu groß, entstehen keine Flüssigkeitsbrücken. Dadurch trocknen die Tintentropfen isoliert voneinander, was die strukturelle Integrität und Kohärenz der gedruckten Struktur beeinträchtigt [339]. Abbildung 55 zeigt beispielhaft die Abhängigkeit von Strukturkohärenz und Schichtdicke bei variierenden Pitch-Größen am Beispiel verschiedener Tinten.

Ergebnisse und Diskussion

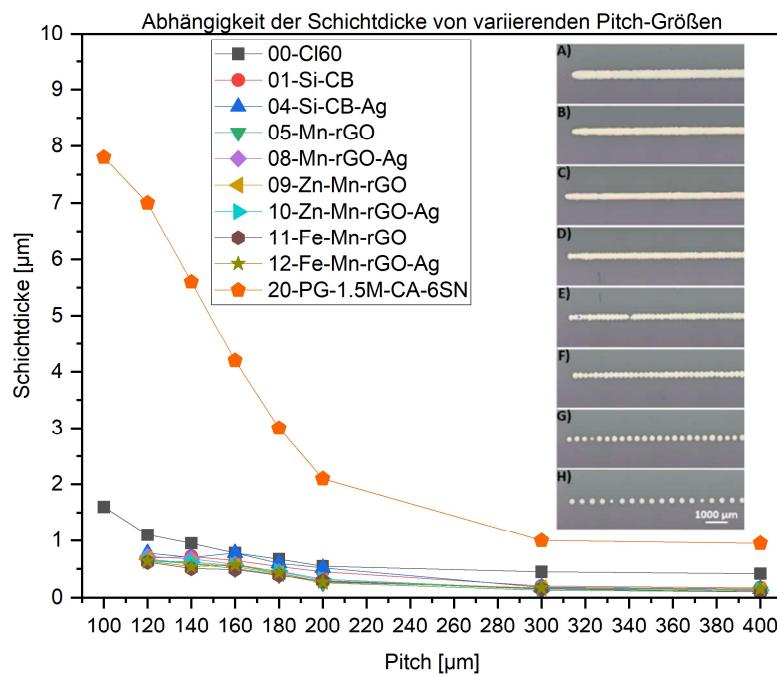


Abbildung 55: Schichtdicke verschiedener Tinten bei 10 ms Laserdauer und 160 mW Leistung gedruckt mit variierender Pitch-Größe. Beispielhaft dargestellt an der Silbertinte bei Pitch-Größen von 100 µm (A), 120 µm (B), 140 µm (C), 160 µm (D), 180 µm (E), 200 µm (F), 300 µm (G) und 400 µm (H)

Mit abnehmender Pitch-Größe von 400 µm auf 100 µm nahm die Schichtdicke der gedruckten Strukturen für alle Tinten zu (Abbildung 55). Dies ist auf die höhere Tropfendichte und die damit einhergehende Materialakkumulation pro Fläche zurückzuführen [340]. Trotz identischer Druckparameter (10 ms Laserdauer, 160 mW Laserleistung) unterschieden sich die Schichtdicken je nach Tintenformulierung aufgrund ihrer unterschiedlichen Struktur- und Fließverhalten. Die elastisch dominierten Si- und MnO₂-Tinten (Probennummern 01-12) erreichten bei einem Pitch von 120 µm maximale Schichtdicken von knapp unter 1 µm. Bei 100 µm Pitch war keine kohärente Struktur mehr realisierbar, da das hohe Speichermodul das Fließen verhindert. Die Tropfen behalten ihre Form und koaleszieren nicht zu einem zusammenhängenden Film [341, 342]. Im Gegensatz dazu erzielten die viskoelastische Silbertinte (00-Cl60) und die viskose PEGDA-basierte GPE-Tinte (20-PG-1.5M-CA-6SN) bei 100 µm Pitch deutlich größere Schichtdicken von etwa 1,5 µm bzw. 8 µm. Ihre geringeren Rückstellkräfte und das ausgeprägte Fließverhalten ermöglichen die Ausbildung kohärenter Strukturen auch bei engen Pitch-Abständen (< 120 µm) [343, 344].

Ergebnisse und Diskussion

Nach Identifikation der optimalen Pitch-Werte wurden die Morphologie und die Materialverteilung der gedruckten Linienstrukturen analysiert. Die REM-Untersuchungen lieferten Einblicke in die Packungsdichte und Oberflächenstruktur der verwendeten Feststoffe. Abbildung 56 zeigt die Morphologie der Aktivmaterialien und kohlenstoffbasierten Zusätze in den eingesetzten Si- und MnO₂-Tinten⁵.

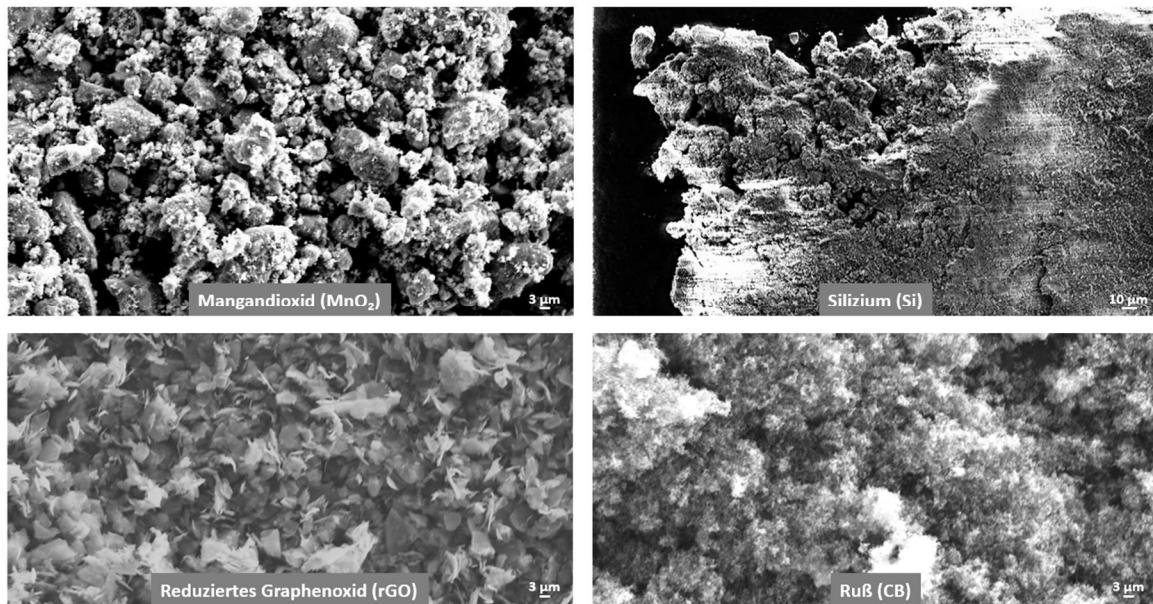


Abbildung 56: REM-Aufnahmen der Ausgangspulver in Si- und MnO₂-Tinten

Die REM-Analyse offenbarte für MnO₂-Pulver sphärisch-elliptische Partikel mit Größen über 3 μm. Reduziertes Graphenoxid zeigte ebenfalls Partikelgrößen über 3 μm, jedoch mit plattenförmiger Morphologie. Die Kombination beider Partikeltypen in der MnO₂-Tinte begünstigt eine verbesserte Packungsstruktur, wodurch sowohl Hohlräume reduziert als auch mechanische und elektrische Stabilität verbessert werden [345, 346]. Demgegenüber zeigten Silizium- und Rußpulver sphärische Partikel mit deutlich kleineren Größen (< 3 μm). Diese nanoskaligen Pulver erhöhen die Packungseffizienz in der Si-Tinte, fördern die Netzwerkbildung und verbessern so den Ionentransport und die strukturelle Integrität während des Betriebs [347, 348]. Abbildung 57 illustriert die Mikrostruktur der mittels LIFT gedruckten Linienstrukturen aus Si- und MnO₂-Tinten⁶.

⁵REM-Aufnahmen der zink- und eisendotierten MnO₂-Partikel werden nicht gezeigt, da sie keine optischen Unterschiede zu den undotierten Partikeln aufweisen.

⁶Es werden nur die undotierten MnO₂- und Si-Tinten gezeigt, da die REM-Aufnahmen der dotierten MnO₂- und Si-Tinten sowie deren Varianten mit AgNW keine signifikanten Unterschiede zeigten.

Ergebnisse und Diskussion

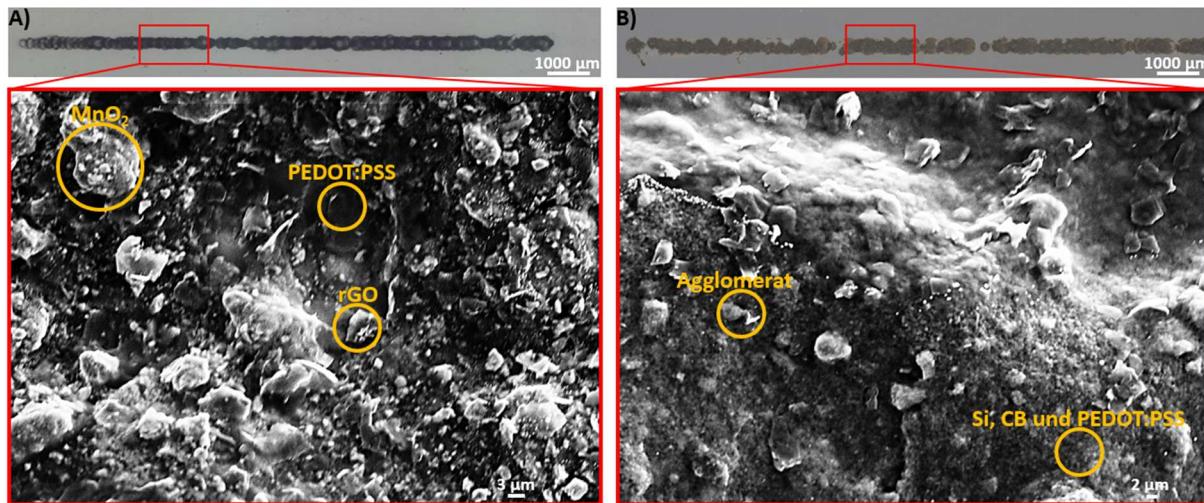


Abbildung 57: Mikrostruktur der gedruckten Linienstruktur, A) MnO₂-Tinte und B) Si-Tinte

Die Linienstruktur aus MnO₂-Tinte zeigte eine heterogene Partikelverteilung mit eingelagertem reduzierten Graphenoxid und PEDOT:PSS. Durch die Kombination unterschiedlich geformter Partikel sollte die Dichte der Elektrodenschicht erhöht werden [345]. Dennoch führt der geringe Feststoffgehalt (10,17 wt%) sowie die relativ großen MnO₂-Partikel (> 3 μm) zu einer lockeren Packung mit ausgeprägten Poren. Dies kann sich negativ auf die mechanische Stabilität und die elektrochemische Leistung auswirken [349, 350].

Im Vergleich dazu wiesen die mit Si-Tinte gedruckten Linien eine dichtere Struktur, aber auch verstärkte Agglomerationen auf. Diese beiden Effekte beeinflussen die Elektrodenleistung in entgegengesetzter Weise. Eine dichte Packung begünstigt den elektrischen Kontakt, während Agglomerate Ionendiffusionswege blockieren können [351]. Zusätzlich neigen nanoskalige Pulver aufgrund ihres höheren Oberflächen-Volumen-Verhältnisses stärker zur Agglomeration als Mikropartikel [352].

6.2.4 Herstellung und Charakterisierung fraktaler Batteriestrukturen

Die Elektrodenstrukturen in Interdigital-, Hilbert- und Moore-Form wurden unter konstanten Bedingungen (10 ms Laserdauer, 160 mW Laserleistung, 120 µm Pitch) aus Tinten auf Basis von Ag, Si und MnO₂ mittels LIFT-Verfahren hergestellt. Zur Charakterisierung der gedruckten Strukturen wurden zur Flächenanalyse und EDX zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung eingesetzt (siehe Kapitel 5.4.2.1 und 5.4.2.3).

Zunächst erfolgte der Druck der Stromabnehmerstrukturen aus der Silbertinte (00-Cl60). Die resultierenden Schichten wiesen eine Dicke von etwa 1,5 µm auf. Abbildung 58 zeigt exemplarisch die hergestellten Elektrodengeometrien; ihre jeweiligen Flächenanteile sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

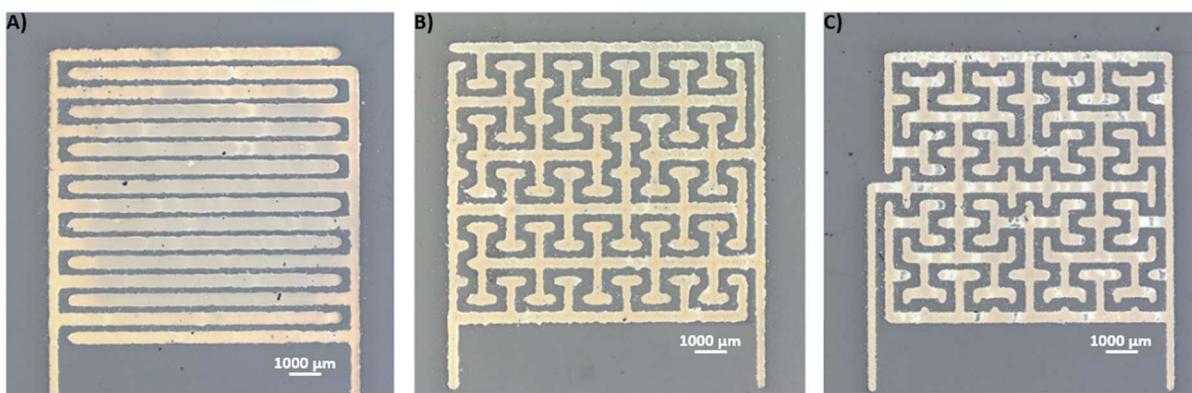


Abbildung 58: Mikroskopaufnahme der gedruckten Elektrodenstrukturen aus Silbertinte. A) Interdigital-Struktur, B) Hilbert-Struktur, C) Moore-Struktur

Unter den getesteten Designs erreichte die Moore-Geometrie mit 74,2 % den höchsten Flächenbedeckungsgrad, während die Interdigitalstruktur nur 68,2 % der Grundfläche abdeckte. Ein hoher Bedeckungsgrad aktiver Fläche ist entscheidend für die effiziente Nutzung der verfügbaren Fläche und trägt zur Leistungssteigerung elektrochemischer Systeme bei [353]. Gleichzeitig erfordert die Materialverteilung innerhalb der Elektrodenstruktur besondere Aufmerksamkeit, um Diffusionsprozesse und Elektronentransfer nicht negativ zu beeinflussen [354, 355]. Eine optimierte Geometrie erhöht die Packungsdichte und ist insbesondere für miniaturisierte Systeme von Vorteil [356].

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 10: Vergleich der Grundfläche und aktiven Elektrodenfläche verschiedener Elektrodendesigns

Elektrodendesign	Interdigital-Struktur	Hilbert-Struktur	Moore-Struktur
Grundfläche [cm²]	0,9820	0,9820	0,9286
Aktive Elektrodenfläche [cm²]	0,6697	0,7119	0,6887
Bedeckungsgrad der aktiven Elektrodenfläche [%]	68,2	72,5	74,2

Anschließend wurden die aktiven Elektrodenmaterialien aus Si- und MnO₂-Tinten auf die silbernen Stromabnehmerstrukturen aufgedruckt. Der LIFT-Prozess ermöglichte dabei eine präzise Platzierung der Tinten auf den zuvor erzeugten Strukturen. Abbildung 59 zeigt die so maximal 2,5 µm dicken Schichten sowie die Ergebnisse der EDX-Analyse zur Elementverteilung.

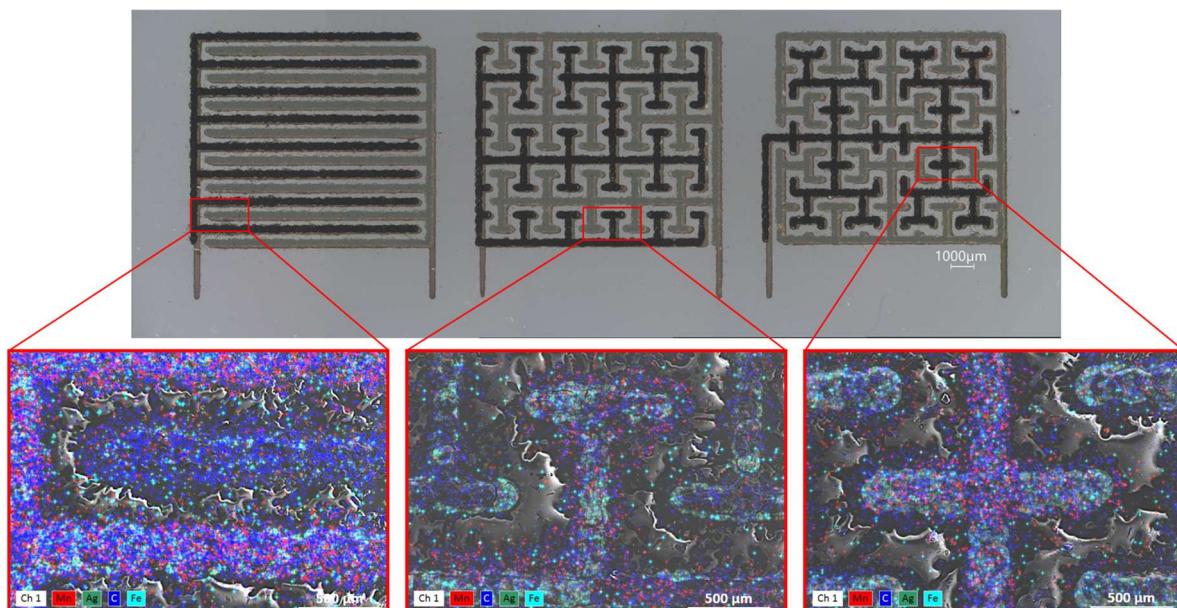


Abbildung 59: Mikroskopaufnahme der Elektrodenstrukturen mit transferierter Si-Tinte (grau) und MnO₂-Tinte (schwarz) sowie einer exemplarischen EDX-Analyse der eisendotierten MnO₂-Tinte⁷

⁷Die zinkdotierten und undotierten Mangandioxidtinten zeigten ähnliche EDX-Aufnahmen und wurden daher nicht separat dargestellt. Die Siliziumtinte wurde nicht gezeigt, da die Elektrodenstrukturen auf einem Glassubstrat gefertigt wurden, was zu Fehldetections in der EDX-Analyse führte.

Ergebnisse und Diskussion

In allen Elektrodenstrukturen konnten, die für die MnO_2 -Tinte verwendet Elemente nachgewiesen werden. Ihre homogene Verteilung innerhalb der Strukturen spricht für eine gleichmäßige Zusammensetzung, was sich positiv auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit auswirkt [357]. Mangan und Eisen stammten aus dem verwendeten, eisendotierten MnO_2 -Pulver. Der Nachweis von Silber ließ sich den Stromabnehmern zuordnen, während Kohlenstoff aus PEDOT:PSS und weiteren leitfähigen Zusätzen stammte, die sowohl in der Anode als auch in der Kathode enthalten waren.

Auffällig war der Nachweis von MnO_2 im Bereich der Siliziumanode. Dieser Befund lässt sich durch den impulsartigen Materialtransfer beim LIFT-Verfahren erklären, bei dem es zu lokalen Verdampfungsprozessen und Materialverschleppung kommen kann [358]. Zusätzlich traten in den Zwischenbereichen der Elektrodenstrukturen Aufladungseffekte auf, erkennbar an helleren Bereichen in den REM-Aufnahmen. Diese resultieren aus den isolierenden Eigenschaften des Objektträgers, der die durch den Elektronenstrahl erzeugten Ladungen nicht ableiten kann [359].

Im letzten Schritt wurde die PEGDA-basierte GPE-Tinte (20-PG-1.5M-CA-6SN) mittels LIFT-Verfahren präzise auf die Elektrodenmaterialien aufgebracht, um eine funktionale Zellarchitektur zu realisieren. Die resultierende Batteriestruktur wies eine Gesamtdicke von maximal 11 µm auf (Abbildung 60).

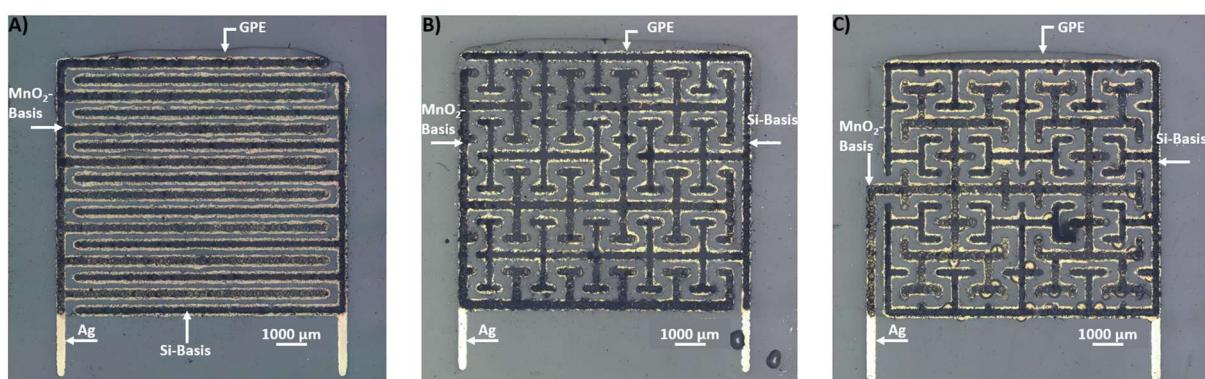


Abbildung 60: Mikroskopaufnahme der vollständig gedruckten fraktalen Batteriestruktur mit Silberstromabnehmern, MnO_2 -basierter Kathode, Si-basierter Anode und PEGDA-basierter GPE mit LiClO_4 : A) Interdigital-Struktur, B) Hilbert-Struktur, C) Moore-Struktur

Ergebnisse und Diskussion

6.3 Elektrochemische Charakterisierung der gedruckten Lithium-Ionen-Batterie mit fraktalen Elektroden

6.3.1 LSV-Analyse des Stabilitätsfensters von PEGDA-basierten GPE mit LiClO₄

Die elektrochemische Charakterisierung der druckbaren PEGDA-basierten GPE-Tinten erfolgte mittels LSV und EIS, wie in den Kapiteln 5.4.3.1 und 5.4.3.4 beschrieben. LSV wurde zur Bestimmung des elektrochemischen Stabilitätsfensters eingesetzt, während EIS-Informationen zur Ionenleitfähigkeit und zum Diffusionsverhalten lieferten. Ziel war die Identifikation einer geeigneten Zusammensetzung für den Einsatz in gedruckten Lithium-Ionen-Batterien. Abbildung 61 zeigt die Stromdichteeverläufe der GPE-Tinten in einem Spannungsbereich von 0 V bis 7 V bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s.

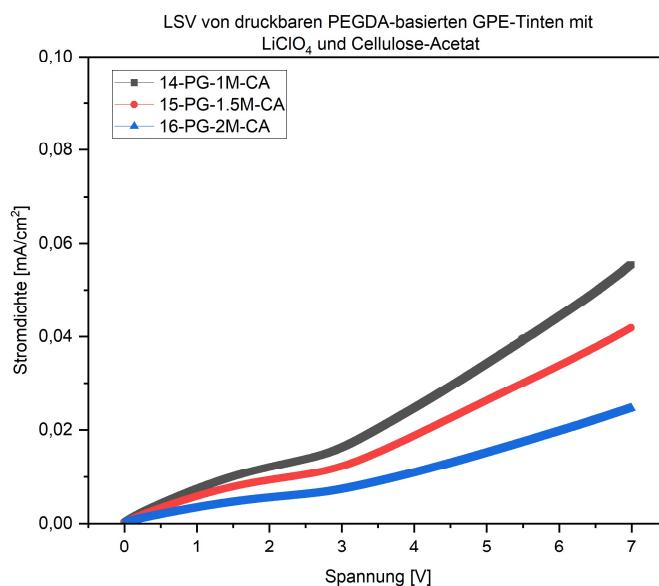


Abbildung 61: LSV von druckbaren PEGDA-basierten GPE-Tinten bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s

Alle untersuchten GPE-Tinten zeigten im gesamten Spannungsbereich Stromdichten unterhalb von 0,1 mA/cm², was auf eine elektrochemische Stabilität ohne zersetzende Nebenreaktionen hinweist [360]. Mit steigender LiClO₄-Konzentration (14-PG-1M-CA < 15-PG-1.5M-CA < 16-PG-2M-CA) nahmen die Stromdichten leicht ab, was eine verbesserte Stabilität nahelegt [361]. Das beobachtete Stabilitätsfenster deckt sich mit den Betriebsbereichen typischer Si-Anoden (0,1–0,5 V) und MnO₂-Kathoden (2,7–3,2 V) [362, 363]. Die Probe 15-PG-1.5M-CA wurde aufgrund ihrer hohen elektrochemischen Stabilität, der Referenztinte vergleichbaren

Ergebnisse und Diskussion

Viskosität und der erwarteten hohen Ionenleitfähigkeit infolge der erhöhten LiClO₄-Konzentration für weiterführende Optimierungen ausgewählt [364].

Abbildung 62 zeigt die Nyquist-Diagramme der EIS-Messungen von PEGDA-basierten GPE-Tinten mit unterschiedlichen LiClO₄-Konzentrationen (1 M, 1,5 M und 2 M) bei konstantem Cellulose-Acetat-Gehalt (10 wt%).

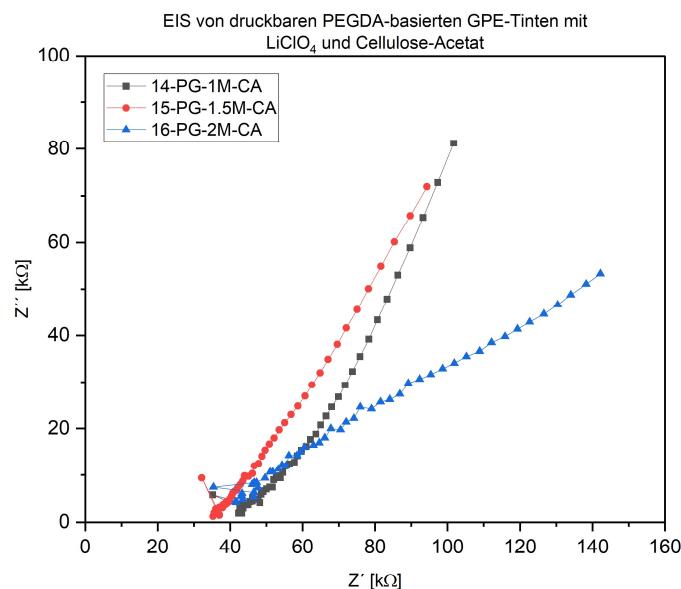


Abbildung 62: EIS-Messung von druckbaren PEGDA-basierten GPE mit variierenden LiClO₄-Konzentrationen und konstantem Cellulose-Acetat-Gehalt

Die überwiegend linearen Verläufe und fehlenden Halbkreise deuten auf einen diffusionslimitierten Transportmechanismus hin, bei gleichzeitig geringem Ladungstransferwiderstand [365, 366]. Die Probe 15-PG-1.5M-CA wies mit etwa 35 kΩ den geringsten ohmschen Widerstand auf, gefolgt von 14-PG-1M-CA (43 kΩ) und 16-PG-2M-CA (44 kΩ). Die erhöhte Viskosität steigert die Viskosität der Polymermatrix, reduziert die Ionendynamik und behindert die Diffusion [367]. Zudem fördert eine hohe Salzkonzentration die Bildung von Ionenaggregaten, die sowohl die Beweglichkeit als auch die Anzahl frei verfügbarer Ionen verringern [368].

Zur weiteren Optimierung wurde die Probe 15-PG-1.5M-CA mit Succinonitril modifiziert.

Abbildung 63 zeigt die resultierenden EIS-Diagramme.

Ergebnisse und Diskussion

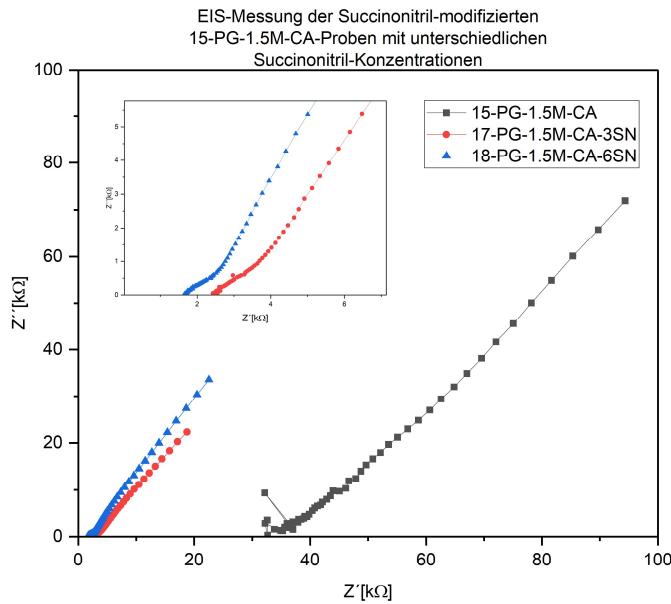


Abbildung 63: EIS-Messung der Succinonitril-modifizierten 15-PG-1.5M-CA-Proben mit 3 wt% und 6 wt% Succinonitril

Die Graphen zeigten einen überwiegend linearen Verlauf, was auf einen diffusionskontrollierten Widerstandsmechanismus hinweist. Die kaum ausgeprägten Halbkreise bestätigen das Fehlen eines signifikanten Ladungstransferwiderstands [365, 366]. Mit zunehmendem Succinonitril-Gehalt (0 wt% bis 6 wt%) sank der ohmsche Widerstand deutlich von 35 kΩ auf 1,9 kΩ. Succinonitril wirkt als Weichmacher, reduziert die Kristallinität der Matrix, verbessert die Salzdissoziation und erhöht dadurch die Ionendynamik [369].

Für den Einsatz in gedruckten Lithium-Ionen-Batterien wurde die Probe 20-PG-1.5M-CA-6SN ausgewählt. Sie wies mit etwa $7,5 \times 10^{-4}$ S/cm die höchste Ionenleitfähigkeit unter allen getesteten Proben auf. Die Leitfähigkeit (κ) wurde gemäß der Gleichung (32) berechnet [370]:

$$\kappa = \frac{L}{R \times A} \quad (32)$$

wobei L den Elektrodenabstand, R den Widerstand und A der Querschnittsfläche der Elektroden bezeichnet.

Ergebnisse und Diskussion

6.3.2 GCD- und EIS-Analyse fraktaler Elektroden in Lithium-Ionen-Vollzellen

Die elektrochemischen Eigenschaften der mittels LIFT-Verfahren hergestellten Batteriestrukturen wurden untersucht, um deren Leistungsfähigkeit zu bewerten. Zur Bestimmung der spezifischen Kapazität und der Energiespeicherkapazität wurde, wie in Kapitel 5.4.3.2 beschrieben, die GCD-Analyse eingesetzt. Ergänzend lieferte die EIS-Analyse (Kapitel 5.4.3.4) Einblicke in elektrochemische Prozesse und mögliche Begrenzungen durch interne Widerstände. Alle Elektrodenstrukturen wurden unter identischen Laserparametern (Laserdauer 10 ms, Laserintensität 160 mW, Pitch 120 µm) gefertigt. Die resultierenden Schichtdicken betrugen 1,5 µm für die silbernen Stromabnehmer, 1 µm für die MnO₂-basierte Kathode und die Si-basierte Anode sowie 8,5 µm für das PEGDA-basierte GPE mit LiClO₄.

Die GCD-Messungen bei verschiedenen C-Raten lieferten detaillierte Einblicke in die spezifische Kapazität der Strukturen unter variierender Belastung, ergänzt durch EIS zur Identifikation interner Widerstände (Abbildung 64).

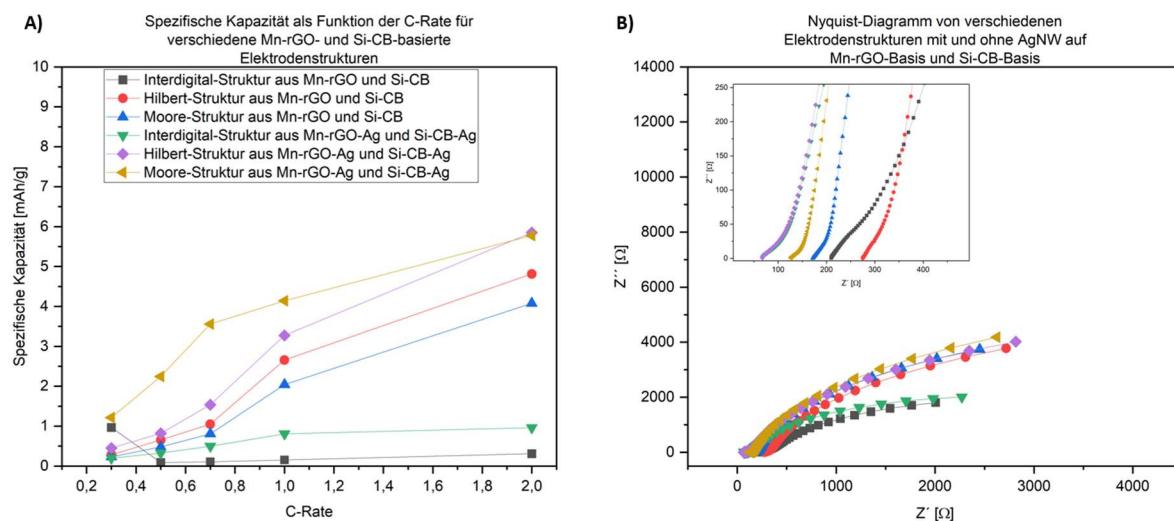


Abbildung 64: A) GCD-Ergebnisse und B) Nyquist-Diagramm der verschiedenen Batteriestrukturen auf Si-Basis (01-Si-CB)||GPE (20-PG-1.5M-CA-6SN)||MnO₂-Basis (05-Mn-rGO) und Si-Basis (04-Si-CB-Ag)||GPE (20-PG-1.5M-CA-6SN)||MnO₂-Basis (08-Mn-rGO-Ag)⁸

Die GCD-Ergebnisse (Abbildung 64A) Die GCD-Ergebnisse (Abbildung 64A) zeigten für Interdigital-, Hilbert- und Moore-Strukturen aus Si- und MnO₂-basierten Tinten, sowohl mit als auch ohne AgNW-Zusatz, eine ungewöhnliche Kapazitätszunahme mit steigender C-Rate (0,5 mAh/g bis 5,7 mAh/g). Typischerweise sinkt die Kapazität bei höheren C-Raten aufgrund

⁸Für alle dargestellten Nyquist-Diagramme gilt, dass deren Legenden identisch mit denen der entsprechenden GCD-Diagramme sind.

Ergebnisse und Diskussion

kürzerer Ladezeiten [371]. Ein möglicher Grund für diese unerwartete Zunahme der Kapazität liegt in den dünnen aktiven Materialschichten ($< 1 \mu\text{m}$), die im Vergleich zu herkömmlichen gedruckten Batterien mit dickeren elektrochemisch aktiven Schichten (20 μm bis 150 μm) deutlich kürzere Diffusionswege bieten [372–374]. Diese kurzen Diffusionswege fördern eine höhere Ionenmobilität und ermöglichen effizientere Lade- und Entladeprozesse, besonders bei höheren C-Raten [375, 376].

Elektrodenstrukturen mit AgNW-Zusatz zeigten generell höhere Kapazitäten, bedingt durch das dreidimensionale leitfähige Netzwerk, das den Elektronentransport verbessert und die Materialnutzung optimiert [377]. Besonders bei Moore- und Hilbert-Strukturen war dieser Effekt ausgeprägt. Beide Strukturen erreichten die höchsten spezifischen Kapazitäten, sowohl mit als auch ohne AgNW-Zusatz. Bei einer C-Rate von 2C wurde eine maximale Kapazität von 5,7 mAh/g gemessen, was die vorteilhafte Geometrie dieser Strukturen gegenüber den Interdigital-Strukturen verdeutlicht.

Die fraktale Geometrie vergrößert die effektive Oberfläche, was zusätzliche aktive Stellen für Ionenadsorption und Ladungstransfer schafft und so die Kapazität erhöht [378]. Zudem fördert die größere Oberfläche eine gleichmäßige Ladungsverteilung, wodurch lokal begrenzte Ladungsansammlungen und leistungsmindernde Hotspots minimiert werden [144]. Diese gleichmäßige Ladungsverteilung verstärkt das elektrische Feld, beschleunigt den Ionentransport und steigert so die elektrochemische Leistung [171].

Trotz der theoretischen Kapazität von 616 mAh/g⁹ für MnO₂ [379], erreichten die getesteten Strukturen nur eine maximale spezifische Kapazität von 5,7 mAh/g. Diese Einschränkung resultiert primär aus den äußerst dünnen Schichten des aktiven Materials ($< 1 \mu\text{m}$), die nur eine begrenzte Menge an Substanz für elektrochemische Reaktionen bereitstellen. Eine Erhöhung der Schichtdicke könnte die erreichbare Kapazität steigern [373]. Weitere Limitierungen ergeben sich aus der hohen Viskosität des GPEs (ca. 2500 mPa·s), die den Elektrolytfluss behindert und damit die vollständige Kapazitätsnutzung beeinträchtigt [380]. Zudem liegt die Ionenleitfähigkeit mit etwa $7,5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ im unteren Bereich, verglichen mit typischen Werten für GPEs von 10^{-4} S/cm bis 10^{-3} S/cm [55, 117].

⁹Die theoretische Kapazität von MnO₂ wird als Referenz herangezogen, da es in diesem System den limitierenden Faktor für die Gesamtkapazität darstellt.

Ergebnisse und Diskussion

Das Nyquist-Diagramm (Abbildung 64B) zeigte im Hochfrequenzbereich ($> 1 \text{ kHz}$) einen schwach ausgeprägten Halbkreis, während im Niederfrequenzbereich ($< 1 \text{ Hz}$) einen nahezu linearen Verlauf erkennbar war. Die geringe Halbkreisausprägung weist auf einen niedrigen Ladungstransferwiderstand hin, sodass die Ionendiffusion als geschwindigkeitsbestimmender Schritt interpretiert werden kann, begünstigt durch die hohe Viskosität und eingeschränkte Ionenmobilität des GPE [365, 381].

AgNW-haltige Strukturen wiesen durchgehend niedrigere ohmsche Widerstände ($67\text{--}128 \Omega$) auf als solche ohne Zusatz ($172\text{--}275 \Omega$). Das leitfähige Netzwerk reduziert sowohl elektronische als auch ionische Widerstände und verbessert die Ladungsverteilung im Elektrodenmaterial [382]. Die höheren Warburg-Impedanzen in fraktalen Strukturen resultieren aus verstärkten elektrischen Feldern, die zwar die Ionenbeweglichkeit fördern, jedoch Polarisation und Ionenansammlungen an der Grenzfläche verstärken und damit die Diffusionswege verlängern [383].

Die zinkdotierten MnO_2 -Kathoden wurden analog untersucht, um den Einfluss der Dotierung auf die elektrochemischen Eigenschaften zu bewerten. Erwartet wurde eine höhere Stabilität und Leitfähigkeit. Tatsächlich zeigten die zinkdotierten Proben bis zu einer C-Rate von 1C höhere spezifische Kapazitäten, was die Vorteile der Zinkdotierung in Bezug auf die elektrochemische Leistung verdeutlicht (Abbildung 65A).

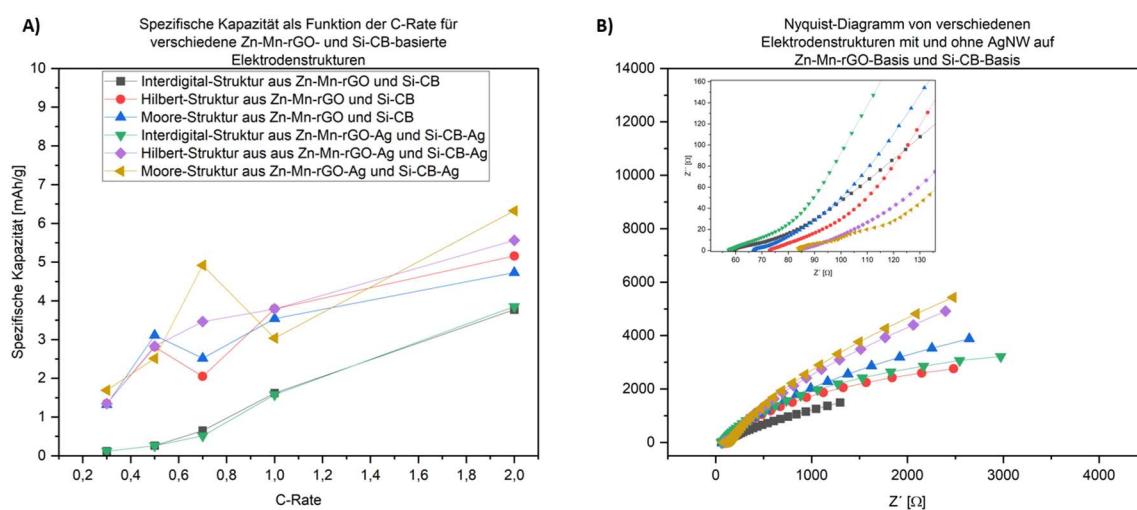


Abbildung 65: A) GCD-Ergebnisse und B) Nyquist-Diagramm der verschiedenen Batteriestrukturen auf Si-Basis (01-Si-CB)||GPE (20-PG-1.5M-CA-6SN)|| MnO_2 -Basis (09-Zn-Mn-rGO) und Si-Basis (04-Si-CB-Ag)||GPE (20-PG-1.5M-CA-6SN)|| MnO_2 -Basis (10-Zn-Mn-rGO-Ag)

Ergebnisse und Diskussion

In diesem Bereich erreichten die zinkdotierten MnO_2 -Kathoden bei niedrigen bis mittleren C-Raten Werte von bis zu 6,3 mAh/g durch verbesserte Ionendiffusionskinetiken und zusätzliche aktive Stellen [384, 385]. Oberhalb 1C glichen sich die Werte an, bedingt durch Limitierungen bei hohen Lade-/Entladeraten [386]. Die besten Ergebnisse erzielten die Hilbert- und Moore-Strukturen mit AgNW-Zusatz, die spezifische Kapazitäten von 5,5 mAh/g bzw. 6,3 mAh/g erreichten. Ihre fraktale Geometrie vergrößert die effektive Oberfläche, maximiert die Anzahl aktiver Stellen und fördert den Ladungstransfer [387]. Das Nyquist-Diagramm (Abbildung 65B) bestätigt den Trend, dass die zinkdotierten Proben ein insgesamt geringerer ohmscher Widerstand ($60\text{--}85 \Omega$) aufwiesen als bei unmodifizierten Kathoden (ca. 90Ω), was auf eine verbesserte Leitfähigkeit und eine dadurch erhöhte Ionendiffusion zurückzuführen ist [388, 389]. Trotz der Zinkdotierung zeigt das System weiterhin ein diffusionskontrolliertes Verhalten mit erhöhter Warburg-Impedanz.

Eisendotierte MnO_2 -Kathoden zeigten einen analogen Kapazitätsanstieg mit der C-Rate (0,3–2C), jedoch insgesamt höhere Werte als alle anderen MnO_2 -Varianten (Abbildung 66A). Die Moore-Struktur mit AgNW-Zusatz erreichte bei 2C eine maximale spezifische Kapazität von nahezu 7,5 mAh/g und übertraf damit sowohl die unmodifizierten MnO_2 -Kathoden (5,7 mAh/g) als auch die zinkdotierten Varianten (6,3 mAh/g). Die erhöhte Leistung resultiert aus dem Einbau von Eisenionen in verschiedenen Oxidationszuständen, wodurch zusätzliche Löcher im Valenzband entstehen und die p-Typ-Leitfähigkeit steigt. Zudem ersetzen die Eisenionen Manganionen im Kristallgitter, was die Konzentration mobiler Ladungsträger erhöht und die elektrische Leitfähigkeit weiter verbessert [88]. Das variable Valenzverhalten der Eisenionen trägt zusätzlich zur Pseudokapazität bei, besonders bei hohen C-Raten [390]. Darüber hinaus zeigten die AgNW-haltige Strukturen tendenziell höhere Kapazitäten, da die AgNWs ein leitfähiges Netzwerk in der Elektrodenmatrix bilden. Dieser Effekt verbessert den Elektronentransport und steigert die Leitfähigkeit der Elektrode. Dies ermöglicht eine effizientere Nutzung des aktiven Materials und fördert die elektrochemischen Reaktionen, wodurch die spezifische Kapazität erhöht wird [391].

Ergebnisse und Diskussion

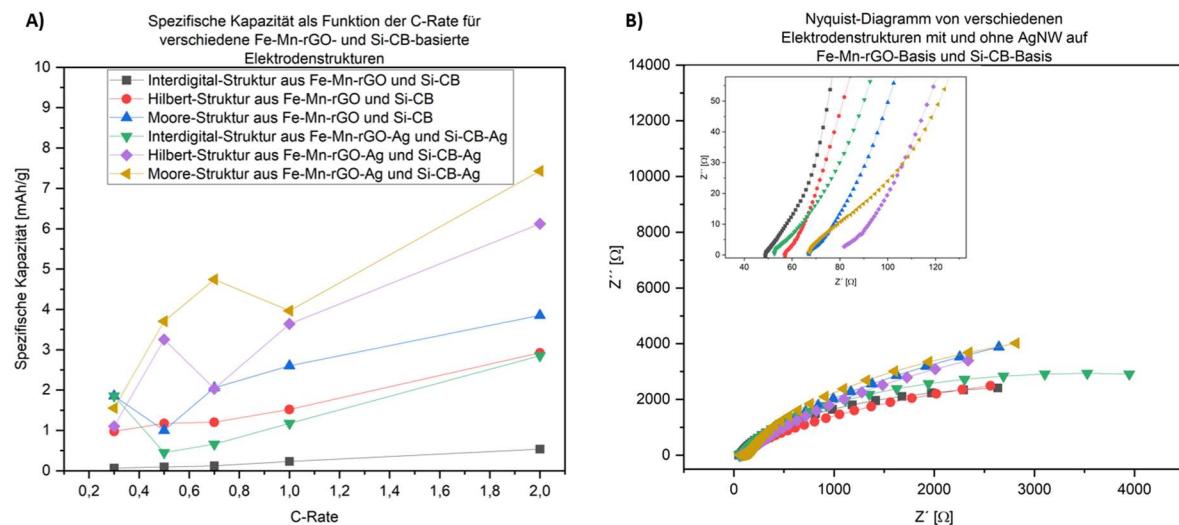


Abbildung 66: A) GCD-Ergebnisse und B) Nyquist-Diagramm der verschiedenen Batteriestrukturen auf Si-Basis (01-Si-CB)||GPE (20-PG-1.5M-CA-6SN)||MnO₂-Basis (11-Fe-Mn-rGO) und Si-Basis (04-Si-CB-Ag)||GPE (20-PG-1.5M-CA-6SN)||MnO₂-Basis (12-Fe-Mn-rGO-Ag)

Das Nyquist-Diagramm (Abbildung 66B) bestätigte den Dotierungstrend und zeigte eine Reduktion des ohmschen Widerstands der Kathoden auf 50 Ω bis 80 Ω. Trotz dieser Verbesserung blieb das System diffusionsgesteuert und die fraktalen Elektrodenstrukturen wiesen weiterhin eine erhöhte Warburg-impedanz auf.

6.3.3 Zyklusstabilität und Kapazitätsentwicklung von Lithium-Ionen-Vollzellen mittels GCD

Die Zykluslebensdauer der hergestellten Vollzellen mit unterschiedlichen Elektrodenstrukturen wurde zur Bewertung ihrer Effizienz und Stabilität über mehrere Lade- und Entladezyklen untersucht. Die spezifische Kapazität wurde mittels GCD-Analyse (Kapitel 5.4.3.2) bestimmt, wobei alle Kathodenvarianten in Kombination mit Si-basierten Anoden 100 Zyklen bei einer moderaten C-Rate von 0,3C durchliefen. Die absolute Kapazität (mAh/g) wurde über den Zyklusverlauf verfolgt, um Unterschiede in der Leistungsentwicklung zwischen den Kathodenvarianten und Strukturen zu erfassen. Diese Bedingungen ermöglichen eine praxisnahe Bewertung, ohne die Zellen durch übermäßige Belastung vorzeitig zu degradieren.

Ergebnisse und Diskussion

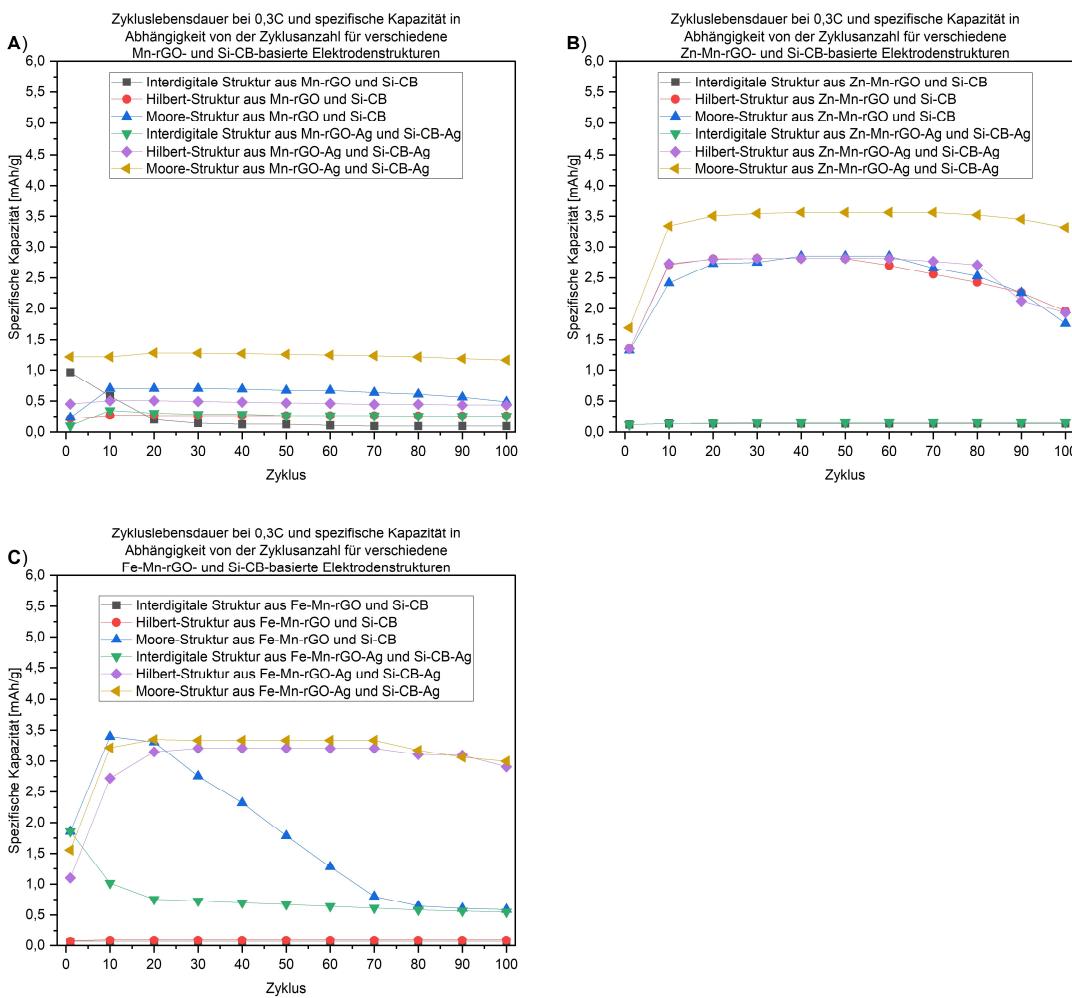


Abbildung 67: Langzeitperformance der spezifischen Kapazität von Vollzellen auf Basis von MnO_2 -Kathoden und Si-basierten Anoden mit verschiedenen Elektrodenstrukturen: A) unmodifizierte MnO_2 -Elektroden, B) zinkdotierte MnO_2 -Elektroden und C) eisendotierte MnO_2 -Elektroden, jeweils mit und ohne AgNW, über 100 Lade- und Entladezyklen bei 0,3C

Die unmodifizierten MnO_2 -Elektrodenstrukturen (Abbildung 67A) zeigten mit 0,2–1,2 mAh/g die geringste spezifische Kapazität. Die niedrigen Werte sind auf die Limitierungen des verwendeten GPEs zurückzuführen, dessen hohe Viskosität die Ionenbeweglichkeit einschränkt und die elektrochemische Leistung reduziert [392]. Ein leichter Kapazitätsanstieg in den ersten 10-20 Zyklen deutet auf eine Aktivierungsphase hin. Diese Phase steht in engem Zusammenhang mit der Bildung der SEI, die eine entscheidende Rolle für die Batterieleistung spielt. Zwar werden dabei initial Lithiumionen verbraucht, jedoch verringert die SEI gleichzeitig parasitäre Nebenreaktionen, wodurch die Zyklenstabilität verbessert und die Nutzung des aktiven Materials in den Folgezyklen optimiert wird [393]. Trotz geringfügiger Schwankungen blieb die Kapazität über den gesamten Zyklierungszeitraum stabil. Über 100 Zyklen blieb die

Ergebnisse und Diskussion

Kapazität weitgehend stabil, jedoch ohne signifikante Verbesserung durch Strukturvariante oder AgNW-Zusatz.

Die zinkdotierten MnO₂-Elektroden (Abbildung 67B) erreichten deutlich höhere Kapazitäten, insbesondere bei Moore- und Hilbert-Strukturen mit AgNWs (2,8–3,5 mAh/g über 100 Zyklen). Auch hier zeigte sich in den ersten 10–20 Zyklen eine Aktivierungsphase, die durch Phasenumwandlungen in den zinkdotierten MnO₂-Kathoden begünstigt wurde und die elektrochemische Leistung optimierte [77]. Gleichzeitig trug die SEI-Bildung zur Langzeitstabilität bei, indem sie die effiziente Nutzung des aktiven Materials ermöglichte [393]. Nach der Stabilisierung blieb die Kapazität über die restlichen Zyklen konstant, was auf eine hohe Zyklusstabilität hinweist. Die Interdigital-Variante erreichte zwar nur < 0,25 mAh/g, blieb jedoch stabil.

Die eisendotierten Elektroden (Abbildung 67C) wiesen initial höhere Kapazitäten auf als die zinkdotierten, insbesondere in Moore- und Hilbert-Strukturen mit AgNWs (\approx 3,3 mAh/g). Die Aktivierungsphase war vergleichbar, bedingt durch SEI-Bildung und Phasenumwandlungen [77, 393]. Nach der Stabilisierung blieb die Kapazität bei den AgNW-haltigen Varianten nahezu konstant, während die Moore-Struktur ohne AgNWs ab Zyklus 20–30 einen deutlichen Kapazitätsabfall zeigte. Dieser Abbau ist vermutlich auf das Fehlen der strukturellen Stabilisierung durch AgNWs sowie die verbesserte Elektronenleitfähigkeit und Ionendiffusion durch Zinkdotierung zurückzuführen [394, 395]. Im direkten Vergleich bieten eisendotierte Strukturen kurzfristig höhere Kapazitäten, jedoch nur in Verbindung mit AgNWs auch eine vergleichbare Langzeitstabilität.

6.3.4 CV-Analyse von dotierten MnO₂/Si-Vollzellen

Die CV-Analyse wurde gemäß Kapitel 5.4.3.3 durchgeführt, um detaillierte Einblicke in die elektrochemischen Prozesse der hergestellten Vollzellen zu gewinnen. Für diese Untersuchung wurden ausschließlich die Moore-Strukturen mit AgNW-Zusatz gewählt, bestehend aus Si- und MnO₂-basierten Anoden und Kathoden. Diese fraktalen Strukturen wurden ausgewählt, da sie in den vorherigen GCD-Messungen die höchste spezifische Kapazität und Zyklusstabilität im Vergleich zu anderen Elektrodengeometrien und zu Varianten ohne AgNW-Zusatz zeigten. Ziel der CV-Analyse war es, den Einfluss der Eisen- und Zinkdotierung auf die elektrochemische Aktivität und die Verschiebung charakteristischer Peaks im Vergleich zu unmodifiziertem MnO₂-Kathodenmaterial zu untersuchen.

In unmodifizierten MnO₂-Kathoden (Abbildung 68A) traten zwei markante Oxidationspeaks bei 2,2 V und 3,2 V auf, die dem MnO₂ zugeordnet werden [396]. Ein kathodischer Peak bei 0,01 V entspricht der Reduktion von Silizium [397]. Mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit (10–50 mV/s) vergrößerten sich die CV-Kurven, was auf Ionenakkumulation an der Elektrodenoberfläche und diffusionskontrollierte Prozesse hindeutet [398, 399]. Der Peak bei 2,2 V verlor bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten an Ausprägung, vermutlich durch Überlagerung mit benachbarten Peaks [275].

Ergebnisse und Diskussion

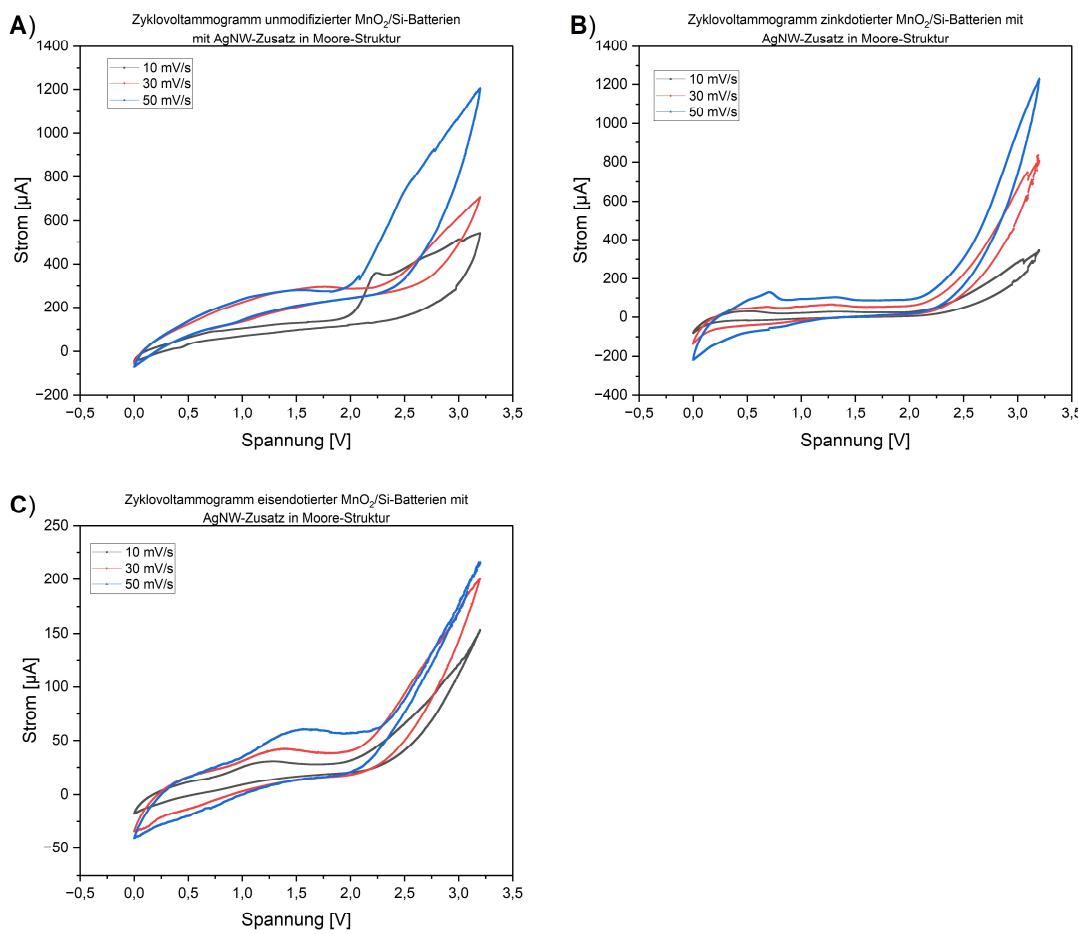


Abbildung 68: Zyklovoltammogramme unmodifizierter sowie zink- und eisendotierter MnO_2 -Kathoden mit Si-Anode bei Vorschubgeschwindigkeiten von 10, 30 und 50 mV/s

In den zinkdotierten MnO_2 -Kathoden (Abbildung 68B) verschwand der Oxidationspeak bei 2,2 V, während bei 3,2 V weiterhin ein ausgeprägter Peak der MnO_2 -Oxidation beobachtet wurde [396]. Die Abwesenheit des 2,2-V-Peaks steht vermutlich mit der Zinksubstitution in der Tunnelstruktur des MnO_2 und deren Einfluss auf den Deinterkalationsprozess der Lithiumionen in Zusammenhang [400]. Zusätzlich trat ein Peak bei 0,7 V auf, der wahrscheinlich der Zinkoxidation entspricht [401]. Der Reduktionspeak von Si bei 0,01 V blieb bestehen [397]. Die mit steigender Vorschubgeschwindigkeit zunehmenden Stromstärken der Oxidations- und Reduktionspeaks bestätigen die elektrochemische Aktivität, wobei Diffusionskontrolle eine Rolle spielt [402].

In den eisendotierten Proben (Abbildung 68C) blieb nur der Oxidationspeak bei 3,2 V erhalten, während der bei 2,2 V verschwand. Stattdessen trat ein neuer Peak bei etwa 1,1 V auf, der vermutlich der Oxidation der eingebauten Eisenionen zugeordnet werden kann [88]. Der

Ergebnisse und Diskussion

Reduktionspeak bei 0,01 V, charakteristisch für die Si-Reduktion, blieb unverändert bestehen [397]. Auch hier stiegen die Stromstärken der Peaks mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit, was elektrochemisch aktive Prozesse bestätigt [402].

7 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung gedruckter Lithium-Ionen-Mikrobatterien mit fraktalen Elektrodenstrukturen mittels laserinduzierte Vorwärtstransfer (LIFT)-Verfahren, um den hohen Anforderungen miniaturisierter Systeme zu erfüllen. Hierfür wurden spezifische Tintenformulierungen entwickelt. Silizium (Si) dient als Anodenmaterial, Mangandioxid (MnO_2) als Kathodenmaterial und Polyethylenglycol-Diacrylat (PEGDA) als Polymermatrix für das Gelpolymerolektrolyt (GPE) mit Lithiumperchlorat ($LiClO_4$), um die Herstellung planarer Lithium-Ionen-Mikrobatterien mit komplexen Elektrodenstrukturen zu ermöglichen. Alle Tinten zeigten ein scherverdünnendes Verhalten, wobei die Si- und MnO_2 -Tinten durch ihr elastisches Verhalten die Druckpräzision begünstigten. Die Zugabe von Silbernanodrähten (AgNW) verbesserte das Fließverhalten der Si- und MnO_2 -basierten Tinten signifikant und erhöhte die elektrochemische Leistung der Strukturen. Die GPE-Tinte wurde erst durch Cellulose-Acetat (CA) druckbar, wies jedoch ein viskoses Fließverhalten auf, das Präzision und Strukturqualität begrenzte.

Die Schichtdicke der gedruckten Strukturen korreliert direkt mit der eingesetzten Laserleistung, wobei eine höhere Laserleistungen zu einer größeren Schichtdicke führten. Während GPE-Tinten im Mikrometerbereich übertragen wurde, blieben die Schichtdicken der Si- und MnO_2 -basierten Tinten im Submikrometerbereich, was eine miniaturisierte Strukturfertigung begünstigt. Selbstimmolative Polymere (SIP) wurden als potenzielle Opferschichten getestet, jedoch aufgrund thermischer Instabilität und Neigung zur Perforation im Temperaturbereich des LIFT-Verfahrens ausgeschlossen. Die verschiedenen Elektrodenstrukturen (Interdigital-, Hilbert- und Moore-Strukturen) zeigten variable Flächenabdeckungen, wobei die Moore-Struktur mit 74,2 % die höchste aktive Grundflächennutzung und die Interdigital-Struktur mit 68,2 % die geringste aufwies. Daher ist die Moore-Struktur besonders geeignet für Anwendungen, die eine hohe Energiedichte bei geringer Baugröße erfordern.

Die EDX-Analyse bestätigte eine homogene Materialverteilung in den gedruckten Schichten, wobei die Vollzelle aus Stromabnehmer ($< 1,5 \mu m$), Anode, Kathode (jeweils $< 1 \mu m$) und GPE (ca. $8,5 \mu m$) insgesamt eine maximale Dicke von etwa $11 \mu m$ erreicht.

Der GPE zeigte eine elektrochemische Stabilität von 0–7 V und eine Leitfähigkeit von $7,5 \times 10^{-4} S/cm$, welches die Grundlage für einen effizienten Ionentransport schafft. Die hohe

Zusammenfassung und Ausblick

Viskosität von ca. 2500 mPa·s und niedrige Diffusionskoeffizienten von 10^{-15} cm²/s bis 10^{-12} cm²/s erwiesen sich jedoch als limitierend für den effektiven Ionentransport. Trotz dieser Einschränkungen erreichten die Zellen mit einer MnO₂-basierten Kathode und einer Si-basierten Anode in der Moore-Struktur die höchsten spezifischen Kapazitäten von 7,5 mAh/g bei einer 2C-Rate.

Studien über 100 Lade- und Entladezyklen zeigten bei diesen Vollzellen signifikante Leistungsunterschiede zwischen modifizierten und unmodifizierten MnO₂-Kathoden. EIS-Messungen bestätigten, dass der ohmsche Widerstand der unmodifizierten Vollzellen ohne AgNW-Zusatz bei 275Ω lag. Die Zugabe von AgNW und die Modifikation des Kathodenmaterials durch Zink- und Eisendotierung senkte den Widerstand auf 50Ω und verbesserte den Ionentransport signifikant. Die dotierten Kathoden führten zu spezifischen Kapazitäten von ca. 3,5 mAh/g bei einer 0,3C-Rate, während unmodifizierte Kathoden maximal 1,2 mAh/g erreichten. Zudem zeigten die Vollzellen mit dotierten Kathoden in der Moore-Struktur über 100 Zyklen hinweg ein konstant hohes Leistungsniveau, das die Interdigital- und Hilbert-Strukturen übertraf.

Zur elektrochemischen Analyse wurden EIS- und CV-Messungen eingesetzt. Die EIS-Ergebnisse wiesen auf diffusionskontrollierte Prozesse hin. Die CV-Messungen zeigten eine Zunahme der Stromstärke mit steigender Vorschubgeschwindigkeit, was auf aktive elektrochemische Prozesse hindeutet und Anzeichen für eine mögliche Diffusionskontrolle liefert. Diese Erkenntnisse unterstreichen das Potenzial des LIFT-Verfahrens in Kombination mit fraktalen Elektrodenstrukturen, um die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer von Mikrobatterien für miniaturisierte Anwendungen nachhaltig zu steigern.

Zukünftige Forschungsarbeiten sollten sich auf die Optimierung der Tintenkomposition und Elektrodenstrukturen konzentrieren, um Leistung und Stabilität weiter zu steigern. Die Viskosität des GPE erwies sich dabei als wesentlicher limitierender Faktor. Eine gezielte Reduzierung der Viskosität könnte die Ionenleitfähigkeit und den Diffusionskoeffizienten verbessern und somit die elektrochemische Performance der Mikrobatterien erhöhen. Alternative Polymermatrizen könnten hierbei helfen, die Viskosität gezielt anzupassen. Poly(vinylidene fluorid) (PVDF) bietet hierbei durch seine elektrochemische Stabilität und mechanische Festigkeit Vorteile, während Poly(vinylpyrrolidon) (PVP) stabile Gele mit Lithiumsalzen bildet, die den Lithiumionentransport fördern [403, 404]. Poly(ethylenoxid)

Zusammenfassung und Ausblick

(PEO) ist ein vielversprechender Polymermatrix für GPEs, da es bei erhöhten Temperaturen hohe Ionenleitfähigkeit und eine effektive Solvatisierung von Lithiumsalzen bietet [405]. Rheologische Modifikationen mit Additiven oder die gezielte Auswahl alternativer Polymermatrizen könnten zudem die Herstellung von Submikrometerschichten ermöglichen.

Zusätzlich wären Vergleichsstudien mit flüssigen Elektrolyten (LiClO_4 in Propylencarbonat) wertvoll, um die Leistungsfähigkeit der neuartigen Elektrodengeometrien isoliert zu charakterisieren und deren spezifischen Beitrag zur Gesamtleistung der Batterie präzise zu quantifizieren. Eine vielversprechende Möglichkeit zur Effizienzsteigerung könnte in der Übertragung architektonischer, fraktaler Elektrodenstrukturen in die dritte Dimension liegen, da diese bisher nur zweidimensional hergestellt wurden. 3D-Elektrodengeometrien vergrößern zusätzlich zur fraktalen Struktur die elektrochemisch aktive Oberfläche und verkürzen die Transportwege für Lithiumionen. Dies ermöglicht einen schnelleren Ionentransport und führt zu höheren Leistungsdichten sowie schnellen Ladefähigkeiten [406, 407]. Um die Herstellung dieser komplexen fraktalen Elektrodenstrukturen im LIFT-Verfahren zu unterstützen, ist zudem die Entwicklung thermostabiler Opferschichten von Bedeutung. Solche Schichten könnten präzise Mikrostrukturen auch bei hohen Temperaturen stabilisieren und den Materialtransfer zuverlässig steuern, was die Qualität der erzeugten Elektrodenstrukturen fördern würde [408, 409].

Danksagung

8 Danksagung

Zuallererst möchte ich mich herzlich bei Herrn Prof. Dr. Frank Breitling bedanken, der mir die Möglichkeit und das Vertrauen gegeben hat, meine Promotion in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen. Seine wertvollen Ratschläge haben mich persönlich bereichert und meinen Blick auf viele Dinge erweitert, wofür ich ihm sehr dankbar bin.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich herzlich für die freundschaftliche und unterstützende Arbeitsatmosphäre. Die zahlreichen fachlichen Diskussionen, die wir in den Büros und Laboren geführt haben, haben meine Arbeit bereichert und mir stets Freude bereitet.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Dario Mager, der mich mit wertvollen Ratschlägen und tatkräftiger Unterstützung, insbesondere beim Erwerb einiger Maschinen, begleitet hat. Ohne seine Hilfe wäre die Verwirklichung einiger Vorhaben nicht möglich gewesen. Ein ebenso herzlicher Dank geht an Richard Thelen für seine geduldige Hilfe bei den VSI- und Konfokalmikroskopie-Messungen sowie an Herrn Dr. Uwe Köhler für seine Unterstützung bei den Reinraumarbeiten.

Abschließend möchte ich meiner Frau Christin meinen tiefsten Dank aussprechen. Ihre unermüdliche Unterstützung, Motivation und Geduld haben mir während dieser Zeit unendlich viel bedeutet und wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Abkürzungsverzeichnis

9 Abkürzungsverzeichnis

Arbeitsspannung	V
Cellulose-Acetat	CA
Diffusionswiderstand	W
Dimethylsulfoxid	DMSO
Direktes Laserschreiben	DLW
Elektrochemische Impedanzspektroskopie	EIS
Elektronen	n
Energiedispersive Röntgenspektroskopie	EDX
Ethylglyoxylat	EtG
Faraday Konstante	F
Festelektrolytzwischenphase	SEI
Flächen	A
Galvanostatisches Zyklieren	GCD
Geldpolymerelektrolyte	GPES
Glyoxylsäure	GAH
Imaginärteil	Im
Internet der Dinge	IoT
Karbonschwarz Super P™	CB
Ladungsübertragungswiderstand	R _{ct}
Laserinduziertes Vorwärtstransfer	LIFT
Leitfähigkeit	K
Linear Sweep-Voltammetrie	LSV
Linear-viskoelastischer Bereich	LVE
Lithiumeisenphosphat	LFP

Abkürzungsverzeichnis

Lithiumkobaltoxid	LCO
Lithiummanganoxid	LMO
Lithiumnickelmangankobaltoxid	NMC
Lithiumperchlorat	LiClO_4
Lithium-Phenyl-2,4,6-trimethylbenzoylphosphinat	LAP
Mangandioxid	MnO_2
Masse	m
Molekulargewicht	M
Nitroveratrylcarbonat-Schutzgruppe	NVOC-SIP
N-Methylpyrrolidon	NMP
ohmsche Widerstand	Ω
Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)-poly(styrolsulfonat)	PEDOT:PSS
Polyethylenglycol-Diacrylat	PEGDA
Polyethylglyoxylat	PEtG
Polyvinylidenfluorid	PVDF
Propylencarbonat	PC
Rasterelektronenmikroskopie	REM
Reaktanzverhalten	L
Realteil	Re
Reduziertes Graphenoxid	rGO
RückstreuElektronen	RE
Scherrate	$\dot{\gamma}$
Schubspannung	τ

Abkürzungsverzeichnis

Sekundärelektronen	SE
Selbstimmulative Polymere	SIP
Silbernanodraht	AgNW
Silizium	Si
Speichermodul	G'
Spezifische Kapazität	C _s
Succinonitril	SN
Verlustmodul	G''
Vertikale Scanning-Interferometrie	VSI
Viskosität	η
Volumen	V _{Vol}
Wechselstromimpedanz	Z
Widerstand der Festelektrolyt-Interphase	R _{SEI}
Zyklovoltammetrie	CV

10 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung des LIFT-Materialtransfers. A) Wechselwirkung des Laserstrahls mit der Polyimidschicht und B) Blasenbildung und Materialtransfer	4
Abbildung 2: Schematische Übersicht der Lade- und Entladevorgänge in Lithium-Ionen-Batterien unter Verwendung von Si und MnO ₂ als Elektrodenmaterial	8
Abbildung 3: Kristallstrukturen der MnO ₂ -Polymorphe: A) α-MnO ₂ , B) β-MnO ₂ und C) γ-MnO ₂ . Rote Sauerstoff- und lila Manganatome bilden die MnO ₆ -Oktaederlücken	12
Abbildung 4: Kristallstrukturveränderung von α-MnO ₂ während Interkalation und Deinterkalation	13
Abbildung 5: Kristallstrukturwandel von Si während Lithiierung und Delithiierung	16
Abbildung 6: Strukturformel von PEGDA	18
Abbildung 7: Vereinfachte Darstellung der PEGDA-Netzwerkbildung	18
Abbildung 8: Schematische Darstellung des Ionentransports im PEGDA-Netzwerk	19
Abbildung 9: Schematischer Aufbau einer Interdigital-Struktur	21
Abbildung 10: Schematischer Verlauf der Hilbert-Elektrodenstrukturentwicklung	23
Abbildung 11: Schematischer Verlauf der Moore-Elektrodenstrukturentwicklung	24
Abbildung 12: Viskositätskurven von Tinten: A) newtonsch, B) strukturviskos und C) dilatant	27
Abbildung 13: Speicher- und Verlustmodul von Tinten: A) flüssigkeitsähnlicher Charakter und B) gelähnlicher Charakter von Tinten	29
Abbildung 14: Zusammensetzung funktionaler Tinten und deren Komponentenfunktionen ..	30
Abbildung 15: Depolymerisation von NVOC-SIP	32
Abbildung 16: Übersicht der Zielsetzung und Forschungsansätze der Arbeit	33
Abbildung 17: Schematischer Herstellungsprozess des dotierten MnO ₂	35
Abbildung 18: Prozessablauf der Si- und MnO ₂ -Tintenherstellung	36
Abbildung 19: Schematischer Ablauf der GPE-Tintenherstellung	39
Abbildung 20: Schematische Darstellung des Rakelprozess. A) Donor mit Si-Tinte und B) Donor mit MnO ₂ - oder GPE-Tinte	41
Abbildung 21: Schematische Darstellung eines Lasermusters für eine 2×2-Matze	41
Abbildung 22: Schematische Darstellung der Laserstrukturierung und Druckversuche von SIP-Akzeptoren	43
Abbildung 23: Schematische Herstellungsschritte der Lithium-Ionen-Mikrobatterien mit fraktalen Elektrodenstrukturen	44
Abbildung 24: Schematische Darstellung eines Parallel-Platten-Rheometers zur Viskositätsbestimmung von Tinten	45
Abbildung 25: Schematische Darstellung der Deformationsantwort von A) idealelastischen und B) idealviskosen Tinten	47
Abbildung 26: Schematische Darstellung eines Parallel-Platten-Rheometers für den Amplitudentest von Tinten	48
Abbildung 27: Schematischer Aufbau der VSI sowie der Lichtverlauf	49
Abbildung 28: Schematischer Aufbau eines REMs mit Detektorsystemen	50

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 29:Schematische Darstellung der Entstehung charakteristischer Röntgenstrahlung	51
Abbildung 30: Schematische Darstellung des elektrochemischen Stabilitätsfensters eines Elektrolyten	52
Abbildung 31: Schematische Darstellung der Lade- und Entladekurve einer GCD-Messung ..	53
Abbildung 32: Schematische Darstellung des Verlaufs einer CV-Messung für verschiedene charakteristische elektrochemische Reaktionstypen: reversibel, quasi-reversibel und irreversibel.....	54
Abbildung 33: Schematische Darstellung des Phasenversatzes des Stromes	56
Abbildung 34: Schematische Nyquist-Darstellung der Widerstände in Lithium-Ionen-Batterien	57
Abbildung 35: Schematische Darstellung von Si- und MnO ₂ -basierten Tinten mit und ohne AgNW-Zusatz: A) MnO ₂ -basierte Tinten und B) Si-basierte Tinten.....	58
Abbildung 36: Dynamische Viskositätskurven von Si- und MnO ₂ -Tinten bei steigendem Partikelgehalt im Vergleich zur Referenzsilbertinte	59
Abbildung 37: Druckverhalten verschiedener Si-Tinten (grau) und MnO ₂ -Tinten (schwarz) bei Konzentrationen von A) 10,17 wt%, B) 12,60 wt% und C) 14,83 wt%.....	60
Abbildung 38: Dynamische Viskositätskurven von Si- und MnO ₂ -Tinten mit und ohne AgNW-Zusatz.....	61
Abbildung 39: Schematische Darstellung der PEGDA-basierte GPE-Tinte mit LiClO ₄ , Cellulose-Acetat und Succinonitril	63
Abbildung 40: Viskositätskurven von GPE mit unterschiedlichen Konzentrationen von LiClO ₄ und Cellulose-Acetat in Abhängigkeit von der Scherrate.....	63
Abbildung 41: Viskositätskurven von GPE mit 1,5 M LiClO ₄ , 10 wt% Cellulose-Acetat und unterschiedlichen Mengen an Succinonitril.....	65
Abbildung 42: Amplitudentest von Si-Tinten mit steigendem Si-Gehalt von 10-15 % im Vergleich zur Silbertinte	67
Abbildung 43: Amplitudentest von MnO ₂ -Tinten mit steigendem MnO ₂ -Gehalt von 10-15 % im Vergleich zur Silbertinte	68
Abbildung 44: Amplitudentest von Si- und MnO ₂ -Tinten mit und ohne AgNW im Vergleich zur Silbertinte	70
Abbildung 45: Amplitudentest von Zink- oder eisendotierte MnO ₂ -Tinten mit und ohne AgNW im Vergleich zur Silbertinte	71
Abbildung 46: Amplitudentest von PEGDA-basierte GPE-Tinten mit unterschiedlichem Gehalt von LiClO ₄	72
Abbildung 47: Amplitudentest von PEGDA-basierte GPE-Tinten mit unterschiedlichem Gehalt von LiClO ₄ und Cellulose-Acetat.....	73
Abbildung 48: Amplitudentest von PEGDA-basierte GPE-Tinten mit unterschiedlichem Gehalt von LiClO ₄ , Cellulose-Acetat und Succinonitril	74
Abbildung 49: Laserstrukturierung von SIP mit 7 ms, 140 mW und 8 µm Pitch zur Herstellung von Säulenstrukturen	76

 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 50: Bildung von Löchern in der SIP-Schicht beim LIFT-Druckverfahren.....	76
Abbildung 51: Beispielhafte Druckergebnisse von A) Cl60-Silbertinte, B) Si-Tinte, C) MnO ₂ -Tinte, D) Zn-dotierter MnO ₂ -Tinte, E) Fe-dotierter MnO ₂ -Tinte und F) PEGDA-basierte GPE-Tinte mit LiClO ₄ und Cellulose-Acetat	77
Abbildung 52: Mit 10 ms und 100-300 mW gedruckte Si- und MnO ₂ -Tinten unterschiedlicher Konzentrationen mit und ohne AgNW im Vergleich zu Silbertinte. A) Spothöhen und B) Spottdurchmesser.....	78
Abbildung 53: Mit 10 ms und 100-300 mW gedruckte zink- und eisendotierten MnO ₂ -Tinten mit und ohne AgNW im Vergleich zu Silbertinte. A) Spothöhen und B) Spottdurchmesser.....	79
Abbildung 54: A) Spothöhen und B) Spottdurchmesser von PEGDA-basierten GPE-Tinten (10 ms und 100–300 mW variierende LiClO ₄ - und Succinonitril-Konzentrationen, 10 wt% Cellulose-Acetat) im Vergleich zu Silbertinte	80
Abbildung 55: Schichtdicke verschiedener Tinten bei 10 ms Laserdauer und 160 mW Leistung gedruckt mit variierender Pitch-Größe. Beispielhaft dargestellt an der Silbertinte bei Pitch-Größen von 100 µm (A), 120 µm (B), 140 µm (C), 160 µm (D), 180 µm (E), 200 µm (F), 300 µm (G) und 400 µm (H).....	82
Abbildung 56: REM-Aufnahmen der Ausgangspulver in Si- und MnO ₂ -Tinten.....	83
Abbildung 57: Mikrostruktur der gedruckten Linienstruktur, A) MnO ₂ -Tinte und B) Si-Tinte .	84
Abbildung 58: Mikroskopaufnahme der gedruckten Elektrodenstrukturen aus Silbertinte. A) Interdigital-Struktur, B) Hilbert-Struktur, C) Moore-Struktur	85
Abbildung 59: Mikroskopaufnahme der Elektrodenstrukturen mit transferierter Si-Tinte (grau) und MnO ₂ -Tinte (schwarz) sowie einer exemplarischen EDX-Analyse der eisendotierten MnO ₂ -Tinte.....	86
Abbildung 60: Mikroskopaufnahme der vollständig gedruckten fraktalen Batteriestruktur mit Silberstromabnehmern, MnO ₂ -basierter Kathode, Si-basierter Anode und PEGDA-basierter GPE mit LiClO ₄ : A) Interdigital-Struktur, B) Hilbert-Struktur, C) Moore-Struktur	87
Abbildung 61: LSV von druckbaren PEGDA-basierten GPE-Tinten bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s.....	88
Abbildung 62: EIS-Messung von druckbaren PEGDA-basierten GPE mit variierenden LiClO ₄ -Konzentrationen und konstantem Cellulose-Acetat-Gehalt.....	89
Abbildung 63: EIS-Messung der Succinonitril-modifizierten 15-PG-1.5M-CA-Proben mit 3 wt% und 6 wt% Succinonitril.....	90
Abbildung 64: A) GCD-Ergebnisse und B) Nyquist-Diagramm der verschiedenen Batteriestrukturen auf Si-Basis (01-Si-CB) GPE (20-PG-1.5M-CA-6SN) MnO ₂ -Basis (05-Mn-rGO) und Si-Basis (04-Si-CB-Ag) GPE (20-PG-1.5M-CA-6SN) MnO ₂ -Basis (08-Mn-rGO-Ag) ...	91
Abbildung 65: A) GCD-Ergebnisse und B) Nyquist-Diagramm der verschiedenen Batteriestrukturen auf Si-Basis (01-Si-CB) GPE (20-PG-1.5M-CA-6SN) MnO ₂ -Basis (09-Zn-Mn-rGO) und Si-Basis (04-Si-CB-Ag) GPE (20-PG-1.5M-CA-6SN) MnO ₂ -Basis (10-Zn-Mn-rGO-Ag)	93
Abbildung 66: A) GCD-Ergebnisse und B) Nyquist-Diagramm der verschiedenen Batteriestrukturen auf Si-Basis (01-Si-CB) GPE (20-PG-1.5M-CA-6SN) MnO ₂ -Basis (11-Fe-Mn-	

Abbildungsverzeichnis

rGO) und Si-Basis (04-Si-CB-Ag) GPE (20-PG-1.5M-CA-6SN) MnO ₂ -Basis (12-Fe-Mn-rGO-Ag)	95
Abbildung 67: Langzeitperformance der spezifischen Kapazität von Vollzellen auf Basis von MnO ₂ -Kathoden und Si-basierten Anoden mit verschiedenen Elektrodenstrukturen: A) unmodifizierte MnO ₂ -Elektroden, B) zinkdotierte MnO ₂ -Elektroden und C) eisendotierte MnO ₂ -Elektroden, jeweils mit und ohne AgNW, über 100 Lade- und Entladezyklen bei 0,3C	96	
Abbildung 68: Zyklovoltammogramme unmodifizierter sowie zink- und eisendotierter MnO ₂ -Kathoden mit Si-Anode bei Vorschubgeschwindigkeiten von 10, 30 und 50 mV/s	99	

Tabellenverzeichnis

11 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammensetzung der Si-Tinten	37
Tabelle 2: Zusammensetzung der MnO ₂ -Tinten.....	38
Tabelle 3: Zusammensetzung der PEGDA-basierten GPE mit LiClO ₄	39
Tabelle 4: Tintenkonzentrationen und Viskositäten der Si- und MnO ₂ -Tinten.....	60
Tabelle 5: 10,17 wt% Si- und MnO ₂ -Tinten mit und ohne AgNW-Zusatz und Viskositätswerte bei 20 s ⁻¹ und 500 s ⁻¹	62
Tabelle 6: Rheologische Eigenschaften der GPE-Tinten mit unterschiedlichen Konzentrationen von LiClO ₄ , Cellulose-Acetat und Succinonitril.....	66
Tabelle 7: Rheologische Eigenschaften der Si- und MnO ₂ -Tinten mit unterschiedlichen Konzentrationen	69
Tabelle 8: Rheologische Eigenschaften der Tinten mit und ohne AgNW.....	72
Tabelle 9: Rheologische Eigenschaften der GPE-Tinten	75
Tabelle 10: Vergleich der Grundfläche und aktiven Elektrodenfläche verschiedener Elektrodendesigns	86

12 Literaturverzeichnis

- [1] Ma, J., Zheng, S., Fu, Y., Wang, X., Qin, J., and Wu, Z.-S. 2024. The status and challenging perspectives of 3D-printed micro-batteries. *Chemical science* 15, 15, 5451–5481.
- [2] Rubino, R. S., Gan, H., and Takeuchi, E. S., Eds. 2002. *Implantable medical applications of lithium-ion technology*. Seventeenth Annual Battery Conference on Applications and Advances. Proceedings of Conference (Cat. No.02TH8576).
- [3] Serra, P. and Piqué, A. 2019. Laser-Induced Forward Transfer. Fundamentals and Applications. *Adv Materials Technologies* 4, 1, 3338.
- [4] Demir, A. G., Crimella, D., and Piovera, C., Eds. 2024. *Laser induced forward transfer with high resolution for microelectronics applications* 12872.
- [5] Hota, M. K., Jiang, Q., Mashraei, Y., Salama, K. N., and Alshareef, H. N. 2017. Fractal Electrochemical Microsupercapacitors. *Advanced Electronic Materials* 3, 10, 1700185.
- [6] Ding, P., Liu, H., Zhu, Z., Fu, Y., Li, H., Cao, H., Meng, F., Xu, W., He, Q., and Cheng, J. 2023. Directional Activated Exciton Highway via Fractal Electric Field Modulation for Ultrasensitive Carbon Nanotube-Based Sensors. *ACS sensors* 8, 6, 2375–2382.
- [7] Mézel, C., Souquet, A., Hallo, L., and Guillemot, F. 2010. Bioprinting by laser-induced forward transfer for tissue engineering applications. Jet formation modeling. *Biofabrication* 2, 1, 14103.
- [8] Röder, T. C. and Köhler, J. R. 2012. Physical model for the laser induced forward transfer process. *Applied Physics Letters* 100, 7, 1538.
- [9] Wartena, R., Curtright, A. E., Arnold, C. B., Piqué, A., and Swider-Lyons, K. E. 2004. Li-ion microbatteries generated by a laser direct-write method. *Journal of Power Sources* 126, 1-2, 193–202.
- [10] Palla-Papavlu, A., Dinescu, M., Wokaun, A., and Lippert, T. 2014. Laser-induced forward transfer of single-walled carbon nanotubes. *Appl. Phys. A* 117, 1, 371–376.
- [11] Inui, T., Mandamparambil, R., Araki, T., Abbel, R., Koga, H., Nogi, M., and Suganuma, K. 2015. Laser-induced forward transfer of high-viscosity silver precursor ink for non-contact printed electronics. *RSC Adv.* 5, 95, 77942–77947.
- [12] Fernández-Pradas, J. M., Sopeña, P., González-Torres, S., Arrese, J., Cirera, A., and Serra, P. 2018. Laser-induced forward transfer for printed electronics applications. *Appl. Phys. A* 124, 2, 138,084.
- [13] Gorodesky, N., Sedghani-Cohen, S., Fogel, O., Silber, A., Tkachev, M., Kotler, Z., and Zalevsky, Z. 2021. Improving Compactness of 3D Metallic Microstructures Printed by Laser-Induced Forward Transfer. *Crystals* 11, 3, 291.
- [14] Atre, A. C. and Arnold, C. B., Eds. 2011. *LiCoO₂ texturing by laser induced forward transfer for printed microbatteries* 7921.
- [15] Kim, H., Auyeung, R. C.Y., and Piqué, A. 2007. Laser-printed thick-film electrodes for solid-state rechargeable Li-ion microbatteries. *Journal of Power Sources* 165, 1, 413–419.
- [16] Rist, U., Falkowski, V., and Pfleging, W. 2023. Electrochemical Properties of Laser-Printed Multilayer Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)* 13, 17.

Literaturverzeichnis

- [17] Zhang, Y., Tian, C., Yu, Y., He, X., Bian, Y., Li, S., and Yu, G. 2022. Morphological Characteristics and Printing Mechanisms of Grid Lines by Laser-Induced Forward Transfer. *Metals* 12, 12, 2090.
- [18] Turkoz, E., Fardel, R., Arnold, C., Piqu, A., and Serra, P. Advances in Blister-Actuated Laser-Induced Forward Transfer (BA-LIFT). In *Piqué, Serra (Hg.) 2018 – Laser Printing of Functional Materials*, 91–121. DOI=10.1002/9783527805105.ch5.
- [19] Koch, L., Brandt, O., Deiwick, A., and Chichkov, B. 2017. Laser-assisted bioprinting at different wavelengths and pulse durations with a metal dynamic release layer. A parametric study. *International journal of bioprinting* 3, 1, 1.
- [20] Chatzipetrou, M., Massaouti, M., Tsekenis, G., Trilling, A. K., van Andel, E., Scheres, L., Smulders, M. M. J., Zuilhof, H., and Zergioti, I. 2017. Direct Creation of Biopatterns via a Combination of Laser-Based Techniques and Click Chemistry. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 33, 4, 848–853.
- [21] Munoz-Martin, D., Brasz, C. F., Chen, Y., Morales, M., Arnold, C. B., and Molpeceres, C. 2016. Laser-induced forward transfer of high-viscosity silver pastes. *Applied Surface Science* 366, 389–396.
- [22] Munoz-Martin, D., Chen, Y., Morales, M., and Molpeceres, C. 2020. Overlapping Limitations for ps-Pulsed LIFT Printing of High Viscosity Metallic Pastes. *Metals* 10, 2, 168.
- [23] Brown, M. S., Brasz, C. F., Ventikos, Y., and Arnold, C. B. 2012. Impulsively actuated jets from thin liquid films for high-resolution printing applications. *J. Fluid Mech.* 709, 341–370.
- [24] Araki, T., den Toonder, J. M. J., Suganuma, K., Uemura, T., Noda, Y., Yoshimoto, S., Izumi, S., and Sekitani, T. 2019. Non-contact Laser Printing of Ag Nanowire-based Electrode with Photodegradable Polymers. *J. Photopol. Sci. Technol.* 32, 3, 429–434.
- [25] Kim, H., Sutto, T. E., and Piqué, A. 2014. Laser materials processing for micropower source applications. A review. *J. Photon. Energy* 4, 1, 40992.
- [26] Luo, X., Yuan, Y., Wang, C., Zhao, T., and Chen, L., Eds. 2022. *Laser processing lithium-ion battery anode* 12501.
- [27] Piqué, A., Kim, H., Auyeung, R. C.Y., Beniam, I., and Breckenfeld, E. 2016. Laser-induced forward transfer (LIFT) of congruent voxels. *Applied Surface Science* 374, 2, 42–48.
- [28] Pique, A., Arnold, C. B., Wartena, R. C., Weir, D. W., Pratap, B., Swider-Lyons, K. E., Kant, R. A., and Chrisey, D. B. Laser-induced forward transfer direct-write of miniature sensor and microbattery systems, 182. DOI=10.1117/12.486567.
- [29] Nastulyavichus, A., Kudryashov, S., Shelygina, S., Smirnov, N., Pakholchuk, P., Saraeva, I., Zayarny, D., Ulturgasheva, E., Khmelenin, D., Emelyanova, O., Pryakhina, V., Pokryshkin, N., Kuzmin, E., Gorevoy, A., Minh, P. H., and van Duong, P. 2024. One-Step Non-Contact Additive LIFT Printing of Silver Interconnectors for Flexible Printed Circuits. *Photonics* 11, 2, 119.
- [30] Smyrek, P., Kim, H., Zheng, Y., Seifert, H. J., Piqué, A., and Pfleging, W. 2016. Laser printing and femtosecond laser structuring of electrode materials for the manufacturing of 3D

 Literaturverzeichnis

- lithium-ion micro-batteries. In . SPIE Proceedings. SPIE, 973806. DOI=10.1117/12.2211546.
- [31] Pröll, J., Kim, H., Piqué, A., Seifert, H. J., and Pfleger, W. 2014. Laser-printing and femtosecond-laser structuring of LiMn₂O₄ composite cathodes for Li-ion microbatteries. *Journal of Power Sources* 255, 1, 116–124.
- [32] Huo, S., Sheng, L., Su, B., Xue, W., Wang, L., Xu, H., and He, X. 2024. 3D Printing Manufacturing of Lithium Batteries. Prospects and Challenges toward Practical Applications. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* 36, 8, e2310396.
- [33] Gao, X., Liu, K., Su, C., Zhang, W., Dai, Y., Parkin, I. P., Carmalt, C. J., and He, G. 2024. From bibliometric analysis. 3D printing design strategies and battery applications with a focus on zinc-ion batteries. *SmartMat* 5, 1, 245.
- [34] Zhang, F., Wu, K., Xu, X., Wu, W., Hu, X., Yu, K., and Liang, C. 2021. 3D Printing of Graphite Electrode for Lithium-Ion Battery with High Areal Capacity. *Energy Tech* 9, 11.
- [35] Reyes, C., Somogyi, R., Niu, S., Cruz, M. A., Yang, F., Catenacci, M. J., Rhodes, C. P., and Wiley, B. J. 2018. Three-Dimensional Printing of a Complete Lithium Ion Battery with Fused Filament Fabrication. *ACS Appl. Energy Mater.* 8, 6354.
- [36] Zhang, W., Liu, H., Zhang, X., Li, X., Zhang, G., and Cao, P. 2021. 3D Printed Micro-Electrochemical Energy Storage Devices. From Design to Integration. *Adv Funct Materials* 31, 40, 4.
- [37] Armand, M. B. 1980. Intercalation Electrode in Materials for Advanced Batteries. *NATO CONFERENCE SERIES, Series VI: Material Science* 145.
- [38] Arote, S. A. Fundamentals and perspectives of lithium-ion batteries. In *Lithium-ion and Lithium Sulfur Batteries* 2022, 1-1-1-26. DOI=10.1088/978-0-7503-4881-2ch1.
- [39] Woehrle, T. 2018. Lithium-Ion Cell, 101–111.
- [40] Wang, D., Liu, L.-M., Zhao, S.-J., Li, B.-H., Liu, H., and Lang, X.-F. 2013. β -MnO₂ as a cathode material for lithium ion batteries from first principles calculations. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 15, 23, 9075–9083.
- [41] Ge, M., Cao, C., Biesold, G. M., Sewell, C. D., Hao, S.-M., Huang, J., Zhang, W., Lai, Y., and Lin, Z. 2021. Recent Advances in Silicon-Based Electrodes. From Fundamental Research toward Practical Applications. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* 33, 16, e2004577.
- [42] Arote, S. A. 2022. Fundamentals and perspectives of lithium-ion batteries. In *Lithium-ion and Lithium–Sulfur Batteries*. IOP Publishing, 1-1-1-26. DOI=10.1088/978-0-7503-4881-2ch1.
- [43] Sethi, M., Shenoy, U. S., and Bhat, D. K. 2020. A porous graphene-NiFe₂O₄ nanocomposite with high electrochemical performance and high cycling stability for energy storage applications. *Nanoscale advances* 2, 9, 4229–4241.
- [44] Besenhard, J. O. 2008. *Handbook of Battery Materials*. John Wiley & Sons.
- [45] Zhang, H., Mu, H. W., Zhang, Y., and Han, J. 2014. Calculation and Characteristics Analysis of Lithium Ion Batteries' Internal Resistance Using HPPC Test. *AMR* 926-930, 915–918.

Literaturverzeichnis

- [46] Ponnada, S., Babu Gorle, D., Chandra Bose, R. S., Sadat Kiai, M., Devi, M., Venkateswara Raju, C., Baydogan, N., Kar Nanda, K., Marken, F., and Sharma, R. K. 2022. Current Insight into 3D Printing in Solid-State Lithium-Ion Batteries. A Perspective. *Batteries & Supercaps* 5, 8, 101243.
- [47] Kim, H.-J., Krishna, T. N.V., Zeb, K., Rajangam, V., Gopi, C. V. V. M., Sambasivam, S., Raghavendra, K. V. G., and Obaidat, I. M. 2020. A Comprehensive Review of Li-Ion Battery Materials and Their Recycling Techniques. *Electronics* 9, 7, 1161.
- [48] Hossain, M. H., Chowdhury, M. A., Hossain, N., Islam, M. A., and Mobarak, M. H. 2023. Advances of lithium-ion batteries anode materials—A review. *Chemical Engineering Journal Advances* 16, 6, 100569.
- [49] Cabana, J., Monconduit, L., Larcher, D., and Palacín, M. R. 2010. Beyond intercalation-based Li-ion batteries. The state of the art and challenges of electrode materials reacting through conversion reactions. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* 22, 35, E170-92.
- [50] Moazzen, E., Kucuk, K., Aryal, S., Timofeeva, E. V., and Segre, C. U. 2020. Nanoscale MnO₂ cathodes for Li-ion batteries. Effect of thermal and mechanical processing. *Journal of Power Sources* 448, 10, 227374.
- [51] Ji, S.-G., Umurov, N., Kim, H.-Y., and Kim, S.-S. 2022. Relationship between Mechanical and Electrochemical Property in Silicon Alloy Designed by Grain Size as Anode for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 169, 6, 60520.
- [52] Wang, T., Chen, S., Wang, H., Liu, Z., and Wu, Z. 2017. In-plasma catalytic degradation of toluene over different MnO₂ polymorphs and study of reaction mechanism. *Chinese Journal of Catalysis* 38, 5, 793–803.
- [53] Julien, C. M. and Mauger, A. 2017. Nanostructured MnO₂ as Electrode Materials for Energy Storage. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)* 7, 11.
- [54] Obrovac, M. N. and Chevrier, V. L. 2014. Alloy negative electrodes for Li-ion batteries. *Chemical reviews* 114, 23, 11444–11502.
- [55] Liu, M., Wang, Y., Li, M., Li, G., Li, B., Zhang, S., Ming, H., Qiu, J., Chen, J., and Zhao, P. 2020. A new composite gel polymer electrolyte based on matrix of PEGDA with high ionic conductivity for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta* 354, 136622.
- [56] Ismail, A., Prabowo, H. A., and Alfaruqi, M. H. 2019. Potassium-Intercalated Manganese Dioxide as Lithium-Ion Battery Cathodes: a Density Functional Theory Study. A Density Functional Theory. *Sinergi* 23, 1, 55.
- [57] Kim, G.-P., Sun, H.-H., and Manthiram, A. 2016. Design of a sectionalized MnO₂-Co₃O₄ electrode via selective electrodeposition of metal ions in hydrogel for enhanced electrocatalytic activity in metal-air batteries. *Nano Energy* 30, 130–137.
- [58] Senthilkumar, S. T., Alawadhi, H., and Allagui, A. 2024. Enhancing aqueous Zn-Mn battery performance using Na⁺ ion conducting ceramic membrane. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2751, 1, 12005.
- [59] Ming, J., Guo, J., Xia, C., Wang, W., and Alshareef, H. N. 2019. Zinc-ion batteries. Materials, mechanisms, and applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 135, 58–84.

Literaturverzeichnis

- [60] Julien, C. M., Massot, M., and Poinsignon, C. 2004. Lattice vibrations of manganese oxides. Part I. Periodic structures. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy* 60, 3, 689–700.
- [61] Zhu, K., Wu, T., Sun, S., Wen, Y., and Huang, K. 2020. Electrode Materials for Practical Rechargeable Aqueous Zn-Ion Batteries. Challenges and Opportunities. *ChemElectroChem* 7, 13, 2714–2734.
- [62] Yang, R., Fan, Y., Ye, R., Tang, Y., Cao, X., Yin, Z., and Zeng, Z. 2021. MnO₂ -Based Materials for Environmental Applications. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* 33, 9, e2004862.
- [63] Guo, X., Yang, S., Wang, D., Chen, A., Wang, Y., Li, P., Liang, G., and Zhi, C. 2021. The energy storage mechanisms of MnO₂ in batteries. *Current Opinion in Electrochemistry* 30, 100769.
- [64] Islam, M. S., Hoque, S. M., Rahaman, M., Islam, M. R., Irfan, A., and Sharif, A. 2023. *Superior Cyclic Stability and Capacitive Performance of Cation and Water Molecules Pre-intercalated δ-MnO₂/h-WO₃ Nanostructure as Supercapacitor Electrode*.
- [65] Yuan, Y., Wood, S. M., He, K., Yao, W., Tompsett, D., Lu, J., Nie, A., Islam, M. S., and Shahbazian-Yassar, R. 2016. Atomistic Insights into the Oriented Attachment of Tunnel-Based Oxide Nanostructures. *ACS nano* 10, 1, 539–548.
- [66] Yuan, Y., Zhan, C., He, K., Chen, H., Yao, W., Sharifi-Asl, S., Song, B., Yang, Z., Nie, A., Luo, X., Wang, H., Wood, S. M., Amine, K., Islam, M. S., Lu, J., and Shahbazian-Yassar, R. 2016. The influence of large cations on the electrochemical properties of tunnel-structured metal oxides. *Nature communications* 7, 13374.
- [67] Gupta, P. K., Bhandari, A., Bhattacharya, J., and Pala, R. G. S. 2018. Correlating Voltage Profile to Molecular Transformations in Ramsdellite MnO₂ and Its Implication for Polymorph Engineering of Lithium Ion Battery Cathodes. *J. Phys. Chem. C* 122, 22, 11689–11700.
- [68] Yuan, Y., Nie, A., Odegard, G. M., Xu, R., Zhou, D., Santhanagopalan, S., He, K., Asayesh-Ardakani, H., Meng, D. D., Klie, R. F., Johnson, C., Lu, J., and Shahbazian-Yassar, R. 2015. Asynchronous Crystal Cell Expansion during Lithiation of K(+) -Stabilized α-MnO₂. *Nano letters* 15, 5, 2998–3007.
- [69] Izzah, D. J., Fajarooh, F., Aliyatulmuna, A., Sumari, S., and Marfu'ah, S. 2022. Synthesis of MnO₂ as Supercapacitor Electrodes Material by Green Chemistry Method Through Dehydroxylation of Tangerine Peel (*Citrus reticulata*) Essential Oil. *Al-Kimia* 10, 2.
- [70] Kempaiah, R., Chan, H., Srinivasan, S., Sankaranarayanan, S. K., Narayanan, B., and Subramanian, A. 2021. Impact of Stabilizing Cations on Lithium Intercalation in Tunneled Manganese Oxide Cathodes. *ACS Appl. Energy Mater.* 4, 11, 12099–12111.
- [71] Devaraj, S. and Munichandraiah, N. 2008. Effect of Crystallographic Structure of MnO₂ on Its Electrochemical Capacitance Properties. *J. Phys. Chem. C* 112, 11, 4406–4417.
- [72] Tompsett, D. A., Parker, S. C., Bruce, P. G., and Islam, M. S. 2013. Nanostructuring of β-MnO₂. The Important Role of Surface to Bulk Ion Migration. *Chem. Mater.* 25, 4, 536–541.

Literaturverzeichnis

- [73] Lu, B., Ning, C., Shi, D., Zhao, Y., and Zhang, J. 2020. Review on electrode-level fracture in lithium-ion batteries*. *Chinese Phys. B* 29, 2, 26201.
- [74] Huang, S., Fan, F., Li, J., Zhang, S., and Zhu, T. 2013. Stress generation during lithiation of high-capacity electrode particles in lithium ion batteries. *Acta Materialia* 61, 12, 4354–4364.
- [75] Barai, P. and Mukherjee, P. P. 2016. Mechano-Electrochemical Stochastics in High-Capacity Electrodes for Energy Storage. *J. Electrochem. Soc.* 163, 6, A1120-A1137.
- [76] Tompsett, D. A. and Islam, M. S. 2013. Electrochemistry of Hollandite α -MnO₂. Li-Ion and Na-Ion Insertion and Li₂O Incorporation. *Chem. Mater.* 25, 12, 2515–2526.
- [77] Alfaruqi, M. H., Mathew, V., Gim, J., Kim, S., Song, J., Baboo, J. P., Choi, S. H., and Kim, J. 2015. Electrochemically Induced Structural Transformation in a γ -MnO₂ Cathode of a High Capacity Zinc-Ion Battery System. *Chem. Mater.* 27, 10, 3609–3620.
- [78] Liu, T., Dai, A., Lu, J., Yuan, Y., Xiao, Y., Yu, L., Li, M., Gim, J., Ma, L., Liu, J., Zhan, C., Li, L., Zheng, J., Ren, Y., Wu, T., Shahbazian-Yassar, R., Wen, J., Pan, F., and Amine, K. 2019. Correlation between manganese dissolution and dynamic phase stability in spinel-based lithium-ion battery. *Nature communications* 10, 1, 4721.
- [79] Liu, D., Garcia, B. B., Zhang, Q., Guo, Q., Zhang, Y., Sepehri, S., and Cao, G. 2009. Mesoporous Hydrous Manganese Dioxide Nanowall Arrays with Large Lithium Ion Energy Storage Capacities. *Adv Funct Materials* 19, 7, 1015–1023.
- [80] Shellikeri, A., Watson, V. G., Adams, D. L., Kalu, E. E., Read, J. A., Jow, T. R., and Zheng, J. P. 2017. Pre-Lithiation of Carbon Anodes Using Different Lithium - Sources. *ECS Trans.* 77, 11, 293–303.
- [81] Deshpande, R., Verbrugge, M., Cheng, Y.-T., Wang, J., and Liu, P. 2012. Battery Cycle Life Prediction with Coupled Chemical Degradation and Fatigue Mechanics. *J. Electrochem. Soc.* 159, 10, A1730-A1738.
- [82] Hastuti, E., Subhan, A., Amonpattaratkit, P., Zainuri, M., and Suasmoro, S. 2021. The effects of Fe-doping on MnO₂. Phase transitions, defect structures and its influence on electrical properties. *RSC Adv.* 11, 14, 7808–7823.
- [83] Rehman, M. H. U., Ahmad, N., Abbas, M., and Ayoub, A. 2022. Enhancement of Mechanical Properties of Zn-Cu-Fe Alloy Coating on Mild Steel Substrate at Different Fe Contents.
- [84] Kim, S., Koo, B.-R., Jo, Y.-R., An, H.-R., Lee, Y.-G., Huang, C., and An, G.-H. 2021. Defect engineering via the F-doping of β -MnO₂ cathode to design hierarchical spheres of interlaced nanosheets for superior high-rate aqueous zinc ion batteries. *J. Mater. Chem. A* 9, 32, 17211–17222.
- [85] Prentice, J. C. A., Monserrat, B., and Needs, R. J. 2017. First-principles study of the dynamic Jahn-Teller distortion of the neutral vacancy in diamond. *Phys. Rev. B* 95, 1.
- [86] Yan, L., Niu, L., Shen, C., Zhang, Z., Lin, J., Shen, F., Gong, Y., Li, C., Liu, X., and Xu, S. 2019. Modulating the electronic structure and pseudocapacitance of δ -MnO₂ through transitional metal M (M = Fe, Co and Ni) doping. *Electrochimica Acta* 306, 529–540.

Literaturverzeichnis

- [87] Wu, J., Raza, W., Wang, P., Hussain, A., Ding, Y., Yu, J., Wu, Y., and Zhao, J. 2022. Zn-doped MnO₂ ultrathin nanosheets with rich defects for high performance aqueous supercapacitors. *Electrochimica Acta* 418, 140339.
- [88] Ye, Z., Li, T., Ma, G., Dong, Y., and Zhou, X. 2017. Metal-Ion (Fe, V, Co, and Ni)-Doped MnO₂ Ultrathin Nanosheets Supported on Carbon Fiber Paper for the Oxygen Evolution Reaction. *Adv Funct Materials* 27, 44, 57991.
- [89] Suman, Chahal, S., Kumar, A., and Kumar, P. 2020. Zn Doped α -Fe₂O₃. An Efficient Material for UV Driven Photocatalysis and Electrical Conductivity. *Crystals* 10, 4, 273.
- [90] Kawaoka, H., Hibino, M., Zhou, H., and Honma, I. 2005. Enhancement of Specific Capacity of Manganese Oxide/Carbon Composite Synthesized by Sonochemical Method. *Electrochemical and Solid-State Letters* 8, 5, A253-A255.
- [91] Ross, N., Willenberg, S., Juqu, T., Carleschi, E., Doyle, B. P., and Han, W. 2024. Boosting LiMn₂O₄ Diffusion Coefficients and Stability via Fe/Mg Doping and MWCNT Synergistically Modulating Microstructure. *Journal of Nanotechnology* 2024, 1–14.
- [92] Stenina, I., Minakova, P., Kulova, T., and Yaroslavtsev, A. 2022. Electrochemical Properties of LiFePO₄ Cathodes. The Effect of Carbon Additives. *Batteries* 8, 9, 111.
- [93] Kondratiev, V. and Holze, R. 2022. Intrinsically Conducting Polymer Binders for Battery Electrodes. *Encyclopedia* 2, 4, 1753–1762.
- [94] Das, P. R., Komsyksa, L., Osters, O., and Wittstock, G. 2015. PEDOT. PSS as a Functional Binder for Cathodes in Lithium Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 162, 4, A674-A678.
- [95] Holleman, A. F., Wiberg, N., and Wiberg, E. 2007. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter.
- [96] Asenbauer, J., Eisenmann, T., Kuenzel, M., Kazzazi, A., Chen, Z., and Bresser, D. 2020. The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites. *Sustainable Energy Fuels* 4, 11, 5387–5416.
- [97] Chan, K. S., Liang, W.-W., and Chan, C. K. 2019. First-Principles Studies of the Lithiation and Delithiation Paths in Si Anodes in Li-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C* 123, 37, 22775–22786.
- [98] Lee, S. W., McDowell, M. T., Choi, J. W., and Cui, Y. 2011. Anomalous shape changes of silicon nanopillars by electrochemical lithiation. *Nano letters* 11, 7, 3034–3039.
- [99] Ryu, J., Hong, D., Lee, H.-W., and Park, S. 2017. Practical considerations of Si-based anodes for lithium-ion battery applications. *Nano Res.* 10, 12, 3970–4002.
- [100] Tareq, F. K. and Rudra, S. 2024. Enhancing the performance of silicon-based anode materials for alkali metal (Li, Na, K) ion battery. A review on advanced strategies. *Materials Today Communications* 39, No. 8, 108653.
- [101] Cao, C., Steinrück, H.-G., Shyam, B., and Toney, M. F. 2017. The Atomic Scale Electrochemical Lithiation and Delithiation Process of Silicon. *Adv Materials Inter* 4, 22, 479.
- [102] Feng, K., Li, M., Liu, W., Kashkooli, A. G., Xiao, X., Cai, M., and Chen, Z. 2018. Silicon-Based Anodes for Lithium-Ion Batteries. From Fundamentals to Practical Applications. *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* 14, 8.

Literaturverzeichnis

- [103] Zhang, C., Wang, F., Han, J., Bai, S., Tan, J., Liu, J., and Li, F. 2021. Challenges and Recent Progress on Silicon-Based Anode Materials for Next-Generation Lithium-Ion Batteries. *Small Structures* 2, 6, 2624.
- [104] Wu, L., Yang, J., Zhou, X., Zhang, M., Ren, Y., and Nie, Y. 2016. Silicon nanoparticles embedded in a porous carbon matrix as a high-performance anode for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* 4, 29, 11381–11387.
- [105] Liu, N., Wu, H., McDowell, M. T., Yao, Y., Wang, C., and Cui, Y. 2012. A yolk-shell design for stabilized and scalable li-ion battery alloy anodes. *Nano letters* 12, 6, 3315–3321.
- [106] Zhao, X. and Lehto, V.-P. 2021. Challenges and prospects of nanosized silicon anodes in lithium-ion batteries. *Nanotechnology* 32, 4, 42002.
- [107] Wang, Y., Wu, S., Zhang, R., Du, K., Yin, Q., Jiang, B., Yin, Q., and Zhang, K. 2021. Effects of carbon nanomaterials hybridization of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene). Poly(styrene sulfonate) on thermoelectric performance. *Nanotechnology* 32, 44.
- [108] Ju, D., Kim, D., Yook, H., Han, J. W., and Cho, K. 2019. Controlling Electrostatic Interaction in PEDOT. PSS to Overcome Thermoelectric Tradeoff Relation. *Adv Funct Materials* 29, 46.
- [109] Rivnay, J., Inal, S., Collins, B. A., Sessolo, M., Stavrinidou, E., Strakosas, X., Tassone, C., Delongchamp, D. M., and Malliaras, G. G. 2016. Structural control of mixed ionic and electronic transport in conducting polymers. *Nature communications* 7, 11287.
- [110] Ashuri, M., He, Q., and Shaw, L. L. 2016. Silicon as a potential anode material for Li-ion batteries. Where size, geometry and structure matter. *Nanoscale* 8, 1, 74–103.
- [111] Li, F., Xu, J., Hou, Z., Li, M., and Yang, R. 2020. Silicon Anodes for High-Performance Storage Devices. Structural Design, Material Compounding, Advances in Electrolytes and Binders. *ChemNanoMat* 6, 5, 720–738.
- [112] Wang, J.-H., Chung, C.-H., Chi, P.-W., Paul, T., Chandan, P., Yeh, K.-W., Chang, C.-C., Prakoso, S. P., Chiu, Y.-C., and Wu, M.-K. 2023. Si@C Core–Shell Nanostructure-Based Anode for Li-Ion Transport. *ACS Appl. Nano Mater.* 6, 13, 12578–12587.
- [113] Li, M., Ren, W., Zhang, Y., and Zhang, Y. 2012. Study on properties of gel polymer electrolytes based on ionic liquid and amine-terminated butadiene-acrylonitrile copolymer chemically crosslinked by polyhedral oligomeric silsesquioxane. *J of Applied Polymer Sci* 126, 1, 273–279.
- [114] Li, L., Yu, M., Wang, F., Zhang, X., and Shao, Z. 2019. Synergistically Suppressing Lithium Dendrite Growth by Coating Poly-L-Lactic Acid on Sustainable Gel Polymer Electrolyte. *Energy Tech* 7, 5.
- [115] Lu, Q., He, Y.-B., Yu, Q., Li, B., Kaneti, Y. V., Yao, Y., Kang, F., and Yang, Q.-H. 2017. Dendrite-Free, High-Rate, Long-Life Lithium Metal Batteries with a 3D Cross-Linked Network Polymer Electrolyte. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* 29, 13.
- [116] Li, G., Li, Z., Zhang, P., Zhang, H., and Wu, Y. 2008. Research on a gel polymer electrolyte for Li-ion batteries. *Pure and Applied Chemistry* 80, 11, 2553–2563.

Literaturverzeichnis

- [117] Kim, K., Chae, W., Kim, J., Kim, C., and Earmme, T. 2023. Gel Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries Enabled by Photo Crosslinked Polymer Network. *Gels (Basel, Switzerland)* 9, 12.
- [118] Zhang, M., Zhang, A., Cui, Z., Zhu, B., Han, G., and Xu, Y. 2008. Preparation and properties of gel membrane containing porous PVDF-HFP matrix and cross-linked PEG for lithium ion conduction. *Front. Chem. Eng. China* 2, 1, 89–94.
- [119] Zhang, M., Xie, W., Liu, M., Liu, S., Wang, W., Jin, Z., Wang, A., Qiu, J., Zhao, P., and Shi, Z. 2024. New Quasi-Solid-State Li-SPAN Battery Enhanced by In Situ Thermally Polymerized Gel Polymer Electrolytes. *ACS applied materials & interfaces* 16, 1, 1578–1586.
- [120] Davino, S., Callegari, D., Pasini, D., Thomas, M., Nicotera, I., Bonizzoni, S., Mustarelli, P., and Quartarone, E. 2022. Cross-Linked Gel Electrolytes with Self-Healing Functionalities for Smart Lithium Batteries. *ACS applied materials & interfaces* 14, 46, 51941–51953.
- [121] Yuan, J., Ren, G., Yang, Y., Shen, S., and Yao, Z. 2024. A Cross-Linked Gel Polymer Electrolyte Composed of PEGDA and Acrylonitrile for High-Voltage Lithium Metal Batteries. *J. Electron. Mater.* 53, 7, 3450–3459.
- [122] Tan, G., Wang, Y., Li, J., and Zhang, S. 2008. Synthesis and Characterization of Injectable Photocrosslinking Poly (ethylene glycol) Diacrylate based Hydrogels. *Polym. Bull.* 61, 1, 91–98.
- [123] Arya, A. and Sharma, A. L. 2017. Polymer electrolytes for lithium ion batteries. A critical study. *Ionics* 23, 3, 497–540.
- [124] Yang, X., Dargaville, B. L., and Hutmacher, D. W. 2021. Elucidating the Molecular Mechanisms for the Interaction of Water with Polyethylene Glycol-Based Hydrogels. Influence of Ionic Strength and Gel Network Structure. *Polymers* 13, 6.
- [125] Della Sala, F., Biondi, M., Guarnieri, D., Borzacchiello, A., Ambrosio, L., and Mayol, L. 2020. Mechanical behavior of bioactive poly(ethylene glycol) diacrylate matrices for biomedical application. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 110, 103885.
- [126] Adnadjević, B. K., Čolić, J. S., and Jovanović, J. D. 2013. The effects of reaction conditions on the electrical conductivity of PAAG hydrogels. *Reactive and Functional Polymers* 73, 1, 1–10.
- [127] Post, A., Kishan, A. P., Diaz-Rodriguez, P., Tuzun, E., Hahn, M., and Cosgriff-Hernandez, E. 2018. Introduction of sacrificial bonds to hydrogels to increase defect tolerance during suturing of multilayer vascular grafts. *Acta biomaterialia* 69, 313–322.
- [128] Grewal, M. S., Kisu, K., Orimo, S.-i., and Yabu, H. 2020. Photo-crosslinked Polymer Electrolytes Containing Solvate Ionic Liquids. An Approach to Achieve Both Good Mechanical and Electrochemical Performances for Rechargeable Lithium Ion Batteries. *Chem. Lett.* 49, 12, 1465–1469.
- [129] Albehaijan, H. A., Piedrahita, C. R., Cao, J., Soliman, M., Mitra, S., and Kyu, T. 2020. Mechanoelectrical Transduction of Polymer Electrolyte Membranes. Effect of Branched Networks. *ACS applied materials & interfaces* 12, 6, 7518–7528.

Literaturverzeichnis

- [130] Zhu, Y. S., Wang, X. J., Hou, Y. Y., Gao, X. W., Liu, L. L., Wu, Y. P., and Shimizu, M. 2013. A new single-ion polymer electrolyte based on polyvinyl alcohol for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta* 87, 113–118.
- [131] Di Noto, V., Vittadello, M., Lavina, S., Fauri, M., and Biscazzo, S. 2001. Mechanism of Ionic Conductivity in Poly(ethyleneglycol 400)/(LiCl) x Electrolytic Complexes. Studies Based on Electrical Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* 105, 20, 4584–4595.
- [132] Goodenough, J. B. and Kim, Y. 2010. Challenges for Rechargeable Li Batteries. *Chem. Mater.* 22, 3, 587–603.
- [133] Bruce, P. G. and Vincent, C. A. 1993. Polymer electrolytes. *Faraday Trans.* 89, 17, 3187.
- [134] Takemoto, M., Maki, H., Matsui, M., and Mizuhata, M. 2017. Relationship between Ionic Interaction and NMR Relaxation Behavior in LiClO₄ -PC Solution Coexisting with Fumed Metal Oxide. *ECS Trans.* 80, 10, 1381–1389.
- [135] Prajapati, A., Patel, M., Yogesh, Y., Yadawa, P., Sunil, S., and Kumar, D. 2023. *Electroanalytical studies on polymer gel electrolytes containing heat resistant polymethyl methacrylate, succinonitrile solvent and Lithium perchlorate salt*.
- [136] Zugmann, S., Fleischmann, M., Amereller, M., Gschwind, R. M., Wiemhöfer, H. D., and Gores, H. J. 2011. Measurement of transference numbers for lithium ion electrolytes via four different methods, a comparative study. *Electrochimica Acta* 56, 11, 3926–3933.
- [137] Forbey, S. J., Divoux, G. M., Moore, K. E., and Moore, R. B. 2015. Cross-Linked Electrospun Poly(ethylene oxide) Fiber Mats as Structured Polymer-Gel Electrolytes. *ECS Trans.* 66, 35, 1–15.
- [138] Tarascon, J. M. and Armand, M. 2001. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* 414, 6861, 359–367.
- [139] Higa, K., Zhao, H., Parkinson, D. Y., Barnard, H., Ling, M., Liu, G., and Srinivasan, V. 2016. Electrode Slurry Particle Density Mapping Using X-ray Radiography. *J. Electrochem. Soc.* 164, 2, A380-A388.
- [140] Kriegler, J., Hille, L., Stock, S., Kraft, L., Hagemeister, J., Habedank, J. B., Jossen, A., and Zaeh, M. F. 2021. Enhanced performance and lifetime of lithium-ion batteries by laser structuring of graphite anodes. *Applied Energy* 303, 1, 117693.
- [141] Shrivastava, U. N. and Tajiri, K. 2015. Current Density Distribution in the Lateral Direction of Conventional and Interdigitated Flow Field. *ECS Trans.* 69, 17, 1111–1119.
- [142] Xiong, R., Zhang, T., Huang, T., Li, M., Zhang, Y., and Zhou, H. 2020. Improvement of electrochemical homogeneity for lithium-ion batteries enabled by a conjoined-electrode structure. *Applied Energy* 270, 115109.
- [143] Ho, P. H., Elshurafa, A. M., Ouda, M. H., Radwan, A. G., and Salama, K. N. 2012. Low-voltage puzzle-like fractal microelectromechanical system variable capacitor suppressing pull-in. *Micro & Nano Letters* 7, 9, 965–969.
- [144] Park, B. Y., Zaouk, R., Wang, C., and Madou, M. J. 2007. A Case for Fractal Electrodes in Electrochemical Applications. *J. Electrochem. Soc.* 154, 2, P1.
- [145] Wang, Z., Chen, Y., Zhou, Y., Ouyang, J., Xu, S., and Wei, L. 2022. Miniaturized lithium-ion batteries for on-chip energy storage. *Nanoscale advances* 4, 20, 4237–4257.

Literaturverzeichnis

- [146] Afsarimanesh, N., Nag, A., Alahi, M. E. E., Han, T., and Mukhopadhyay, S. C. 2020. Interdigital sensors. Biomedical, environmental and industrial applications. *Sensors and Actuators A: Physical* 305, 111923.
- [147] Eshghinejad, A. and Li, J. 2015. The coupled lithium ion diffusion and stress in battery electrodes. *Mechanics of Materials* 91, 18, 343–350.
- [148] Cao, Z., Peng, Y., and Voth, G. A. 2015. Ion Transport through Ultrathin Electrolyte under Applied Voltages. *The journal of physical chemistry. B* 119, 24, 7516–7521.
- [149] He, R., Cai, C., Li, S., Cheng, S., and Xie, J. 2024. Enhancing Electrode Performance through Triple Distribution Modulation of Active Material, Conductive Agent, and Porosity. *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* 20, 29, e2311044.
- [150] Wang, W., He, S.-A., Cui, Z., Liu, Q., Yuen, M. F., Zhu, J., Wang, H., Gao, M., Luo, W., Hu, J., and Zou, R. 2022. Boosting Charge Transfer Via Heterostructure Engineering of Ti₂ CTx /Na₂ Ti₃ O₇ Nanobelts Array for Superior Sodium Storage Performance. *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* 18, 41, e2203948.
- [151] Pak, S., Jang, A.-R., and Lee, Y.-W. 2024. Recent Progress in Electric-field Enhanced 3D Graphene Electrodes using Laser Scribing for In-plane Microsupercapacitors. *ChemElectroChem* 11, 6.
- [152] Zhuang, P., Sun, Y., Li, L., Chee, M. O. L., Dong, P., Pei, L., Chu, H., Sun, Z., Shen, J., Ye, M., and Ajayan, P. M. 2020. FIB-Patterned Nano-Supercapacitors. Minimized Size with Ultrahigh Performances. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* 32, 14, e1908072.
- [153] Wang, Y., Shi, Y., Zhao, C. X., Wong, J. I., Sun, X. W., and Yang, H. Y. 2014. Printed all-solid flexible microsupercapacitors. Towards the general route for high energy storage devices. *Nanotechnology* 25, 9, 94010.
- [154] Le, D. D., Nguyen, T. N. N., Doan, D. C. T., Dang, T. M. D., and Dang, M. C. 2016. Fabrication of interdigitated electrodes by inkjet printing technology for application in ammonia sensing. *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.* 7, 2, 25002.
- [155] Joo, S., Lee, C.-E., Kang, J., Seo, S., Song, Y.-K., and Kim, J.-H. 2022. Intaglio Contact Printing of Versatile Carbon Nanotube Composites and Its Applications for Miniaturizing High-Performance Devices. *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* 18, 3, e2106174.
- [156] Lee, K.-H., Lee, S.-S., Ahn, D. B., Lee, J., Byun, D., and Lee, S.-Y. 2020. Ultrahigh areal number density solid-state on-chip microsupercapacitors via electrohydrodynamic jet printing. *Science advances* 6, 10, eaaz1692.
- [157] MacKay, S., Hermansen, P., Wishart, D., Hiebert, W., and Chen, J. Simulating electrical properties of interdigitated electrode designs for impedance-based biosensing applications. DOI=10.1109/ccece.2015.7129305.
- [158] Syed, A. W. and Mohammad, M. A. 2021. Laser Scribed Graphene-Based Flexible Microsupercapacitors With Fractal Design. *IEEE Access* 9, 154957–154964.
- [159] Laszczyk, K. U. 2022. Chapter 8 - Design and technology processes used for microsupercapacitors. In *Microsupercapacitors*, K. Kobashi and K. Laszczyk, Eds. Woodhead Publishing series in electronic and optical materials. Woodhead Publishing, an

Literaturverzeichnis

- imprint of Elsevier, Duxford, United Kingdom, Cambridge, MA, 215–255. DOI=10.1016/B978-0-08-102888-9.00004-5.
- [160] Maurel, A., Grugeon, S., Fleutot, B., Courty, M., Prashantha, K., Tortajada, H., Armand, M., Panier, S., and Dupont, L. 2019. Three-Dimensional Printing of a LiFePO₄/Graphite Battery Cell via Fused Deposition Modeling. *Scientific reports* 9, 1, 18031.
- [161] Ventrella, J. 2012. *Brainfilling curves. A fractal bestiary*. Eyebrain Books, [Place of publication not identified].
- [162] Yang, T. 2021. Optimizing electrode structure of carbon nanotube gas sensors for sensitivity improvement based on electric field enhancement effect of fractal geometry. *Scientific reports* 11, 1, 16675.
- [163] Elango, P. F. M., Dhanabalan, S. S., Robel, M. R., Elango, S. P., Walia, S., Sriram, S., and Bhaskaran, M. 2023. Dry electrode geometry optimization for wearable ECG devices. *Applied Physics Reviews* 10, 4, 308.
- [164] Zuani, S. de, Reindl, T., Rommel, M., Gompf, B., Berrier, A., and Dressel, M. 2015. High-Order Hilbert Curves. Fractal Structures with Isotropic, Tailorable Optical Properties. *ACS Photonics* 2, 12, 1719–1724.
- [165] Sapsanis, C., Buttner, U., Omran, H., Belmabkhout, Y., Shekhhah, O., Eddaoudi, M., and Salama, K. N., Eds. 2016. *A nafion coated capacitive humidity sensor on a flexible PET substrate*. 2016 IEEE 59th International Midwest Symposium on Circuits and Systems (MWSCAS).
- [166] Zawadzka, A. and Paszkiewicz, R. 2022. Limitations of optical lithography on non-planar surfaces. *Materials Science in Semiconductor Processing* 143, 6, 106548.
- [167] Han, K., Kang, K.-S., and Kim, J. 2009. Au-pattern fabrication on a cellulose film using a polyurethane acrylate mold. *J. Micromech. Microeng.* 19, 3, 35010.
- [168] Sharma, S., Khalajhedayati, A., Rupert, T. J., and Madou, M. J. 2014. SU8 Derived Glassy Carbon for Lithium Ion Batteries. *ECS Trans.* 61, 7, 75–84.
- [169] Gan, Z., Cao, Y., and Gu, M. 2013. Direct laser writing of three-dimensional narrow bandgap and high refractive-index PbSe structures in a solution. *Optics express* 21, 9, 11202–11208.
- [170] Nishiyama, H., Umetsu, K., and Kimura, K. 2019. Versatile direct laser writing of non-photosensitive materials using multi-photon reduction-based assembly of nanoparticles. *Scientific reports* 9, 1, 14310.
- [171] Kim, J., Wi, S. M., Ahn, J.-G., Son, S., Lim, H., Park, Y., Eun, H. J., Park, J. B., Lim, H., Pak, S., Jang, A.-R., and Lee, Y.-W. 2023. Engineering Geometric Electrodes for Electric Field-Enhanced High-Performance Flexible In-Plane Micro-Supercapacitors. *Energy & Environmental Materials* 6, 4, e12581.
- [172] Tiliakos, A., Trefilov, A. M.I., Tanasă, E., Balan, A., and Stamatin, I. 2018. Space-Filling Supercapacitor Carpets. Highly scalable fractal architecture for energy storage. *Journal of Power Sources* 384, 145–155.

Literaturverzeichnis

- [173] Fan, J. A., Yeo, W.-H., Su, Y., Hattori, Y., Lee, W., Jung, S.-Y., Zhang, Y., Liu, Z., Cheng, H., Falgout, L., Bajema, M., Coleman, T., Gregoire, D., Larsen, R. J., Huang, Y., and Rogers, J. A. 2014. Fractal design concepts for stretchable electronics. *Nature communications* 5, 3266.
- [174] Uzakbaiuly, B., Mukanova, A., Zhang, Y., and Bakenov, Z. 2021. Physical Vapor Deposition of Cathode Materials for All Solid-State Li Ion Batteries. A Review. *Front. Energy Res.* 9.
- [175] Urbassek, H. M., Nietiadi, M. L., Bradley, R. M., and Hobler, G. 2018. Sputtering of Si_cGe_1-c nanospheres. *Phys. Rev. B* 97, 15, 155408.
- [176] Mizeikis, V., Purlys, V., Maigyté, L., Staliūnas, K., and Juodkazis, S. 2011. Direct Laser Writing and Applications of Dielectric Microstructures With Low Refractive Index Contrast.
- [177] Choi, K.-H., Ahn, D. B., and Lee, S.-Y. 2018. Current Status and Challenges in Printed Batteries. Toward Form Factor-Free, Monolithic Integrated Power Sources. *ACS Energy Lett.* 3, 1, 220–236.
- [178] Sopeña, P., Arrese, J., González-Torres, S., Fernández-Pradas, J. M., Cirera, A., and Serra, P. 2017. Low-Cost Fabrication of Printed Electronics Devices through Continuous Wave Laser-Induced Forward Transfer. *ACS applied materials & interfaces* 9, 35, 29412–29417.
- [179] Kokmat, P., Matsayamat, P., Wongrach, K., Surinliert, P., and Ruammaitree, A. 2023. Improvement of specific capacity of lithium iron phosphate battery by increasing the surface area and electrical conductivity of cathode electrode using graphene foam. *J Met Mater Miner* 33, 4, 1779.
- [180] Rohman, F. 2016. Meso Carbon Micro Bead (MCMB) Based Graphitized Carbon for Negative Electrode in Lithium Ion Battery. *KEG* 1, 1.
- [181] He, X., Ni, Y., Hou, Y., Lu, Y., Jin, S., Li, H., Yan, Z., Zhang, K., and Chen, J. 2021. Insights into the Ionic Conduction Mechanism of Quasi-Solid Polymer Electrolytes through Multispectral Characterization. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 60, 42, 22672–22677.
- [182] Gao, C., Xing, T., Hou, X., and Chen, G. 2020. The influence of ink viscosity, water and fabric construction on the quality of ink-jet printed polyester. *Coloration Technology* 136, 1, 45–59.
- [183] Chen, L., Tang, X., Xie, P., Xu, J., Chen, Z., Cai, Z., He, P., Zhou, H., Di Zhang, and Fan, T. 2018. 3D Printing of Artificial Leaf with Tunable Hierarchical Porosity for CO₂ Photoreduction. *Chem. Mater.* 30, 3, 799–806.
- [184] Mezger, T. G. 2019. 2. Fließverhalten und Viskosität. In *Das Rheologie Handbuch*, T. G. Mezger, Ed. Vincentz Network, 23–35. DOI=10.1515/9783748600121-003.
- [185] Yang, D., Zhu, S., Guo, Y., Tang, H., Yang, D., Zhang, C., Ming, P., and Li, B. 2021. Control of Cluster Structures in Catalyst Inks by a Dispersion Medium. *ACS omega* 6, 48, 32960–32969.
- [186] Pal, R. 1999. Rheology of Blends of Suspensions and Emulsions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 12, 5005–5010.

Literaturverzeichnis

- [187] Cwalina, C. D. and Wagner, N. J. 2016. Rheology of non-Brownian particles suspended in concentrated colloidal dispersions at low particle Reynolds number. *Journal of Rheology* 60, 1, 47–59.
- [188] Mezger, T. G. 2019. 3. Rotationsversuche. In *Das Rheologie Handbuch*, T. G. Mezger, Ed. Vincentz Network, 36–96. DOI=10.1515/9783748600121-004.
- [189] Altay, B. N., Turkani, V. S., Pekarovicova, A., Fleming, P. D., Atashbar, M. Z., Bolduc, M., and Cloutier, S. G. 2021. One-step photonic curing of screen-printed conductive Ni flake electrodes for use in flexible electronics. *Scientific reports* 11, 1, 3393.
- [190] Dávila, J. L., Manzini, B. M., d'Ávila, M. A., and da Silva, J. V. L. 2022. Open-source syringe extrusion head for shear-thinning materials 3D printing. *RPJ* 28, 8, 1452–1461.
- [191] Pavličková, M., Lorencová, L., Hatala, M., Kováč, M., Tkáč, J., and Gemeiner, P. 2022. Facile fabrication of screen-printed MoS₂ electrodes for electrochemical sensing of dopamine. *Scientific reports* 12, 1, 11900.
- [192] Mezger, T. G. 2019. 8. Oszillationsversuche. In *Das Rheologie Handbuch*, T. G. Mezger, Ed. Vincentz Network, 149–238. DOI=10.1515/9783748600121-009.
- [193] Ramli, H., Zainal, N. F. A., Hess, M., and Chan, C. H. 2022. Basic principle and good practices of rheology for polymers for teachers and beginners. *Chemistry Teacher International* 4, 4, 307–326.
- [194] Karyappa, R. and Hashimoto, M. 2019. Chocolate-based Ink Three-dimensional Printing (Ci3DP). *Scientific reports* 9, 1, 14178.
- [195] Siqueira, G., Kokkinis, D., Libanori, R., Hausmann, M. K., Gladman, A. S., Neels, A., Tingaut, P., Zimmermann, T., Lewis, J. A., and Studart, A. R. 2017. Cellulose Nanocrystal Inks for 3D Printing of Textured Cellular Architectures. *Adv Funct Materials* 27, 12, 29.
- [196] Göckler, T., Albreiki, F., Li, D., Grimm, A., Mecklenburg, F., Urueña, J. M., Schepers, U., and Srivastava, S. 2024. Block Polyelectrolyte Additives That Modulate the Viscoelasticity and Enhance the Printability of Gelatin Inks at Physiological Temperatures. *ACS applied polymer materials* 6, 5, 2427–2441.
- [197] Cipriani, C. E., Ha, T., Martinez Defilló, O. B., Myneni, M., Wang, Y., Benjamin, C. C., Wang, J., Pentzer, E. B., and Wei, P. 2021. Structure-Processing-Property Relationships of 3D Printed Porous Polymeric Materials. *ACS materials Au* 1, 1, 69–80.
- [198] Mathews, S. A., Auyeung, R. C. Y., Kim, H., Charipar, N. A., and Piqué, A. 2013. High-speed video study of laser-induced forward transfer of silver nano-suspensions. *Journal of Applied Physics* 114, 6, 782.
- [199] Liu, Y. and Gao, L. 2003. Effect of 2-Phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic Acid Adsorption on the Stability and Rheological Properties of Aqueous Nanosized 3-mol%-Yttria-Stabilized Tetragonal-Zirconia Polycrystal Suspensions. *Journal of the American Ceramic Society* 86, 7, 1106–1113.
- [200] Yu, Z., Zhang, T., Li, K., Huang, F., and Tang, C. 2022. Preparation of Bimodal Silver Nanoparticle Ink Based on Liquid Phase Reduction Method. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)* 12, 3.

Literaturverzeichnis

- [201] Schramm, L. L. 2010. *Emulsions, foams, and suspensions. Fundamentals and applications.* Wiley-VCH, Weinheim, Great Britain.
- [202] Sanchez-Duenas, L., Gomez, E., Larrañaga, M., Blanco, M., Goitandia, A. M., Aranzabe, E., and Vilas-Vilela, J. L. 2023. A Review on Sustainable Inks for Printed Electronics. Materials for Conductive, Dielectric and Piezoelectric Sustainable Inks. *Materials (Basel, Switzerland)* 16, 11.
- [203] Dang, M. C., Dang, T. M. D., and Fribourg-Blanc, E. 2015. Silver nanoparticles ink synthesis for conductive patterns fabrication using inkjet printing technology. *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.* 6, 1, 15003.
- [204] Ivanišević, I., Kovačić, M., Zubak, M., Ressler, A., Krivačić, S., Katančić, Z., Gudan Pavlović, I., and Kassal, P. 2022. Amphiphilic Silver Nanoparticles for Inkjet-Printable Conductive Inks. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)* 12, 23.
- [205] Kulak, H., Thür, R., and Vankelecom, I. F. J. 2022. MOF/Polymer Mixed-Matrix Membranes Preparation. Effect of Main Synthesis Parameters on CO₂/CH₄ Separation Performance. *Membranes* 12, 4.
- [206] Jonassen, H., Kjønksen, A.-L., and Hiorth, M. 2012. Stability of chitosan nanoparticles cross-linked with tripolyphosphate. *Biomacromolecules* 13, 11, 3747–3756.
- [207] Strong, A., Britton, B., Edwards, D., Peckham, T. J., Lee, H.-F., Huang, W. Y., and Holdcroft, S. 2015. Alcohol-Soluble, Sulfonated Poly(arylene ether)s. Investigation of Hydrocarbon Ionomers for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Catalyst Layers. *J. Electrochem. Soc.* 162, 6, F513–F518.
- [208] Wang, Y., Peng, S., Zhu, S., Wang, Y., Qiang, Z., Ye, C., Liao, Y., and Zhu, M. 2021. Biomass-Derived, Highly Conductive Aqueous Inks for Superior Electromagnetic Interference Shielding, Joule Heating, and Strain Sensing. *ACS applied materials & interfaces* 13, 48, 57930–57942.
- [209] Somalu, M. R., Brandon, N. P., and Koc, R. 2012. Rheological Studies of Nickel/Scandia-Stabilized-Zirconia Screen Printing Inks for Solid Oxide Fuel Cell Anode Fabrication. *Journal of the American Ceramic Society* 95, 4, 1220–1228.
- [210] Gellrich, C., Bräuniger, Y., Schmidt, R., Grothe, J., and Kaskel, S. 2024. Sustainable Ketjenblack-Based Carbon Ink for 3D Extrusion Micro-Printing to Fabricate Flexible Supercapacitors. *Batteries & Supercaps* 7, 1, 1.
- [211] Gaida, R., Dziubek, K., Król, K., Ostaszewska, M., and Wit, M. 2023. Influence of different dispersants on the quality and stability of aqueous quinacridone magenta pigment dispersion for ink-jet applications. *Coloration Technology* 139, 6, 637–653.
- [212] McManus, D., Vranic, S., Withers, F., Sanchez-Romaguera, V., Macucci, M., Yang, H., Sorrentino, R., Parvez, K., Son, S.-K., Iannaccone, G., Kostarelos, K., Fiori, G., and Casiraghi, C. 2017. Water-based and biocompatible 2D crystal inks for all-inkjet-printed heterostructures. *Nature nanotechnology* 12, 4, 343–350.
- [213] Terzi, F., Zanfognini, B., Ruggeri, S., Dossi, N., Casagrande, G. M., and Piccin, E. 2017. Amperometric paper sensor based on Cu nanoparticles for the determination of carbohydrates. *Sensors and Actuators B: Chemical* 245, 352–358.

Literaturverzeichnis

- [214] Liao, Y., Zhang, R., Wang, H., Ye, S., Zhou, Y., Ma, T., Zhu, J., Pfefferle, L. D., and Qian, J. 2019. Highly conductive carbon-based aqueous inks toward electroluminescent devices, printed capacitive sensors and flexible wearable electronics. *RSC Adv.* 9, 27, 15184–15189.
- [215] Bardpho, C., Rattanarat, P., Siangproh, W., and Chailapakul, O. 2016. Ultra-high performance liquid chromatographic determination of antioxidants in teas using inkjet-printed graphene-polyaniline electrode. *Talanta* 148, 673–679.
- [216] Pillai, A. S., Chandran, A., and Peethambharan, S. K. 2021. MWCNT Ink with PEDOT. PSS as a multifunctional additive for energy efficient flexible heating applications. *Applied Materials Today* 23, 4, 100987.
- [217] Stoppa, M. and Chiolerio, A. 2014. Wearable electronics and smart textiles. A critical review. *Sensors (Basel, Switzerland)* 14, 7, 11957–11992.
- [218] Kim, C., Nogi, M., Suganuma, K., and Yamato, Y. 2012. Inkjet-printed lines with well-defined morphologies and low electrical resistance on repellent pore-structured polyimide films. *ACS applied materials & interfaces* 4, 4, 2168–2173.
- [219] 2022. *Volume 1: Additive Manufacturing; Biomanufacturing; Life Cycle Engineering; Manufacturing Equipment and Automation; Nano/Micro/Meso Manufacturing*. American Society of Mechanical Engineers.
- [220] Jia, J., Sun, X., Lin, X., Shen, X., Mai, Y.-W., and Kim, J.-K. 2014. Exceptional electrical conductivity and fracture resistance of 3D interconnected graphene foam/epoxy composites. *ACS nano* 8, 6, 5774–5783.
- [221] van Nguyen, A. and Kuss, C. 2020. Review—Conducting Polymer-Based Binders for Lithium-Ion Batteries and Beyond. *J. Electrochem. Soc.* 167, 6, 65501.
- [222] Yuk, H., Lu, B., Lin, S., Qu, K., Xu, J., Luo, J., and Zhao, X. 2020. 3D printing of conducting polymers. *Nature communications* 11, 1, 1604.
- [223] Hu, Y., Hu, F., Chen, Y., Gao, H., Liu, W., Zhou, K., Min, Z., and Zhu, W. 2023. Shear force strategy for preparation of aligned silver nanowire transparent conductive thin films. *Colloid and Interface Science Communications* 52, 100685.
- [224] Xu, T., Davis, V. A., and Valentini, L. 2015. Rheology and Shear-Induced Textures of Silver Nanowire Lyotropic Liquid Crystals. *Journal of Nanomaterials* 2015, 1.
- [225] Bühlner, J., Steiner, F.-P., and Baltes, H. 1997. Silicon dioxide sacrificial layer etching in surface micromachining. *J. Micromech. Microeng.* 7, 1, R1-R13.
- [226] Metz, S., Jiguet, S., Bertsch, A., and Renaud, P. 2004. Polyimide and SU-8 microfluidic devices manufactured by heat-depolymerizable sacrificial material technique. *Lab on a chip* 4, 2, 114–120.
- [227] Harnett, C. K., Coates, G. W., and Craighead, H. G. 2001. Heat-depolymerizable polycarbonates as electron beam patternable sacrificial layers for nanofluidics. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 19, 6, 2842–2845.
- [228] Fan, B., Trant, J. F., Wong, A. D., and Gillies, E. R. 2014. Polyglyoxylates. A versatile class of triggerable self-immolative polymers from readily accessible monomers. *Journal of the American Chemical Society* 136, 28, 10116–10123.

Literaturverzeichnis

- [229] Yardley, R. E., Kenaree, A. R., and Gillies, E. R. 2019. Triggering Depolymerization. Progress and Opportunities for Self-Immolate Polymers. *Macromolecules* 52, 17, 6342–6360.
- [230] Liu, J., Pang, B., Xue, R., Li, R., Song, J., Zhao, X., Wang, D., Hu, X., Lu, Y., and Wang, L. 2020. Sacrificial layer-assisted nanoscale transfer printing. *Microsystems & nanoengineering* 6, 80.
- [231] Gao, D., Zhu, T., Yu, L., Chen, P., Li, C., and Liu, Y. 2021. Ni-doped δ -MnO₂ as a cathode for Zn-ion batteries. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 844, 1, 12007.
- [232] Xie, M., Lin, M., Feng, C., Liu, Z., Xu, Y., Wang, N., Zhang, X., Jiao, Y., and Chen, J. 2023. Coupling Zn²⁺ doping and rich oxygen vacancies in MnO₂ nanowire toward advanced aqueous zinc-ion batteries. *Journal of colloid and interface science* 645, 400–409.
- [233] Zhang, B., Chen, J., Sun, W., Shao, Y., Zhang, L., and Zhao, K. 2022. Challenges and Perspectives for Doping Strategy for Manganese-Based Zinc-ion Battery Cathode. *Energies* 15, 13, 4698.
- [234] Rennhofer, H. and Zanghellini, B. 2021. Dispersion State and Damage of Carbon Nanotubes and Carbon Nanofibers by Ultrasonic Dispersion. A Review. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)* 11, 6.
- [235] Mezger, T. G., Ed. 2019. *Das Rheologie Handbuch*. Vincentz Network.
- [236] Jia, X. X., Huang, B. Q., and Wei, X. F. 2011. Study on the Influence of Rheological Properties on the Printing Quality of Ink. *AMR* 284-286, 2018–2021.
- [237] Pavličková, M., Đurđić, S., Hatala, M., Stanković, D., Švorc, L., Veteška, P., and Gemeiner, P. 2023. Pad printing inks based on reduced graphene oxide and various cellulose binders. Rheological properties, printability and application in electrochemical sensors. *J of Applied Polymer Sci* 140, 42, 666.
- [238] Mezger, T. G. 2016. *Das Rheologie Handbuch. Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*. FARBE UND LACK // BIBLIOTHEK. Vincentz Network; Walter de Gruyter GmbH, Hannover, Berlin.
- [239] Hellström, L. H. O., Samaha, M. A., Wang, K. M., Smits, A. J., and Hultmark, M. 2015. Errors in parallel-plate and cone-plate rheometer measurements due to sample underfill. *Meas. Sci. Technol.* 26, 1, 15301.
- [240] Cardinaels, R., Reddy, N. K., and Clasen, C. 2019. Quantifying the errors due to overfilling for Newtonian fluids in rotational rheometry. *Rheol Acta* 58, 8, 525–538.
- [241] Cavallo, A., Al Kayal, T., Mero, A., Mezzetta, A., Pisani, A., Foffa, I., Vecoli, C., Buscemi, M., Guazzelli, L., Soldani, G., and Losi, P. 2023. Marine Collagen-Based Bioink for 3D Bioprinting of a Bilayered Skin Model. *Pharmaceutics* 15, 5.
- [242] Hemmati, S., Barkey, D. P., Gupta, N., and Banfield, R. 2015. Synthesis and Characterization of Silver Nanowire Suspensions for Printable Conductive Media. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 4, 4, P3075-P3079.
- [243] Mezger, T. G., Ed. 2019. *Das Rheologie Handbuch*. Vincentz Network.
- [244] Krishnan, J. M., Deshpande, A. P., and Kumar, P. B. S., Eds. 2010. *Rheology of Complex Fluids*. Springer New York, New York, NY.

Literaturverzeichnis

- [245] Garcia, D. M. E., Pereira, A. S. T. M., Almeida, A. C., Roma, U. S., Soler, A. B. A., Lacharmoise, P. D., das Mercês Ferreira, I. M., and Simão, C. C. D. 2019. Large-Area Paper Batteries with Ag and Zn/Ag Screen-Printed Electrodes. *ACS omega* 4, 16, 16781–16788.
- [246] Liu, M., Gan, L., Xiong, W., Xu, Z., Zhu, D., and Chen, L. 2014. Development of MnO₂/porous carbon microspheres with a partially graphitic structure for high performance supercapacitor electrodes. *J. Mater. Chem. A* 2, 8, 2555–2562.
- [247] Bauch, J. and Rosenkranz, R., Eds. 2017. *Physikalische Werkstoffdiagnostik*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- [248] Oey, T., Hsiao, Y.-H., Callagon, E., Wang, B., Pignatelli, I., Bauchy, M., and Sant, G. N. 2017. Rate controls on silicate dissolution in cementitious environments. *RILEM Tech Lett* 2, 67–73.
- [249] Pignatelli, I., Kumar, A., Shah, K., Balonis, M., Bauchy, M., Wu, B., and Sant, G. 2016. Vertical scanning interferometry. A new method to quantify re-/de-mineralization dynamics of dental enamel. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials* 32, 10, e251-e261.
- [250] Chen, C.-Y., Sano, T., Tsuda, T., Ui, K., Oshima, Y., Yamagata, M., Ishikawa, M., Haruta, M., Doi, T., Inaba, M., and Kuwabata, S. 2016. In situ Scanning Electron Microscopy of Silicon Anode Reactions in Lithium-Ion Batteries during Charge/Discharge Processes. *Scientific reports* 6, 36153.
- [251] Ackermann, J. 2004. Handbuch für die Rasterelektronenmikroskope SUPRA (VP) und ULTRA. *Carl Zeiss NTS GmbH, Oberkochen*.
- [252] Macherauch, E. and Zoch, H.-W. 2011. *Praktikum in Werkstoffkunde. 91 ausführliche Versuche aus wichtigen Gebieten der Werkstofftechnik ; mit 23 Tabellen*. Studium. Vieweg et Teubner, Wiesbaden.
- [253] Berger, D. 2013. *Rasterelektronenmikroskopie. Skript zum SEM-Praktikum an der ZELMI der TU Berlin*. https://www.static.tu.berlin/fileadmin/www/10002042/MAP_Skripte/MAPI-WiSe2022_23/A4-REM_2013_12_16.pdf. Accessed 11 September 2024.
- [254] Erdman, N., Bell, D. C., and Reichelt, R. 2019. Scanning Electron Microscopy. In *Springer Handbook of Microscopy*, P. W. Hawkes and J. C. H. Spence, Eds. Springer International Publishing, Cham, 229–318. DOI=10.1007/978-3-030-00069-1_5.
- [255] Bauch, J. and Rosenkranz, R. 2017. EDX - Energiedispersive Röntgenspektroskopie. In *Physikalische Werkstoffdiagnostik*, J. Bauch and R. Rosenkranz, Eds. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 60–61. DOI=10.1007/978-3-662-53952-1_30.
- [256] Garratt-Reed, A. J. and Bell, D. C. 2003. *Energy-dispersive X-ray analysis in the electron microscope*. Microscopy handbooks 49. BIOS, Oxford.
- [257] Bae, J.-Y. 2023. Electrical Modeling and Impedance Spectra of Lithium-Ion Batteries and Supercapacitors. *Batteries* 9, 3, 160.
- [258] David K. Gosser. 1994. Cyclic Voltammetry; Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* 24, 7, 1237–1238.

Literaturverzeichnis

- [259] Speiser, B. 2007. Linear Sweep and Cyclic Voltammetry. In *Encyclopedia of Electrochemistry, Instrumentation and Electroanalytical Chemistry*. DOI=10.1002/9783527610426.bard030201.
- [260] Yang, X. and Rogach, A. L. 2019. Electrochemical Techniques in Battery Research. A Tutorial for Nonelectrochemists. *Advanced Energy Materials* 9, 25.
- [261] Marchiori, C. F. N., Carvalho, R. P., Ebadi, M., Brandell, D., and Araujo, C. M. 2020. Understanding the Electrochemical Stability Window of Polymer Electrolytes in Solid-State Batteries from Atomic-Scale Modeling. The Role of Li-Ion Salts. *Chem. Mater.* 32, 17, 7237–7246.
- [262] Li, J.-F., Lin, C.-H., and Chen, K.-C. 2018. Cycle Life Prediction of Aged Lithium-Ion Batteries from the Fading Trajectory of a Four-Parameter Model. *J. Electrochem. Soc.* 165, 16, A3634-A3641.
- [263] Yang, J., Xiao, L., He, W., Fan, J., Chen, Z., Ai, X., Yang, H., and Cao, Y. 2016. Understanding Voltage Decay in Lithium-Rich Manganese-Based Layered Cathode Materials by Limiting Cutoff Voltage. *ACS applied materials & interfaces* 8, 29, 18867–18877.
- [264] Paolella, A., Faure, C., Bertoni, G., Marras, S., Guerfi, A., Darwiche, A., Hovington, P., Commarieu, B., Wang, Z., Prato, M., Colombo, M., Monaco, S., Zhu, W., Feng, Z., Vlijh, A., George, C., Demopoulos, G. P., Armand, M., and Zaghib, K. 2017. Light-assisted delithiation of lithium iron phosphate nanocrystals towards photo-rechargeable lithium ion batteries. *Nature communications* 8, 14643.
- [265] Li, Z., He, L., Zhu, Y., and Yang, C. 2020. A Green and Cost-Effective Method for Production of LiOH from Spent LiFePO₄. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 8, 42, 15915–15926.
- [266] Girishkumar, G., McCloskey, B., Luntz, A. C., Swanson, S., and Wilcke, W. 2010. Lithium–Air Battery. Promise and Challenges. *J. Phys. Chem. Lett.* 1, 14, 2193–2203.
- [267] Du, J., Wang, W., Sheng Eng, A. Y., Liu, X., Wan, M., Seh, Z. W., and Sun, Y. 2020. Metal/LiF/Li₂O Nanocomposite for Battery Cathode Prelithiation. Trade-off between Capacity and Stability. *Nano letters* 20, 1, 546–552.
- [268] Ashwin, T. R., Chung, Y. M., and Wang, J. 2016. Capacity fade modelling of lithium-ion battery under cyclic loading conditions. *Journal of Power Sources* 328, 586–598.
- [269] Lacey, M. J. 2017. Influence of the Electrolyte on the Internal Resistance of Lithium–Sulfur Batteries Studied with an Intermittent Current Interruption Method. *ChemElectroChem* 4, 8, 1997–2004.
- [270] Zhang, S. and Pan, N. 2015. Supercapacitors Performance Evaluation. *Advanced Energy Materials* 5, 6, 24.
- [271] Hoque, M. A., Siekkinen, M., Koo, J., and Tarkoma, S. 2017. Full Charge Capacity and Charging Diagnosis of Smartphone Batteries. *IEEE Trans. on Mobile Comput.* 16, 11, 3042–3055.
- [272] Huang, X., Wang, Z., Knibbe, R., Luo, B., Ahad, S. A., Sun, D., and Wang, L. 2019. Cyclic Voltammetry in Lithium–Sulfur Batteries—Challenges and Opportunities. *Energy Tech* 7, 8, 7872.

Literaturverzeichnis

- [273] Syarif, N., Rohendi, D., and Sya'baniah, N. F. 2019. Electrochemical Evaluation of Lithium-Ion Battery with Anode of Layer-Reduced Biocarbon and Cathode of LiFePO₄. *IJSTT* 2, 2, 58–62.
- [274] Heinze, J. 1984. Cyclovoltammetrie — die „Spektroskopie“ des Elektrochemikers. *Angewandte Chemie* 96, 11, 823–840.
- [275] Bard, A. L. 2001. *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, New York.
- [276] Compton, R. G., Batchelor-McAuley, C., and Dickinson, E. J. F. 2011. *Understanding Voltammetry*. IMPERIAL COLLEGE PRESS.
- [277] Kim, J., Park, S., and Yang, H. 2023. Electrochemical Signal Enhancement via Redox Cycling Involving Iron Oxide Magnetic Particles (Adaptable, Reversible Redox Reservoirs) and Its Application in Sensitive Cu 2+ Detection. *J. Phys. Chem. C* 127, 44, 21561–21567.
- [278] Ivanovic-Sasic, A., Novakovic, T., Mojovic, Z., Cupic, Z., and Jovanovic, D. 2018. Cyclic voltammetric study of the influence of porosity on electrochemical response of nickel-alumina modified glassy carbon electrode. *Sci Sintering* 50, 3, 313–321.
- [279] Andreu, R., Calvente, J. J., Fawcett, W. R., and Molero, M. 1997. Role of Ion Pairing in Double-Layer Effects at Self-Assembled Monolayers Containing a Simple Redox Couple. *J. Phys. Chem. B* 101, 15, 2884–2894.
- [280] Yamada, H., Yoshii, K., Asahi, M., Chiku, M., and Kitazumi, Y. 2022. Cyclic Voltammetry Part 1. Fundamentals. *Electrochemistry* 90, 10, 102005.
- [281] Novoselova, A. and Smolenski, V. 2021. The Electrochemical and Thermodynamic Properties of Dysprosium in Molten Alkali Metal Chlorides. *J. Electrochem. Soc.* 168, 6, 62510.
- [282] Quentel, F., Mirceski, V., L'Her, M., Mladenov, M., Scholz, F., and Elleouet, C. 2005. Comparative study of the thermodynamics and kinetics of the ion transfer across the liquid/liquid interface by means of three-phase electrodes. *J. Phys. Chem. B* 109, 27, 13228–13236.
- [283] Huang, Q.-A., Shen, Y., Huang, Y., Zhang, L., and Zhang, J. 2016. Impedance Characteristics and Diagnoses of Automotive Lithium-Ion Batteries at 7.5% to 93.0% State of Charge. *Electrochimica Acta* 219, 14, 751–765.
- [284] Chen, B.-R., Police, Y. R., Li, M., Chinnam, P. R., Tanim, T. R., and Dufek, E. J. 2023. A mathematical approach to survey electrochemical impedance spectroscopy for aging in lithium-ion batteries. *Front. Energy Res.* 11, 120116.
- [285] Satyavani, T.V.S.L., Ramya Kiran, B., Rajesh Kumar, V., Srinivas Kumar, A., and Naidu, S. V. 2016. Effect of particle size on dc conductivity, activation energy and diffusion coefficient of lithium iron phosphate in Li-ion cells. *Engineering Science and Technology, an International Journal* 19, 1, 40–44.
- [286] Andre, D., Meiler, M., Steiner, K., Wimmer, C., Soczka-Guth, T., and Sauer, D. U. 2011. Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. I. Experimental investigation. *Journal of Power Sources* 196, 12, 5334–5341.

Literaturverzeichnis

- [287] Choi, W., Shin, H.-C., Kim, J. M., Choi, J.-Y., and Yoon, W.-S. 2020. Modeling and Applications of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for Lithium-ion Batteries. *J. Electrochem. Sci. Technol.* 11, 1, 1–13.
- [288] Nie, M., Demeaux, J., Young, B. T., Heskett, D. R., Chen, Y., Bose, A., Woicik, J. C., and Lucht, B. L. 2015. Effect of Vinylene Carbonate and Fluoroethylene Carbonate on SEI Formation on Graphitic Anodes in Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 162, 13, A7008–A7014.
- [289] McShane, E. J., Niemann, V. A., Benedek, P., Fu, X., Nielander, A. C., Chorkendorff, I., Jaramillo, T. F., and Cargnello, M. 2023. Quantifying Influence of the Solid-Electrolyte Interphase in Ammonia Electrosynthesis. *ACS Energy Lett.* 8, 10, 4024–4032.
- [290] Deng, Z., Zhang, Z., Lai, Y., Liu, J., Li, J., and Liu, Y. 2013. Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of a Lithium/Sulfur Battery. Modeling and Analysis of Capacity Fading. *J. Electrochem. Soc.* 160, 4, A553-A558.
- [291] Wu, F., Chen, J., Chen, R., Wu, S., Li, L., Chen, S., and Zhao, T. 2011. Sulfur/Polythiophene with a Core/Shell Structure. Synthesis and Electrochemical Properties of the Cathode for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Phys. Chem. C* 115, 13, 6057–6063.
- [292] Yoshinari, T., Mori, T., Otani, K., Munesada, T., Yamamoto, K., Uchiyama, T., Fukuda, K., Koyama, Y., Hagiwara, R., Orikasa, Y., and Uchimoto, Y. 2019. Quantitative Elucidation of the Non-Equilibrium Phase Transition in LiFePO₄ via the Intermediate Phase. *Chem. Mater.* 31, 18, 7160–7166.
- [293] Luo, J., Yao, S., Liu, R., Kan, X., Yang, Y., and Cheng, J. 2022. Study on Ion Transport Mechanism of Zinc-Nickel Single-Flow Battery with Different Porous Electrode Structures based on Lattice Boltzmann Method. *J. Electrochem. Soc.* 169, 5, 50518.
- [294] Gupta, S., Datt, R., Mishra, A., Tsoi, W. C., Patra, A., and Bober, P. 2022. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene). Poly(styrene sulfonate) in antibacterial, tissue engineering and biosensors applications: Progress, challenges and perspectives. *J of Applied Polymer Sci* 139, 30, 54.
- [295] Wang, Y. and Willenbacher, N. 2022. Phase-Change-Enabled, Rapid, High-Resolution Direct Ink Writing of Soft Silicone. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* 34, 15, e2109240.
- [296] Wojcik, P. J., Santos, L., Pereira, L., Martins, R., and Fortunato, E. 2015. Tailoring nanoscale properties of tungsten oxide for inkjet printed electrochromic devices. *Nanoscale* 7, 5, 1696–1708.
- [297] Chen, D., Long, Y., Wu, Z., Dong, X., Wang, N., Yu, J., Han, D., Tao, Y., and Yang, Q.-H. 2022. A Gelation-Assisted Approach for Versatile MXene Inks. *Adv Funct Materials* 32, 36.
- [298] Huang, Q. and Zhu, Y. 2018. Gravure Printing of Water-based Silver Nanowire ink on Plastic Substrate for Flexible Electronics. *Scientific reports* 8, 1, 15167.
- [299] Liu, S., Li, J., Shi, X., Gao, E., Xu, Z., Tang, H., Tong, K., Pei, Q., Liang, J., and Chen, Y. 2017. Rollerball-Pen-Drawing Technology for Extremely Foldable Paper-Based Electronics. *Adv Elect Materials* 3, 7.

Literaturverzeichnis

- [300] Xing, X., Sun, G., Li, Z., and Ngai, T. 2012. Stabilization of colloidal suspensions. Competing effects of nanoparticle halos and depletion mechanism. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 28, 46, 16022–16028.
- [301] Ankireddy, K., Vunnam, S., Kellar, J., and Cross, W. 2013. Highly conductive short chain carboxylic acid encapsulated silver nanoparticle based inks for direct write technology applications. *J. Mater. Chem. C* 1, 3, 572–579.
- [302] Liu, K., Zhang, Q., Thapaliya, B. P., Sun, X.-G., Ding, F., Liu, X., Zhang, J., and Dai, S. 2020. In situ polymerized succinonitrile-based solid polymer electrolytes for lithium ion batteries. *Solid State Ionics* 345, 2, 115159.
- [303] Qiu, G., Shi, Y., and Huang, B. 2022. A highly ionic conductive succinonitrile-based composite solid electrolyte for lithium metal batteries. *Nano Res.* 15, 6, 5153–5160.
- [304] Barnes, H. A., Hutton, J. F., and Walters, K. 2005, ©1989. *An introduction to rheology*. Rheology Series vol. 3. Elsevier; Distributors for the U.S. and Canada, Elsevier Science Pub. Co, Amsterdam, New York.
- [305] McLeish, T. C. B. 2020. Polymer Physics. In *Encyclopedia of Complexity and Systems Science*, R. A. Meyers, Ed. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1–32. DOI=10.1007/978-3-642-27737-5_409-2.
- [306] Ohno, H., Ito, Y., and Yamaguchi, N. 1991. Polyelectrolyte-like behavior of polyethylene oxide/LiClO₄ mixture in chloroform or chloroform/dimethylformamide mixed solvent. *Polymers for Advanced Techs* 2, 5, 213–217.
- [307] Mohd Tajudin, M. A., Hanibah, H., and Darji, D. 2023. Limiting molar conductivity behaviour of ENR-50 electrolyte in mixed solvent system at ambient temperature. *ajc* 35, 12, 3111–3117.
- [308] Jiang, L., Huang, X., Tian, C., Zhong, Y., Yan, M., Miao, C., Wu, T., and Zhou, X. 2023. Preparation and Characterization of Porous Cellulose Acetate Nanofiber Hydrogels. *Gels (Basel, Switzerland)* 9, 6.
- [309] Sudiarti, T., Wahyuningrum, D., Bundjali, B., and Arcana, I. M. 2019. Thermal Stability and Morphology Analysis of Polymer Electrolyte Membranes Prepared from Cellulose Acetate-LiClO₄. *KEM* 811, 120–125.
- [310] Fan, L.-Z., Hu, Y.-S., Bhattacharyya, A. J., and Maier, J. 2007. Succinonitrile as a Versatile Additive for Polymer Electrolytes. *Adv Funct Materials* 17, 15, 2800–2807.
- [311] Khoshkava, V. and Kamal, M. R. 2014. Effect of cellulose nanocrystals (CNC) particle morphology on dispersion and rheological and mechanical properties of polypropylene/CNC nanocomposites. *ACS applied materials & interfaces* 6, 11, 8146–8157.
- [312] Ghannam, M. T., Selim, M. Y. E., Zekri, A. Y., and Esmail, N. 2022. Viscoelastic Behavior of Crude Oil-Gum Emulsions in Enhanced Oil Recovery. *Polymers* 14, 5.
- [313] Wang, Q., Wang, J., Lu, Q., Detamore, M. S., and Berkland, C. 2010. Injectable PLGA based colloidal gels for zero-order dexamethasone release in cranial defects. *Biomaterials* 31, 18, 4980–4986.

Literaturverzeichnis

- [314] Dudukovic, N. A., Wong, L. L., Du Nguyen, T., Destino, J. F., Yee, T. D., Ryerson, F. J., Suratwala, T., Duoss, E. B., and Dylla-Spears, R. 2018. Predicting Nanoparticle Suspension Viscoelasticity for Multimaterial 3D Printing of Silica–Titania Glass. *ACS Appl. Nano Mater.* 1, 8, 4038–4044.
- [315] Gaddam, A., Brazete, D. S., Neto, A. S., Nan, B., and Ferreira, J. M. F. 2021. Three-dimensional printing of zirconia scaffolds for load bearing applications. Study of the optimal fabrication conditions. *Journal of the American Ceramic Society* 104, 9, 4368–4380.
- [316] Ao, S., Guo, Z., Song, Y., Fang, D., and Bao, Y. 2022. Clog-Free, Low-Cost, and Uniform Electrode Inks for 3D Printed Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* 5, 6, 6970–6979.
- [317] Zhang, J., Allardyce, B. J., Rajkhowa, R., Zhao, Y., Dilley, R. J., Redmond, S. L., Wang, X., and Liu, X. 2018. 3D Printing of Silk Particle-Reinforced Chitosan Hydrogel Structures and Their Properties. *ACS biomaterials science & engineering* 4, 8, 3036–3046.
- [318] Sriphutkiat, Y. and Zhou, Y. 2019. Acoustic manipulation of microparticle in a cylindrical tube for 3D printing. *RPJ* 25, 5, 925–938.
- [319] Huan, S., Mattos, B. D., Ajdary, R., Xiang, W., Bai, L., and Rojas, O. J. 2019. Two-Phase Emulgels for Direct Ink Writing of Skin-Bearing Architectures. *Adv Funct Materials* 29, 40.
- [320] Liu, W., Erol, O., and Gracias, D. H. 2020. 3D Printing of an In Situ Grown MOF Hydrogel with Tunable Mechanical Properties. *ACS applied materials & interfaces* 12, 29, 33267–33275.
- [321] Kang, H. and Nam, Y. 2022. The Effect of Electrostatic Force between the Nanoparticles and the Substrate on the Uniform Assembly of Inkjet-Printed Nanoparticles. *J. Flex. Print. Electron.* 1, 1, 79–89.
- [322] Khandavalli, S., Park, J. H., Kariuki, N. N., Myers, D. J., Stickel, J. J., Hurst, K., Neyerlin, K. C., Ulsh, M., and Mauger, S. A. 2018. Rheological Investigation on the Microstructure of Fuel Cell Catalyst Inks. *ACS applied materials & interfaces* 10, 50, 43610–43622.
- [323] Peng, P., Chen, C., Niu, J., Shi, L., Liu, J., Chen, G., Liu, Z., and XU, D. 2020. *Flash Assisted Synthesis and Electrical Performance of MnO₂-doped ZnO-Bi₂O₃-based Ceramics*.
- [324] Du, J., Shintay, S., and Zhang, X. 2008. Diameter control of electrospun polyacrylonitrile/iron acetylacetone ultrafine nanofibers. *J Polym Sci B Polym Phys* 46, 15, 1611–1618.
- [325] Ben-Arfa, B. A. E., Neto, A. S., Miranda Salvado, I. M., Pullar, R. C., and Ferreira, J. M. F. 2019. Robocasting. Prediction of ink printability in solgel bioactive glass. *Journal of the American Ceramic Society* 102, 4, 1608–1618.
- [326] Loke, G., Yuan, R., Rein, M., Khudiyev, T., Jain, Y., Joannopoulos, J., and Fink, Y. 2019. Structured multimaterial filaments for 3D printing of optoelectronics. *Nature communications* 10, 1, 4010.
- [327] Schuster, F., Hirth, T., and Weber, A. 2019. Reactive inkjet printing of polyethylene glycol and isocyanate based inks to create porous polyurethane structures. *J of Applied Polymer Sci* 136, 3, 43361.

Literaturverzeichnis

- [328] Abdul-Hussain, M. A., Jaleel, Q. N., Hammadi, M. E., and Mohammed, M. A. 2024. Thermal simulation of laser-induced forward transfer for Au donor film. *J Opt* 52, 1, 100535.
- [329] Potts, S.-J., Korochkina, T., Holder, A., Jewell, E., Phillips, C., and Claypole, T. 2022. The influence of carbon morphologies and concentrations on the rheology and electrical performance of screen-printed carbon pastes. *J Mater Sci* 57, 4, 2650–2666.
- [330] Gao, C., Xing, T., and Chen, G. 2020. Effect of Polyol Molecular Structure on Fluidity, Surface Tension, and Printed Pattern Sharpness of Disperse Dye Inks. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 36, 46, 14130–14144.
- [331] Yuan, J., Yi, C., Jiang, H., Liu, F., and Cheng, G. J. 2021. Direct Ink Writing of Hierarchically Porous Cellulose/Alginate Monolithic Hydrogel as a Highly Effective Adsorbent for Environmental Applications. *ACS Appl. Polym. Mater.* 3, 2, 699–709.
- [332] Gupta, R. K. and Rhee, H.-W. 2013. Plasticizing effect of K⁺ ions and succinonitrile on electrical conductivity of poly(ethylene oxide)-succinonitrile/KI-I₂ redox-couple solid polymer electrolyte. *The journal of physical chemistry. B* 117, 24, 7465–7471.
- [333] Heinze, D., Mang, T., Peter, K., Möller, M., and Weichold, O. 2014. Synthesis of low molecular weight poly(vinyl acetate) and its application as plasticizer. *J of Applied Polymer Sci* 131, 9, VI/545.
- [334] Ebers, L.-S. and Laborie, M.-P. 2020. Direct Ink Writing of Fully Bio-Based Liquid Crystalline Lignin/Hydroxypropyl Cellulose Aqueous Inks. Optimization of Formulations and Printing Parameters. *ACS Appl. Bio Mater.* 3, 10, 6897–6907.
- [335] Oh, Y., Lee, S., Lee, N. K., and Rhee, J.-K. 2024. Improving the Three-Dimensional Printability of Potato Starch Loaded onto Food Ink. *Journal of microbiology and biotechnology* 34, 4, 891–901.
- [336] Yuk, H. and Zhao, X. 2018. A New 3D Printing Strategy by Harnessing Deformation, Instability, and Fracture of Viscoelastic Inks. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* 30, 6.
- [337] Pullanchiyodan, A. and Surendran, K. P. 2016. Formulation of Sol–Gel Derived Bismuth Silicate Dielectric Ink for Flexible Electronics Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* 55, 26, 7108–7115.
- [338] Chen, S., Su, M., Zhang, C., Gao, M., Bao, B., Yang, Q., Su, B., and Song, Y. 2015. Fabrication of Nanoscale Circuits on Inkjet-Printing Patterned Substrates. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* 27, 26, 3928–3933.
- [339] Beedasy, V. and Smith, P. J. 2020. Printed Electronics as Prepared by Inkjet Printing. *Materials (Basel, Switzerland)* 13, 3, 704.
- [340] Sim, I., Park, S., Shin, K.-Y., Yang, C., Kang, H., Hwang, J. Y., and Moon, S.-J. 2023. Inkjet Printing of High Aspect Ratio Silver Lines via Laser-Induced Selective Surface Wetting Technique. *Coatings* 13, 4, 683.
- [341] Rocha, V. G., Saiz, E., Tirichenko, I. S., and García-Tuñón, E. 2020. Direct ink writing advances in multi-material structures for a sustainable future. *J. Mater. Chem. A* 8, 31, 15646–15657.

Literaturverzeichnis

- [342] Tagliaferri, S., Panagiotopoulos, A., and Mattevi, C. 2021. Direct ink writing of energy materials. *Mater. Adv.* 2, 2, 540–563.
- [343] Heggset, E. B., Strand, B. L., Sundby, K. W., Simon, S., Chinga-Carrasco, G., and Syverud, K. 2019. Viscoelastic properties of nanocellulose based inks for 3D printing and mechanical properties of CNF/alginate biocomposite gels. *Cellulose* 26, 1, 581–595.
- [344] Agrawal, R. and García-Tuñón, E. 2024. Interplay between yielding, ‘recovery’, and strength of yield stress fluids for direct ink writing. New insights from oscillatory rheology. *Soft Matter* 20, 37, 7429–7447.
- [345] Akbar, A., Weng, J., Zhang, X., Li, P., Ye, G., and Zhou, X. 2024. Impact of Active Particle in Lithium-Ion Battery Probed by a Microstructure Resolved Model. *Ind. Eng. Chem. Res.* 63, 20, 8971–8982.
- [346] Le Li, Meng, J., Bao, X., Huang, Y., Yan, X.-P., Qian, H.-L., Zhang, C., and Liu, T. 2023. Direct-Ink-Write 3D Printing of Programmable Micro-Supercapacitors from MXene-Regulating Conducting Polymer Inks. *Advanced Energy Materials* 13, 9, 101312.
- [347] Zhu, M., Park, J., Sastry, A. M., and Lu, W. 2014. Numerical Study of Interaction and Aggregation of Non-Spherical Particles in Forming Li-Ion Battery Cathodes. *J. Electrochem. Soc.* 161, 9, A1247-A1252.
- [348] Hatzell, K. B., Fan, L., Beidaghi, M., Boota, M., Pomerantseva, E., Kumbur, E. C., and Gogotsi, Y. 2014. Composite manganese oxide percolating networks as a suspension electrode for an asymmetric flow capacitor. *ACS applied materials & interfaces* 6, 11, 8886–8893.
- [349] Wu, S., Yu, B., Wu, Z., Fang, S., Shi, B., and Yang, J. 2018. Effect of particle size distribution on the electrochemical performance of micro-sized silicon-based negative materials. *RSC Adv.* 8, 16, 8544–8551.
- [350] Roberts, M. R., Madsen, A., Nicklin, C., Rawle, J., Palmer, M. G., Owen, J. R., and Hector, A. L. 2014. Direct Observation of Active Material Concentration Gradients and Crystallinity Breakdown in LiFePO₄ Electrodes During Charge/Discharge Cycling of Lithium Batteries. *J. Phys. Chem. C* 118, 13, 6548–6557.
- [351] Knehr, K. W., Brady, N. W., Cama, C. A., Bock, D. C., Lin, Z., Lininger, C. N., Marschilok, A. C., Takeuchi, K. J., Takeuchi, E. S., and West, A. C. 2015. Modeling the Mesoscale Transport of Lithium-Magnetite Electrodes Using Insight from Discharge and Voltage Recovery Experiments. *J. Electrochem. Soc.* 162, 14, A2817-A2826.
- [352] Hwangbo, S. A., Kwak, M., Kim, J., and Lee, T. G. 2021. Novel Surfactant-Free Water Dispersion Technique of TiO₂ NPs Using Focused Ultrasound System. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)* 11, 2.
- [353] Nagata, H. and Akimoto, J. 2021. Excellent Deformable Oxide Glass Electrolytes and Oxide-Type All-Solid-State Li₂S-Si Batteries Employing These Electrolytes. *ACS applied materials & interfaces* 13, 30, 35785–35794.
- [354] Oriasa, Y., Gogyo, Y., Yamashige, H., Katayama, M., Chen, K., Mori, T., Yamamoto, K., Masese, T., Inada, Y., Ohta, T., Siroma, Z., Kato, S., Kinoshita, H., Arai, H., Ogumi, Z., and

Literaturverzeichnis

- Uchimoto, Y. 2016. Ionic Conduction in Lithium Ion Battery Composite Electrode Governs Cross-sectional Reaction Distribution. *Scientific reports* 6, 26382.
- [355] Kitada, K., Murayama, H., Fukuda, K., Arai, H., Uchimoto, Y., and Ogumi, Z. 2017. Effect of Potential Profile on Battery Capacity Decrease during Continuous Cycling. *J. Phys. Chem. C* 121, 11, 6018–6023.
- [356] Wu, J., Ju, Z., Zhang, X., Xu, X., Takeuchi, K. J., Marschilok, A. C., Takeuchi, E. S., and Yu, G. 2022. Low-Tortuosity Thick Electrodes with Active Materials Gradient Design for Enhanced Energy Storage. *ACS nano* 16, 3, 4805–4812.
- [357] Park, C., Lee, S., Kim, K., Kim, M., Choi, S., and Shin, D. 2019. Electrochemical Properties of Composite Cathode Using Bimodal Sized Electrolyte for All-Solid-State Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 166, 3, A5318-A5322.
- [358] Fardel, R., Nagel, M., Nüesch, F., Lippert, T., and Wokaun, A. 2010. Laser-Induced Forward Transfer of Organic LED Building Blocks Studied by Time-Resolved Shadowgraphy. *J. Phys. Chem. C* 114, 12, 5617–5636.
- [359] Fakhfakh, S., Ghorbel, N., Jbara, O., Rondot, S., Martin, D., Fakhfakh, Z., and Kallel, A. 2004. A new method for charge trapping measurement during electron beam irradiation. Application to glass containing alkali ions and single-crystalline quartz. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37, 15, 2181–2190.
- [360] Méry, A., Rousselot, S., Lepage, D., and Dollé, M. 2021. A Critical Review for an Accurate Electrochemical Stability Window Measurement of Solid Polymer and Composite Electrolytes. *Materials (Basel, Switzerland)* 14, 14.
- [361] Guo, J., Ma, Y., Zhao, K., Wang, Y., Yang, B., Cui, J., and Yan, X. 2019. High-Performance and Ultra-Stable Aqueous Supercapacitors Based on a Green and Low-Cost Water-In-Salt Electrolyte. *ChemElectroChem* 6, 21, 5433–5438.
- [362] Xiao, J., Xu, W., Wang, D., and Zhang, J.-G. 2010. Hybrid Air-Electrode for Li/Air Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 157, 3, A294.
- [363] Li, M., Lu, J., Chen, Z., and Amine, K. 2018. 30 Years of Lithium-Ion Batteries. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, e1800561.
- [364] Jawad, M. k. 2019. Investigate Salts type and concentration on the conductivity of Polymer Electrolyte. *IJP* 17, 42, 42–50.
- [365] Ali, A., Alabbosh, K. F. S., Naveed, A., Uddin, A., Chen, Y., Aziz, T., Moradian, J. M., Imran, M., Yin, L., Hassan, M., Qureshi, W. A., Ullah, M. W., Fan, Z., and Guo, L. 2022. Evaluation of the Dielectric and Insulating Properties of Newly Synthesized Ethylene/1-Hexene/4-Vinylcyclohexene Terpolymers. *ACS omega* 7, 35, 31509–31519.
- [366] Padmanathan, N., Selladurai, S., and Razeeb, K. M. 2015. Ultra-fast rate capability of a symmetric supercapacitor with a hierarchical Co₃O₄ nanowire/nanoflower hybrid structure in non-aqueous electrolyte. *RSC Adv.* 5, 17, 12700–12709.
- [367] Saito, Y., Kataoka, H., Capiglia, C., and Yamamoto, H. 2000. Ionic Conduction Properties of PVDF-HFP Type Gel Polymer Electrolytes with Lithium Imide Salts. *J. Phys. Chem. B* 104, 9, 2189–2192.

Literaturverzeichnis

- [368] Aziz, S. B., Abdullah, O. G., Rasheed, M. A., and Ahmed, H. M. 2017. Effect of High Salt Concentration (HSC) on Structural, Morphological, and Electrical Characteristics of Chitosan Based Solid Polymer Electrolytes. *Polymers* 9, 6.
- [369] Wang, J., Yang, J., Shen, L., Guo, Q., He, H., and Yao, X. 2021. Synergistic Effects of Plasticizer and 3D Framework toward High-Performance Solid Polymer Electrolyte for Room-Temperature Solid-State Lithium Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* 4, 4, 4129–4137.
- [370] Brett, C. M. A. and Brett, A. M. O. 2005. *Electrochemistry. Principles, methods, and applications*. Oxford science publications. Oxford University Press, Oxford.
- [371] Su, Y.-S. and Manthiram, A. 2012. Lithium-sulphur batteries with a microporous carbon paper as a bifunctional interlayer. *Nature communications* 3, 1166.
- [372] Sun, B., Chen, Y. F., Xiang, K. X., Gong, W. Q., and Chen, H. 2010. Electrochemical Properties of $\text{Li}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ Composite Cathode for Lithium-Ion Batteries. *AMR* 146-147, 1233–1237.
- [373] Gaikwad, A. M., Khau, B. V., Davies, G., Hertzberg, B., Steingart, D. A., and Arias, A. C. 2015. A High Areal Capacity Flexible Lithium-Ion Battery with a Strain-Compliant Design. *Advanced Energy Materials* 5, 3, 3.
- [374] Deiner, L. J., Bezerra, C. A. G., Howell, T. G., and Powell, A. S. 2019. Digital Printing of Solid-State Lithium-Ion Batteries. *Adv Eng Mater* 21, 11, 101941B.
- [375] Gao, X. and Xu, J. 2024. Impedance Inhomogeneity in SiO/Gr Composite Anode. *Small Science* 4, 7, 20902.
- [376] Jiang, F. and Peng, P. 2016. Elucidating the Performance Limitations of Lithium-ion Batteries due to Species and Charge Transport through Five Characteristic Parameters. *Scientific reports* 6, 32639.
- [377] Kim, J., Kim, M.-S., Lee, Y., Kim, S.-Y., Sung, Y.-E., and Ko, S. H. 2022. Hierarchically Structured Conductive Polymer Binders with Silver Nanowires for High-Performance Silicon Anodes in Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 14, 15, 17340–17347.
- [378] Yang, L., Yang, F., Li, K., Shen, W., Xu, T., Xu, X., Zhou, Y., Zhong, M., Zheng, M., and Di Wei. 2021. Screen-printable and flexible in-plane micro-supercapacitors with fractal electrode design. *Flex. Print. Electron.* 6, 2, 25008.
- [379] Chen, W., Li, G., Pei, A., Li, Y., Liao, L., Wang, H., Wan, J., Liang, Z., Chen, G., Zhang, H., Wang, J., and Cui, Y. 2018. A manganese–hydrogen battery with potential for grid-scale energy storage. *Nat Energy* 3, 5, 428–435.
- [380] Yamaguchi, T., Matsui, R., and Koda, S. 2013. Relationship between microviscosity and high-frequency viscosity of polymer gel electrolytes. *The journal of physical chemistry. B* 117, 23, 7077–7083.
- [381] Zhang, Y., Tang, Q., Zhang, Y., Wang, J., Stimming, U., and Lee, A. A. 2020. Identifying degradation patterns of lithium ion batteries from impedance spectroscopy using machine learning. *Nature communications* 11, 1, 1706.
- [382] Singh, M., Rana, T. R., Kim, S., Kim, K., Yun, J. H., and Kim, J. 2016. Silver Nanowires Binding with Sputtered ZnO to Fabricate Highly Conductive and Thermally Stable

Literaturverzeichnis

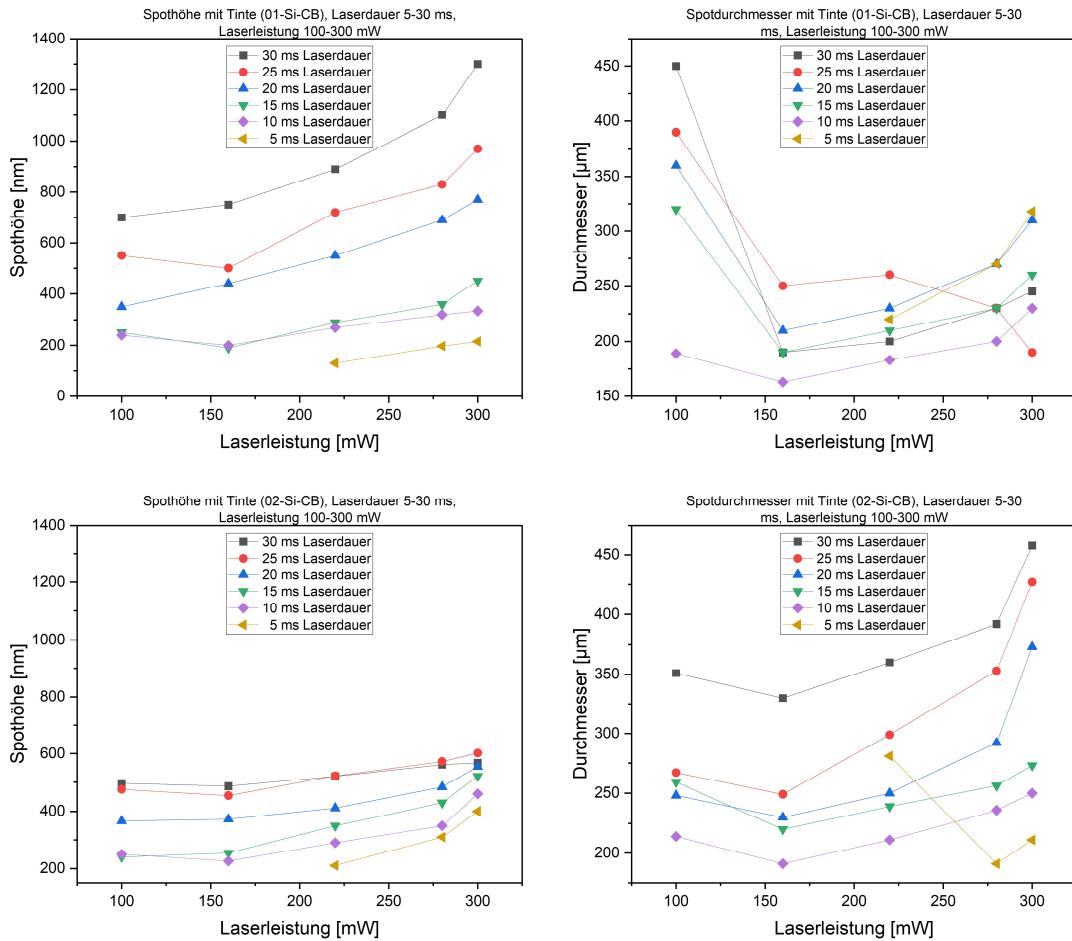
- Transparent Electrode for Solar Cell Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 20, 12764–12771.
- [383] Nigam, R. and Kar, K. K. 2023. Effect of simple cubic, face-centered cubic, and body-centered cubic-electrodes on the electric double layer capacitance of supercapacitors. *Nanotechnology* 34, 46.
- [384] Wang, J., Sun, X., Zhao, H., Xu, L., Xia, J., Luo, M., Yang, Y., and Du, Y. 2019. Superior-Performance Aqueous Zinc Ion Battery Based on Structural Transformation of MnO₂ by Rare Earth Doping. *J. Phys. Chem. C* 123, 37, 22735–22741.
- [385] Ren, L., Yu, G., Xu, H., Wang, W., Jiang, Y., Ji, M., and Li, S. 2021. Doping-Induced Static Activation of MnO₂ Cathodes for Aqueous Zn-Ion Batteries. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 9, 36, 12223–12232.
- [386] Corpuz, R. D., Juan-Corpuz, L. M. D., Nguyen, M. T., Yonezawa, T., Wu, H.-L., Somwangthanaroj, A., and Kheawhom, S. 2020. Binder-Free α -MnO₂ Nanowires on Carbon Cloth as Cathode Material for Zinc-ion Batteries. *International journal of molecular sciences* 21, 9.
- [387] Anagha, P., Gopan G. S., S., and Abraham, N. 2023. Simulation Studies on the Design and Analysis of Interdigital and Fractal-Based Micro-Supercapacitors. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 12, 6, 61003.
- [388] Banerjee, P., Kumar, N. S., Franco, A., Swain, A. K., and Chandra Babu Naidu, K. 2020. Insights into the Dielectric Loss Mechanism of Bianisotropic FeSi/SiC Composite Materials. *ACS omega* 5, 40, 25968–25972.
- [389] Xu, S. J., Luo, Y. F., Zhong, W., and Qiao, G. J. 2011. An Efficient Metal Conductor Paste/Nanoporous Carbon Composite Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells. *AMR* 347-353, 390–393.
- [390] Zhang, D., Li, Z., Li, G., Zhang, M., and Yan, Y. 2019. Electrochemical Performance of Iron-doped Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O₂ Cathode Materials Prepared by Combustion Synthesis. *ChemistrySelect* 4, 45, 13058–13063.
- [391] Li, Z., Wang, H., Zhong, Y., Yuan, L., Huang, Y., and Li, Z. 2022. Highly Reversible and Anticorrosive Zn Anode Enabled by a Ag Nanowires Layer. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 14, 7, 9097–9105.
- [392] Hashimoto, K., Tatara, R., Ueno, K., Dokko, K., and Watanabe, M. 2021. Design of Polymer Network and Li⁺ Solvation Enables Thermally and Oxidatively Stable, Mechanically Reliable, and Highly Conductive Polymer Gel Electrolyte for Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 168, 9, 90538.
- [393] Tokranov, A., Sheldon, B. W., Li, C., Minne, S., and Xiao, X. 2014. In situ atomic force microscopy study of initial solid electrolyte interphase formation on silicon electrodes for Li-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 9, 6672–6686.
- [394] Mai, L., Dong, F., Xu, X., Luo, Y., An, Q., Zhao, Y., Pan, J., and Yang, J. 2013. Cucumber-like V₂O₅/poly(3,4-ethylenedioxythiophene)&MnO₂ nanowires with enhanced electrochemical cyclability. *Nano letters* 13, 2, 740–745.

Literaturverzeichnis

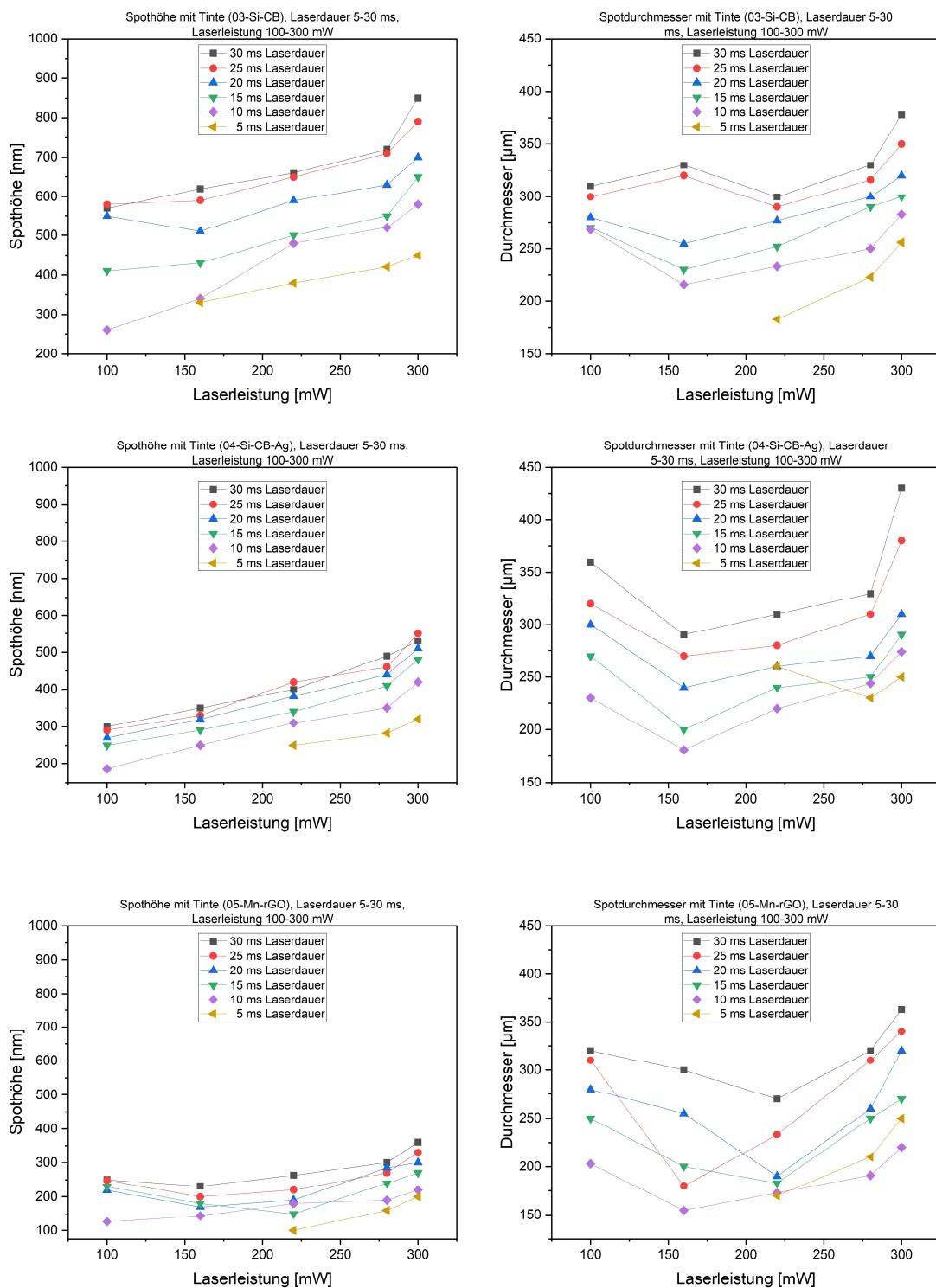
- [395] Zhou, Y., Yang, Q. H., and Dong, J. 2020. Ni-MnO₂ Synthesized by One-Step Liquid Phase Coprecipitation as Promising Electrode Materials for Supercapacitor. *MSF* 999, 21–27.
- [396] Yang, Y., Xiao, L., Zhao, Y., and Wang, F. 2008. Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Characterization of α-MnO₂ Nanorods as Cathode Material for Lithium Batteries. *International Journal of Electrochemical Science* 3, 1, 67–74.
- [397] Obrovac, M. N. and Christensen, L. 2004. Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction. *Electrochemical and Solid-State Letters* 7, 5, A93.
- [398] Hu, Y., Wang, X., Xiao, J., Hou, J., Jiao, S., and Zhu, H. 2013. Electrochemical Behavior of Silicon (IV) Ion in BaF₂ -CaF₂ -SiO₂ Melts at 1573K. *J. Electrochem. Soc.* 160, 3, D81-D84.
- [399] Wang, H., Thiele, A., and Pilon, L. 2013. Simulations of Cyclic Voltammetry for Electric Double Layers in Asymmetric Electrolytes. A Generalized Modified Poisson–Nernst–Planck Model. *J. Phys. Chem. C* 117, 36, 18286–18297.
- [400] Liu, Y., Qin, Z., Yang, X., and Sun, X. 2022. A Long-Life Manganese Oxide Cathode Material for Aqueous Zinc Batteries with a Negatively Charged Porous Host to Promote the Back-Deposition of Dissolved Mn²⁺. *Adv Funct Materials* 32, 10.
- [401] Gao, F., Shi, W., Jiang, B., Xia, Z., Zhang, L., and An, Q. 2023. Ni/Fe Bimetallic Ions Co-Doped Manganese Dioxide Cathode Materials for Aqueous Zinc-Ion Batteries. *Batteries* 9, 1, 50.
- [402] Liu, G. Y., Li, Y. N., Guo, J. M., and Wang, B. S. 2010. A Porous Carbon Prepared by Using a Mordenite Mineral as Template and its Cyclic Voltammetry Study in H₂SO₄. *AMR* 143-144, 749–752.
- [403] Shin, I., Lee, K., Kim, E., and Kim, T.-H. 2018. Poly(Ethylene Glycol)-Crosslinked Poly(Vinyl Pyridine)-based Gel Polymer Electrolytes. *Bulletin Korean Chem Soc* 39, 9, 1058–1065.
- [404] Mouraliraman, D., Shaji, N., Praveen, S., Nanthagopal, M., Ho, C. W., Varun Karthik, M., Kim, T., and Lee, C. W. 2022. Thermally Stable PVDF-HFP-Based Gel Polymer Electrolytes for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)* 12, 7.
- [405] Xue, Z., He, D., and Xie, X. 2015. Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* 3, 38, 19218–19253.
- [406] Pfleger, W. 2018. A review of laser electrode processing for development and manufacturing of lithium-ion batteries. *Nanophotonics* 7, 3, 549–573.
- [407] Maurel, A., Grugeon, S., Armand, M., Fleutot, B., Courty, M., Prashantha, K., Davoisne, C., Tortajada, H., Panier, S., and Dupont, L. 2020. Overview on Lithium-Ion Battery 3D-Printing By Means of Material Extrusion. *ECS Trans.* 98, 13, 3–21.
- [408] Yu, T., Li, M., Yu, X., and Zhang, J., Eds. 2014. *Large Scale and High Yield Assembly of SWNTs by Sacrificial Electrode Method*.
- [409] Liu, S., Wang, T., Li, S., and Wang, X. 2022. Application Status of Sacrificial Biomaterials in 3D Bioprinting. *Polymers* 14, 11.

Anhänge

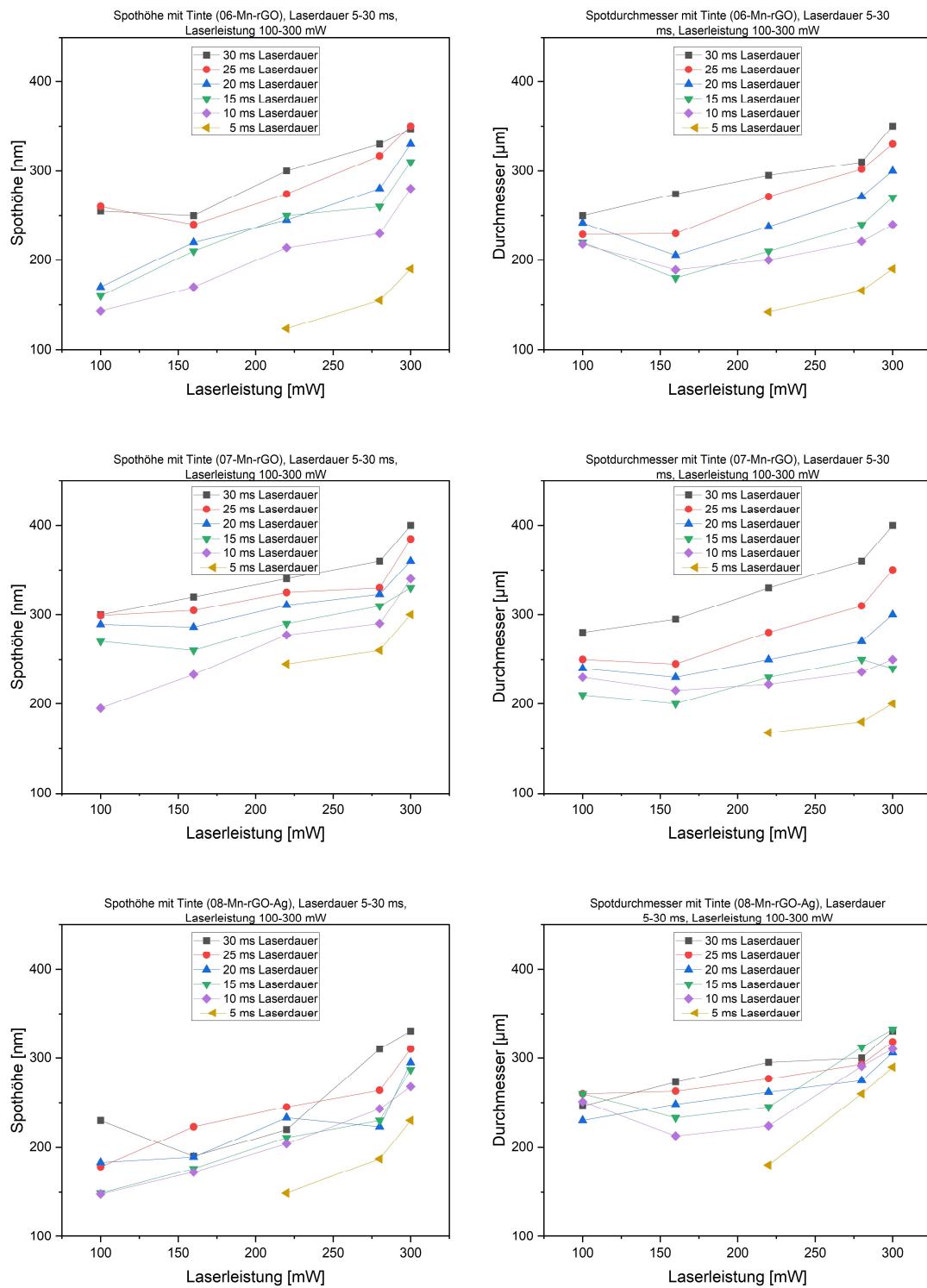
13 Anhänge



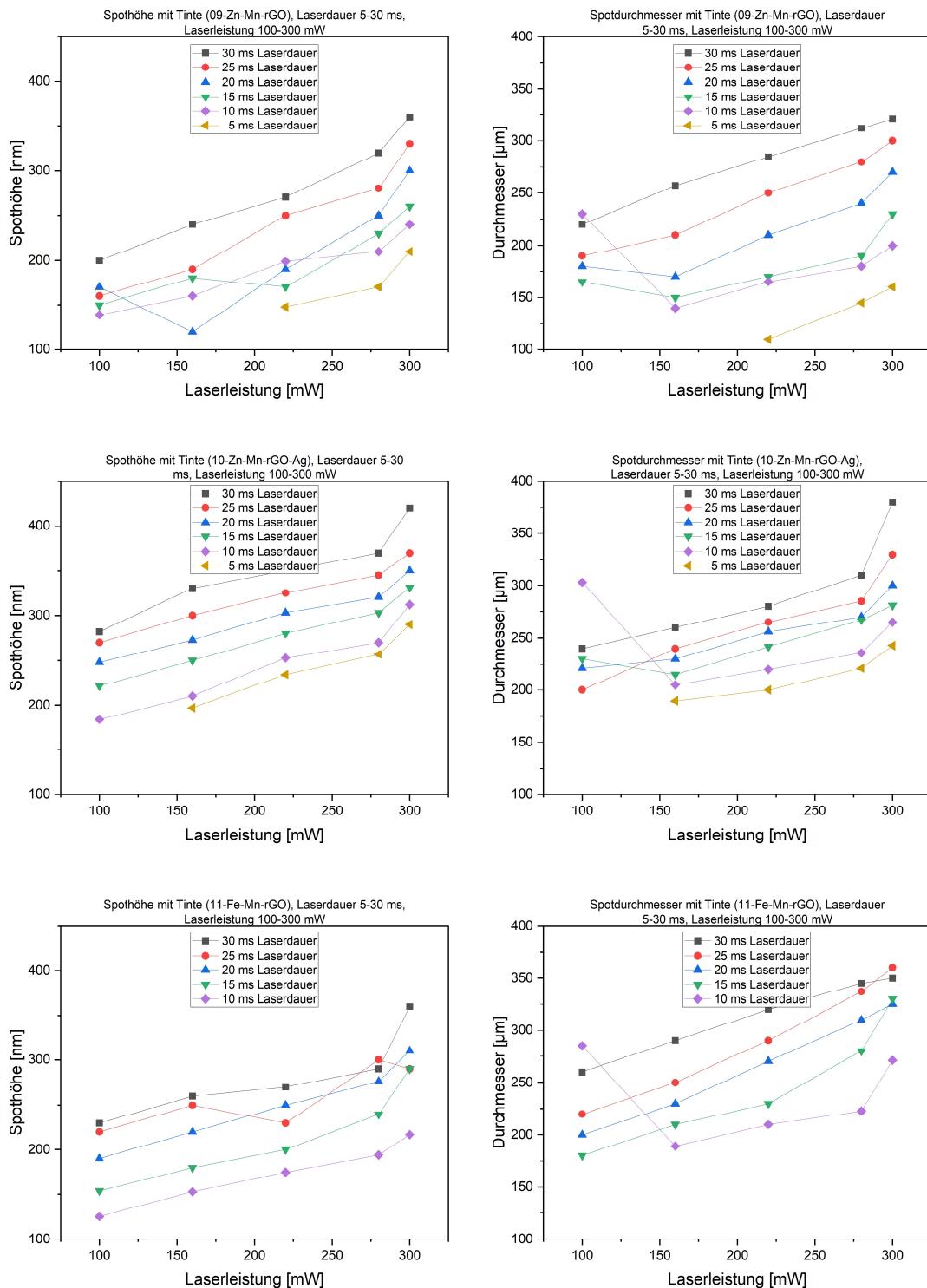
Anhänge



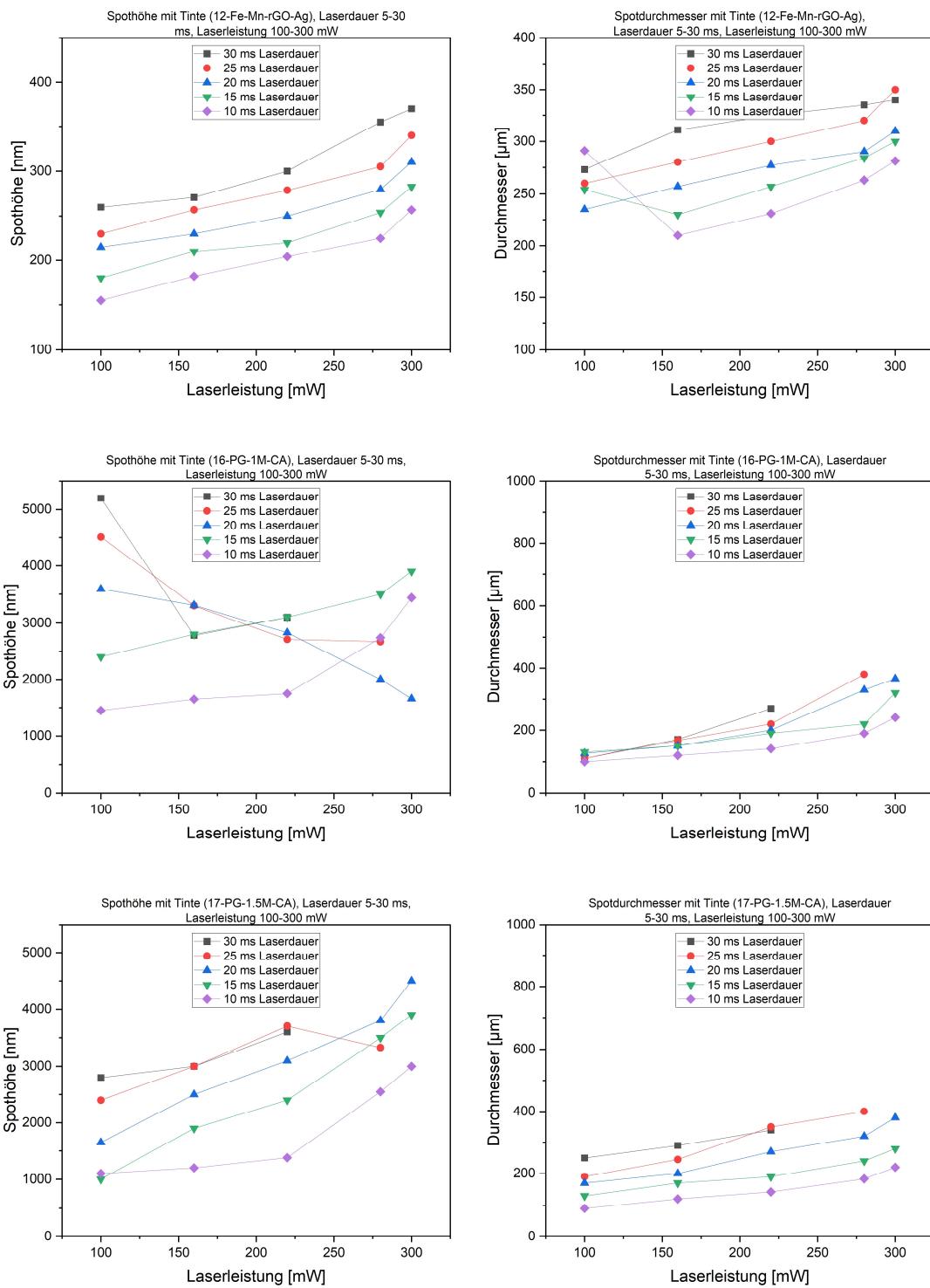
Anhänge



Anhänge



Anhänge



Anhänge

