



# **Mikrowellensynthese von mesoporösem Zinndioxid als Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien**

**Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg zur Erlangung des Grades und Titels**

**Doktor der Naturwissenschaften**

**-Dr. rer. nat.-**

**angenommene Dissertation**

**von**

**M. Sc. Florian Meyer**

**geb. am 23. März 1982**

**in Flensburg, Deutschland**

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2014 bis Juli 2017 am Lehrstuhl für Technische Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Wark angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. Michael Wark

Zweitgutachter: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus

Tag der Disputation: 13. März 2020

# Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Michael Wark für die Betreuung meiner Doktorarbeit in den vergangenen Jahren und die Möglichkeit diese Arbeit an seinem Lehrstuhl anzufertigen.

Herrn Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus danke ich für die freundliche Übernahme der Zweitbegutachtung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) danke ich für die Finanzierung meiner Promotionsstelle im Rahmen der Forschergruppe „molife – Mobilität von Lithium-Ionen in Festkörpern“ (FOR 1277, WA 1116/19-2).

Dr. Lidiya Komsiyyska und Janine Leppin vom DLR-Institut für Vernetzte Energiesysteme (ehemals NEXT ENERGY) danke ich für den Zugang zu Ihren Laboren zur Präparation meiner Elektroden und für die thermogravimetrischen Messungen.

Ralf Meyer und Alexander Gräfenstein vom Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung IFAM danke ich für den Bau der Pouch-Zellen.

Dr. Erhard Rhiel, Ute Friedrich und Edith Kieselhorst danke ich für die Aufnahme der TEM-Bilder sowie für die Durchführung der EDX-Messungen.

Prof. Dr. Jürgen Parisi danke ich für die freie Nutzung des Röntgendiffraktometers am Lehrstuhl für Energie- und Halbleiterforschung am Institut für Physik, sowie Dr. Martin Knipper und Ulf Mikolajczak für die technische Einweisung.

Den Mechanischen Werkstätten an der Universität Oldenburg danke ich für den Bau der Swagelok-Zellen-Zylinder.

Ein großes Dankeschön geht an alle Mitarbeiter des Lehrstuhls für Technische Chemie für die freundliche Arbeitsatmosphäre und entgegengebrachte Hilfe bei sämtlichen Problemen, die während dieser Arbeit auftraten. Dr. Dereje Hailu Taffa danke ich für die Durchführung der Röntgenphotoelektronenspektroskopie, Dr. Patrick Bottke danke ich

für die Durchführung der NMR-Spektroskopie, Bernd Werner und Rainer Bölts für die technische Unterstützung und Nicole Lenkering für die organisatorische Unterstützung während meiner Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie, meinen Freunden und meiner Freundin, Anna Dierks, für die Unterstützung während des Studiums und den ab und zu nötigen Tritt in den Hintern.

# Kurzzusammenfassung

Lithium-Ionen-Batterien stellen aufgrund ihrer hohen Energiedichte, ihrer geringen Selbstentladung, ihrer langen Lebensdauer im Vergleich zu anderen Batterietechnologien und aufgrund ihrer flexiblen Leichtbauweise die zukunftsweisende Batterietechnologie dar. Für die zukünftige Anwendung von Lithium-Ionen-Batterien in elektronischen Geräten oder elektronischen Fahrzeugen müssen Batterien mit höheren Zellspannungen und höheren spezifischen Kapazitäten entwickelt werden. Außerdem müssen sicherheitsrelevante Aspekte verbessert werden bei gleichzeitig niedrigen Produktionskosten.

Aus diesem Grund stellt  $\text{SnO}_2$  eine gute Wahl als Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien dar. Es besitzt im Vergleich zu kommerziellen Anoden aus Graphit, die eine max. theoretischen Kapazität von  $372 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  besitzen<sup>[1]</sup>, eine hohe theoretische Kapazität von  $782 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , Lithiumaufnahme und -abgabe finden bei einem niedrigen Potential von nur 0,6 V statt und in Kombination mit z. B. einer  $\text{LiCoO}_2$ -Kathode können Potentialdifferenzen von 3 V erreicht werden. Außerdem ist  $\text{SnO}_2$  kostengünstig, ungiftig sowie elektrochemisch und chemisch stabil. Die auftretenden Volumenänderungen durch Expansion und Kontraktion des  $\text{SnO}_2$  während der Lade- und Entladevorgänge können durch eine geordnete mesoporöse Struktur kompensiert werden. Durch die mesoporöse Struktur werden die Diffusionswege für die Lithium-Ionen verkürzt, durch die hohe Oberfläche entsteht eine hohe Anzahl von aktiven Zentren für die Lithiumeinlagerung und durch die mesoporöse Struktur können Volumenänderungen besser aufgefangen werden, wodurch die thermische und mechanische Stabilität verbessert wird.

In dieser Arbeit wurde  $\text{SnO}_2$  mit Hilfe von Mikrowellenstrahlung synthetisiert. Dabei wurde ein Gemisch aus Zinnsalz-Präkursor und Tensidlösung in einem Mikrowellenofen erhitzt, so dass am Ende  $\text{SnO}_2$  mit einer hohen spez. Oberfläche und einer mesoporös geordneten Struktur entsteht. Durch die Verwendung von Mikrowellenstrahlung konnte auf diese Weise die Reaktionszeit von mehreren Stunden auf wenige Minuten reduziert werden. Anschließend wurde das  $\text{SnO}_2$  im Hinblick auf die Verwendung als Anodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien strukturell und elektrochemisch charakterisiert.



# Abstract

Lithium-ion batteries are very prospective for future battery technology because of their high energy density, low self-discharge, longer lifespan in comparison with other battery technologies and their flexible and lightweight design. Future application e.g. in electronic devices or electric vehicles requires the development of batteries with high voltages and higher specific capacities than the established ones. Additionally, safety performance needs to be improved and the battery must be produced at low cost.

Therefore,  $\text{SnO}_2$  is a good choice as anode material in comparison with commercially available anodes made of graphite with a theoretical capacity of  $372 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[1]</sup> due to its high theoretical capacity of  $782 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , its low potential of lithium release and uptake at just  $\sim 0.6 \text{ V}$  vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , and its high potential of about  $3 \text{ V}$  in combination with e.g. a  $\text{LiCoO}_2$  cathode. On top of this  $\text{SnO}_2$  is relatively inexpensive, non-toxic, electrochemically and chemically stable. The disadvantage of volume expansion-contraction during cycling can be overcome using  $\text{SnO}_2$  with ordered structural mesoporosity. The mesoporous structure minimizes the diffusion length for the  $\text{Li}^+$  ions, the large surface area offers a huge number of active sites for  $\text{Li}^+$  insertion and the porous structure can buffer the volume effects, thus increasing the thermal and mechanical stability of the electrode material.

In this thesis  $\text{SnO}_2$  was synthesized by applying microwave irradiation to a mixture of tin salt precursors and structure directing agents to obtain high surface area  $\text{SnO}_2$  with ordered mesoporosity. By using microwave irradiation, the synthesis time could be reduced from hours to several minutes. Afterwards the  $\text{SnO}_2$  was characterized structurally and electrochemically for usage as an electrode in Lithium-ion batteries.



# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation .....	1
2	Grundlagen.....	2
2.1	Lithium-Ionen-Batterien .....	2
2.1.1	Primär- und Sekundärzellen .....	2
2.1.2	Lithium-Ionen-Batterien .....	2
2.1.3	Anodenmaterialien.....	6
2.1.4	Kathodenmaterialien.....	8
2.1.5	Zinndioxid.....	11
2.1.5.1	Eigenschaften und Verwendung.....	11
2.1.5.2	Syntheserouten von Zinndioxid.....	11
2.1.5.3	Zinndioxid als Anodenmaterial .....	12
2.1.5.4	Lithium-Interkalation.....	14
2.1.6	Elektrolyt .....	16
2.1.7	Solid electrolyte interface (SEI) .....	18
2.1.8	Separator .....	20
2.1.9	Stromableiter.....	20
2.2	Mikrowellenstrahlung.....	21
3	Experimenteller Teil .....	25
3.1	Bestimmung der cmc .....	26
3.2	Swagelok-Zelle .....	28
3.2.1	Herstellung der Arbeitselektroden .....	28
3.2.2	Zusammenbau der Swagelok-Zelle .....	30
3.3	Pouch-Zelle.....	32
3.4	Charakterisierung.....	34
3.4.1	Thermogravimetrie .....	34
3.4.2	Elektrochemische Messungen .....	35
3.4.2.1	Cyclovoltammetrie .....	35
3.4.2.2	Galvanostatische Messungen.....	38
3.4.3	N <sub>2</sub> -Physisorption.....	41
3.4.3.1	Bestimmung der spezifischen Oberfläche .....	43
3.4.3.2	Bestimmung der Porengrößenverteilung mit der Barrett-Joyner-Halenda-Methode .....	44
3.4.4	Pulver-Röntgendiffraktometrie .....	46
3.4.4.1	Bragg- und Scherrer-Gleichung.....	46
3.4.5	Elektronenmikroskopische Methoden .....	48
3.4.5.1	Transmissionselektronenmikroskopie .....	49
3.4.6	Röntgenphotoelektronenspektroskopie.....	51
3.4.7	Festkörper-NMR.....	53
3.4.7.1	Probenrotation um den „Magischen Winkel“ (MAS) .....	53
3.4.7.2	Saturation-Recovery-Experiment .....	54
3.4.7.3	2D-Austauschspektroskopie .....	55
3.4.7.4	<sup>6</sup> Li MAS zweidimensionale Austauschspektroskopie.....	56
4	Ergebnisse und Diskussion .....	58
4.1	Bestimmung der cmc .....	58

---

4.1.1 Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration des Systems SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O und CTAB .....	59
4.1.2 Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration des Systems SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O und SDS .....	60
4.1.3 Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration des Systems SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O und PVP .....	61
4.1.4 Zusammenfassung .....	63
4.2 Mikrowellensynthese .....	65
4.3 Charakterisierung .....	69
4.3.1 Thermogravimetrie und Pulver-Röntgendiffraktometrie.....	69
4.3.2 N <sub>2</sub> -Physisorption.....	72
4.3.3 XPS-Untersuchungen .....	92
4.3.4 Elektrochemische Untersuchungen .....	94
4.3.5 Festkörper-NMR-Messungen .....	106
4.3.6 Pulver-Röntgendiffraktometrie nach den elektrochemischen und NMR- Messungen .....	112
4.3.7 XPS-Untersuchungen nach elektrochemischen und NMR-Messungen .....	114
5 Zusammenfassung und Ausblick .....	117
5.1 Zusammenfassung .....	117
5.2 Ausblick.....	119
6 Anhang.....	120
6.1 XRD einer kommerziellen SnO <sub>2</sub> -Probe.....	120
6.2 TEM-Bilder einer kommerziellen SnO <sub>2</sub> -Probe.....	120
6.3 Zusatzinformationen zu Kapitel 3.2.1.....	121
6.4 Zusatzinformationen zu Kapitel 4.3.1.....	121
6.5 Zusatzinformationen zu Kapitel 4.3.3.....	122
6.6 Zusatzinformationen zu Kapitel 4.3.5.....	123
Chemikalienverzeichnis.....	124
Abbildungsverzeichnis .....	126
Tabellenverzeichnis .....	130
Literaturverzeichnis .....	132
Erklärung .....	142

## Verzeichnis der Abkürzungen und Akronyme

Abkürzung	Bezeichnung
BET	<b>B</b> runauer- <b>E</b> mmett- <b>T</b> eller
BJH	<b>B</b> arrett- <b>J</b> oyner- <b>H</b> alenda
CB	<b>C</b> arbon <b>B</b> lack
cmc	Kritische Mizellbildungskonzentration (engl. <b>c</b> ritical <b>m</b> icelle <b>c</b> on- centration)
CMC	<b>C</b> arboxy <b>m</b> ethylcellulose
CTAB	<b>C</b> etyl <b>t</b> rimethyl <b>a</b> mmonium <b>b</b> romid (engl. <b>c</b> etyl <b>t</b> rimethyl <b>a</b> mmonium <b>b</b> romide)
DEC	<b>D</b> iethylcarbonat
DMC	<b>D</b> imethylcarbonat
DOD	Entladetiefe (engl. <b>d</b> ept <b>h</b> of <b>d</b> ischarge)
EC	<b>E</b> thylencarbonat
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. <b>e</b> nery <b>d</b> ispersive <b>X</b> - ray spectroscopy)
EISA	<b>E</b> vaporation- <b>I</b> nduced <b>S</b> elf- <b>A</b> ssembly
EMC	<b>E</b> thyl <b>m</b> ethylcarbonat
EXSY	<b>E</b> xchange <b>S</b> pectroscopy
IUPAC	<b>I</b> nternational <b>U</b> nion of <b>P</b> ure and <b>A</b> ppled <b>C</b> hemistry
MAS	<b>M</b> agic <b>A</b> ngle <b>S</b> ample <b>S</b> pinning
NHE	Normalwasserstoffelektrode (engl. <b>n</b> ormal <b>h</b> ydrogen <b>e</b> lectrode)
NOESY	<b>N</b> uclear <b>O</b> verhauser <b>E</b> ffect <b>S</b> pectroscopy
PA	<b>P</b> olyamid
PP	<b>P</b> olypropylen
PVP	<b>P</b> olyvinylpyrrolidon (engl. <b>p</b> olyvinylpyrrolidone)

REM	<b>R</b> asterelektronen <b>m</b> ikroskop
SDS	Natriumdodecylsulfat (engl. sodium <b>d</b> odecyl <b>s</b> ulfate)
SEI	<b>S</b> olid <b>E</b> lectrolyte <b>I</b> nterface
SR	<b>S</b> aturation- <b>R</b> ecovery-Methode
TEM	<b>T</b> ransmissionselektronen <b>m</b> ikroskop
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. <b>X</b> -ray <b>p</b> hotoelectron spectroscopy)
XRD	Pulver-Röntgendiffraktometrie (engl. <b>X</b> -ray powder <b>d</b> iffraction)

---

## Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung	Einheit
$C$	C-Rate (engl. capacity rate)	$\text{h}^{-1}$
$C_{\text{Ads}}$	Adsorptionskonstante	-
$C_{\text{spez}}$	spezifische Kapazität	$\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$
$E$	Potential/Spannung	V
$E^0$	Standardpotential	V
$F$	Faraday-Konstante	$\text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$
$f_{\text{rot}}$	Drehzahl	$\text{s}^{-1}$ (Technik: Umdrehungen pro Minute, $\text{U} \cdot \text{min}^{-1}$ )
$h$	Plancksches Wirkungsquantum	J·s (Wert: $6,62607004 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ )
$I$	Stromstärke	A
$k$	Scherrer-Konstante	-
$L$	mittlere Kristallitgröße	nm
$m$	Masse	g
$M$	Molare Masse	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
$n$	Stoffmenge	mol
$N_{\text{A}}$	Avogadro-Konstante	$\text{mol}^{-1}$
$p$	Gleichgewichtsdruck	Pa
$p_0$	Sättigungsdampfdruck	Pa
$q_1$	Adsorptionswärme der ersten Schicht	J
$q_2$	Adsorptionswärme der weiteren Schichten	J
$Q_{\text{theor}}$	theoretische Kapazität	$\text{A} \cdot \text{s}$
$r_{\text{Aufl.}}$	Auflösung	m

$r$	Radius	m
$R$	allgemeine Gaskonstante	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
$S_A$	spezifische Oberfläche	$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
$t$	Zeit	s
$T$	Temperatur	K
$T_b$	Siedepunkt	$^{\circ}\text{C}$
$T_m$	Schmelzpunkt	$^{\circ}\text{C}$
$V_L$	molares Volumen des Kondensats	$\text{m}^3$
$V_{\text{mol}}$	ideale Gasvolumen	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
$V_{\text{Mono}}$	adsorbiertes Gasvolumen einer Monoschicht	$\text{m}^3$
$x$	Anzahl der übertragenen Elektronen	-

**Griechisches  
Symbol**

	<b>Bezeichnung</b>	<b>Einheit</b>
$\beta$	Halblinienbreite/Halbwertsbreite	-
$\tan\delta$	Dielektrischer Verlusttangens	-
$\varepsilon$	Permittivität	$\text{F}\cdot\text{m}$
$\varepsilon_0$	Permittivität des Vakuums	$\text{F}\cdot\text{m}$
$\varepsilon'$	Dielektrische Konstante	-
$\varepsilon''$	Dielektrischer Verlust	-
$\eta$	Viskosität	cP
$\kappa$	Leitfähigkeit	$\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$
$\lambda$	Wellenlänge	m
$\mu$	Brechungsindex	-
$\nu$	Vorschubgeschwindigkeit	$\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$
$\sigma$	Oberflächenspannung	$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$

$\sigma_{\text{N}_2}$	Platzbedarf eines $\text{N}_2$ -Moleküls auf einer Oberfläche	$\text{m}^2$
$\theta$	Beugungswinkel des Reflexmaximums	$^\circ$
$\theta$	Kontaktwinkel	$^\circ$
$\Phi$	Austrittsarbeit des Spektrometers	eV

---



# 1 Einleitung und Motivation

„Bis 2020 sollen eine Million Elektrofahrzeuge auf den Straßen in Deutschland unterwegs sein.“ Dieses ehrgeizige Ziel gab die Bundesregierung im Mai 2011 für den Umstieg vom Verbrennungsmotor zum Elektromotor vor. Anlass für diese ambitionierte Aussage ist eine Verordnung der Europäischen Union die CO<sub>2</sub>-Emissionen, die in hohem Maße auch vom Verkehr verursacht werden, zu reduzieren und zukünftige Ziele für das Jahr 2020 und darüber hinaus zu definieren.<sup>[2,3]</sup> Um dieses Ziel zu erreichen werden jedoch immer leistungsfähigere Energiespeicher benötigt.

Die leistungsfähigsten Energiespeicher sind heutzutage die Lithium-Ionen-Batterien. Durch die stetige Weiterentwicklung sind sie vor allem in allen Bereichen des täglichen Lebens anzutreffen in denen Energie jederzeit zur Verfügung stehen muss, wie z.B. in Smartphones, Tablets oder Notebooks aber auch in Staubsaugern, Elektrowerkzeug oder Rasenmähern. Für die Verwendung in Elektrofahrzeugen oder in Zukunft als stationärer dezentraler Energiespeicher werden die Anforderungen in puncto Kosten, Kapazität und Effizienz noch weiter steigen.<sup>[4]</sup>

Die ersten kommerziell erhältlichen Lithium-Ionen-Batterien wurden 1991 von Sony auf den Markt gebracht. Das Aktivmaterial war auf Seiten der positiven Elektrode LiCoO<sub>2</sub> und auf Seiten der negativen Elektrode Kohlenstoff. Aufgrund der hohen Lebensdauer (> 500 Zyklen) und der Luftstabilität sind Lithium-Ionen-Batterien mit LiCoO<sub>2</sub>-Elektroden die kommerziell dominierende Variante. Da Kohlenstoff auf Seite der Anode eine maximale Kapazität von nur 372 mA·h·g<sup>-1</sup> aufweist, rückten jedoch bald andere Materialien wie Metalloxide aufgrund ihrer hohen Kapazität in den Blickpunkt der Forschung. SnO<sub>2</sub> ist einer der vielversprechendsten Kandidaten, da es eine theoretische Kapazität von 782 mA·h·g<sup>-1</sup> (755 mA·h·g<sup>-1</sup>) aufweist und darüber hinaus elektrochemisch und chemisch stabil ist und außerdem ungiftig, kostengünstig und einfach zu synthetisieren.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von SnO<sub>2</sub> mit hoher spezifischer Oberfläche und mesoporös geordneter Struktur als Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien. Die Synthese wird unter dem Einfluss von Mikrowellenstrahlung durchgeführt, da durch die direkte Wärmezufuhr eine signifikante Verkürzung der Synthesedauer erreicht werden soll. Anschließend wird das SnO<sub>2</sub> strukturell und elektrochemisch für die Verwendung als Anodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien charakterisiert.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Lithium-Ionen-Batterien

#### 2.1.1 Primär- und Sekundärzellen

Batterien können aufgrund der Reaktionsprozesse, die in Ihnen stattfinden, in Primär- und Sekundärzellen unterteilt werden. In Primärzellen findet die Energiegewinnung durch eine irreversibel ablaufende elektrochemische Reaktion statt. Nach Ablauf der Reaktion müssen Primärzellen entsorgt werden. In Sekundärzellen hingegen ist die elektrochemische Reaktion reversibel, so dass die Zellen wieder aufgeladen werden können. Die Lithium-Ionen-Batterie ist eine Sekundärbatterie und ist aufgrund von Energiedichte und Lebensdauer derzeit der am häufigsten verwendete Batterietyp für mobile Anwendungen.<sup>[5]</sup>

#### 2.1.2 Lithium-Ionen-Batterien

Prinzipiell bestehen Lithium-Ionen-Batterien aus zwei Elektroden. Die Elektroden, auf der einen Seite die Anode und auf der anderen Seite die Kathode, sind durch einen Elektrolyten und durch den Separator voneinander getrennt. Die Lithium-Ionen wandern zwischen den Elektroden hin und her. Beim Entladen wandern die Lithium-Ionen von der negativen Elektrode (Anode) zur positiven Elektrode (Kathode), beim Laden verläuft dieser Prozess umgekehrt. Zu Beginn des Entladevorgangs wird das Lithium aus dem Aktivmaterial der Anode ausgelagert. Nachdem das Lithium sein Elektron an den Stromableiter (Kupfer) abgegeben hat, wandert das gebildete Lithium-Ion durch die SEI (solid electrolyte interface, s. 2.1.7) und durch den Elektrolyten zur Kathode. Beim Ladevorgang wird dieser Prozess durch einen angelegten Strom umgekehrt (s. Abbildung 1).<sup>[5]</sup>

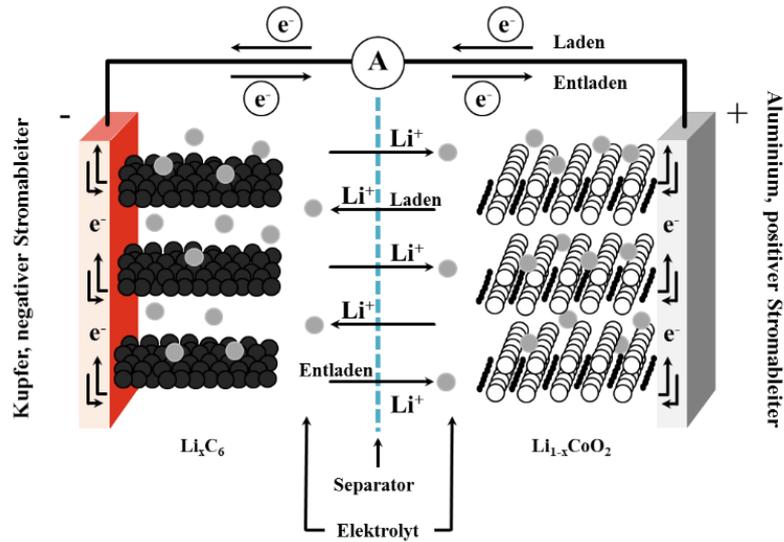
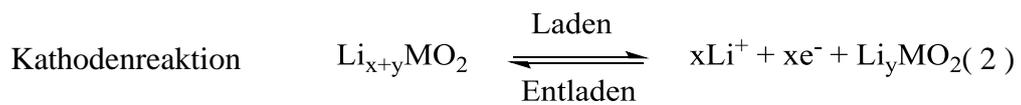
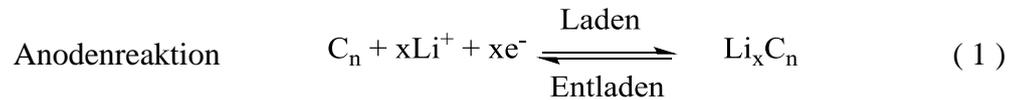


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Batterie<sup>[6]</sup>.

Der Lade- und Entladevorgang ist ebenfalls in Gleichung ( 1 ) und Gleichung ( 2 ) dargestellt:



In Tabelle 1 sind die Vorteile von bereits bestehenden Lithium-Ionen-Batterien hinsichtlich Kapazität, Arbeitsspannung und Arbeitstemperatur im Vergleich zu etablierten Technologien für aufladbare Batterien aufgelistet.

**Tabelle 1: Wiederaufladbare Batterien im Vergleich<sup>[7]</sup>.**

	<b>Blei-Säure</b>	<b>Ni-Cd</b>	<b>Ni-MH</b>	<b>Li-Ion</b>
<b>Anode</b>	Pb	Cd	MH(LaNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub> )	LiC <sub>6</sub>
<b>Kathode</b>	PbO <sub>2</sub>	NiOOH	NiOOH	Li <sub>0,5</sub> CoO <sub>2</sub>
<b>Elektrolyt</b>	wässrige H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	wässrige KOH	wässrige KOH	LiPF <sub>6</sub> in apr. org. Lösungsmitteln
<b>spezifische Kapazität (Theorie) / W·h·kg<sup>-1</sup></b>	170	220	220	410
<b>spezifische Kapazität (Anwendung) / W·h·kg<sup>-1</sup></b>	30 - 40	40 - 60	75 - 100	120 - 150
<b>Arbeitsspannung / V</b>	2,0 - 1,8	1,2 - 1,0	1,2 - 1,0	4,0 - 3,0
<b>Arbeitstemperatur / °C</b>	-20 - +50	-40 - +45	-20 - +40	-30 - +80
<b>Zyklenzahl, 100 % DOD<sup>1</sup></b>	>50	>1000	>1000	>1000

Unterschiede in der theoretischen spezifischen Kapazität zwischen den einzelnen Batterietypen entstehen durch die Verwendung unterschiedlicher Anoden- und Kathodenmaterialien. Die niedrigere spezifische Kapazität in der Anwendung der Batterie kommt durch verschiedene irreversible Prozesse innerhalb der Zelle zustande. In Blei-Säure-Batterien sind Sulfatierung und Korrosion die Hauptgründe, während in Nickel-basierten Batterien die Bildung von Kristallen in der Zelle zur Abnahme der Kapazität führen. In

<sup>1</sup> DOD = engl. depth of discharge = Entladetiefe

Nickel-Cadmium-Batterien trägt der sog. *memory effect* zusätzlich zum Kapazitätsverlust bei. Der Hauptgrund für die Kapazitätsabnahme in Lithium-Ionen-Batterien sind Reduktionsprozesse des Elektrolyten und die anschließende Reaktion mit den Bestandteilen der Batterie insbesondere mit den Elektroden (s. Kapitel 2.1.7).

Die spezifische Kapazität ( $C_{\text{spez}}$ ) kann mit folgender Formel, die auf den Faraday'schen Gesetzen beruht, berechnet werden:<sup>[1,8]</sup>

$$C_{\text{spez}} = \frac{x \cdot F}{n \cdot M} \quad (3)$$

wobei  $x$  die Anzahl der übertragenen Elektronen darstellt,  $F$  die Faraday-Konstante,  $n$  die Stoffmenge des Aktivmaterials und  $M$  die molare Masse des Aktivmaterials.<sup>2</sup> Bei der Verwendung von  $\text{SnO}_2$  als Aktivmaterial wird in den meisten Fällen  $x$  mit 4,4 angegeben. Dieser Wert basiert auf den Untersuchungen von Gladyshevskii *et al.*, die Gläser der Zusammensetzung  $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$  synthetisierten und sie mit dem Strukturtyp von  $\text{Li}_{22}\text{Pb}_5$  verglichen.<sup>[9,10]</sup> Anhand von kristallographischen Analysen, Röntgen- und Neutronendiffraktometrie sowie thermochemischen und elektrochemischen Untersuchungen konnte jedoch gezeigt werden, dass max. bis zu 4,25 Äquivalente Lithium eingelagert werden können, wodurch die Zusammensetzung  $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$  entsteht.<sup>[11-13]</sup>

Wenn  $x = 4,4$  in Gleichung ( 3 ) eingesetzt und das Ergebnis durch  $3600 \text{ s} \cdot \text{h}^{-1}$  dividiert wird, erhält man eine theoretische Kapazität von  $782 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ . Dieser Wert wird i. A. auch in der Literatur angegeben. Für  $x = 4,25$  ergibt sich eine theoretische Kapazität von  $755 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ .

---

<sup>2</sup>  $F = 96485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $n = 1$ ,  $M = 150,71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

### 2.1.3 Anodenmaterialien

Aufgrund einer spezifischen Kapazität von  $3862 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  und eines stark negativen Standardpotentials von  $E^0 = -3.045 \text{ V vs. NHE}^{[14]}$  wurde zu Beginn der Entwicklung von Lithium-Sekundärzellen reines Lithium als negative Elektrode (Anode) verwendet. Mangelnde Zyklisierungseffizienz, verursacht durch Schaum- und Dendritenbildung während des Lade- und Entladevorgangs und dadurch auftretende Sicherheitsrisiken führten jedoch dazu, reines Lithium nur noch als Primärzelle in Form von Knopfzellen einzusetzen.

Als Ersatz für Lithium wurden sog. Lithium-Interkalationsmaterialien verwendet. Die Interkalation der Lithiumionen in verschiedenen Materialien wie z. B. Kohlenstoff ist theoretisch verlustfrei, reversibel und das Auftreten von Lithium-Plattierung wird verhindert. Die dazugehörige Reaktionsgleichung lautet:



Mit einer theoretischen Kapazität von  $372 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  ist die Kapazität von z. B. Graphit um ein Vielfaches geringer als die von Lithium, jedoch überwiegen die Vorteile wie eine bessere Zyklisierbarkeit und ein geringeres Sicherheitsrisiko. Dadurch wurde Graphit das am häufigsten eingesetzte Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien. Als Stromableiter wird Kupfer verwendet, da es bei niedrigen Potentialen keine Legierungen mit Lithium bildet, durch das positive elektrochemische Standardpotential ( $E^0 = +0,52 \text{ V}$ ) elektrochemisch stabil ist, neben Silber die höchste elektrische Leitfähigkeit besitzt und außerdem deutlich billiger als Silber ist.

Zur Steigerung von Leistungs- und Energiedichte sowie zur Verbesserung sicherheitsrelevanter Aspekte stehen amorphe Kohlenstoffe, Metalle und Legierungen sowie Komposite aus Kohlenstoff und Metallen in den letzten Jahren im Blickpunkt der Forschung. Insbesondere die Elemente Silizium, Germanium und Zinn sind aussichtsreiche Kandidaten, da sie pro Atom bis zu 4,4 Li-Atome in ihr Kristallgitter interkalieren können und damit deutlich mehr als Graphitelektroden, die nur ein Li-Atom pro sechs

Kohlenstoffatome interkalieren können. Theoretisch ergeben sich dadurch eine Vielzahl von möglichen Anodenmaterialien, die höhere spezifische Kapazitäten liefern (s. Tabelle 2).

**Tabelle 2: Auswahl an Anodenmaterialien<sup>[15]</sup>.**

Material	Li <sup>+</sup>	C	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Si	Sn	Sb
<b>Dichte / g·cm<sup>-3</sup></b>	0,53	2,25	3,5	2,33	7,29	6,7
<b>Lithiierte Phase</b>	Li	LiC <sub>6</sub>	Li <sub>7</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Li <sub>22</sub> Si <sub>5</sub>	Li <sub>22</sub> Sn <sub>5</sub>	Li <sub>3</sub> Sb
<b>Spezifische Kapazität (Theorie) / mA·h·g<sup>-1</sup></b>	3862	372	175	4200	994	660
<b>Ladungsdichte (Theorie) / mA·h·cm<sup>-3</sup></b>	2047	837	613	9786	7246	4422
<b>Volumenschwankung / %</b>	100	12	1	320	260	200
<b>Spannung vs. Li / V</b>	0	0,05	1,6	0,4	0,6	0,9

Jedoch kommt es durch diverse Gründe zu einem irreversiblen Abfall der Kapazität<sup>[15]</sup>:

- Verlust von Aktivmaterial durch Risse und Brüche;
- Entstehung einer Schicht aus reduzierten Elektrolytbestandteilen und Lithium der sog. SEI<sup>3</sup> (s. 2.1.7);
- dauerhafte Bindung des Lithium-Ions in der Interkalationsstruktur (Li-trapping);
- Bildung einer passivierenden Oxidschicht an der Elektrodenoberfläche;
- Zusammenlagerung von Partikeln.

Um den Kapazitätsabfall zu minimieren, wurden verschiedene Ansätze gewählt. Es wurde u. a. der Einsatz von Kompositen, Nanopartikeln und die Verwendung verschiedener Elektrolyt- und Bindersysteme untersucht.<sup>[16-21]</sup> Bei der Verwendung von Kompositen wie z. B. Si/C sollen die Vorteile beider Materialien wie der geringen Volumenschwankungen des Kohlenstoffs beim Lade- und Entladevorgang mit der höheren Kapazität des

<sup>3</sup> SEI = solid electrolyte interface

Siliziums in einer Elektrode kombiniert werden. Durch die Kombination von Silizium und Kohlenstoff erhielten Saint *et al.* eine Elektrode die nach 20 Zyklen (0-2,0 V vs. Li/Li<sup>+</sup>) eine Kapazität von ca. 1000 mA·h·g<sup>-1</sup> aufweist.<sup>[22]</sup> Die Verwendung poröser Strukturen als Anodenmaterial stellt ebenfalls einen erfolgversprechenden Ansatz dar. Durch die vergrößerte Oberfläche sollen Diffusionswege für die Lithiumdiffusion minimiert und die Anzahl der aktiven Zentren für die Lithiumeinlagerung erhöht werden. Jiang *et al.* haben nachgewiesen, dass bei der Verwendung von Hohlkugel-Strukturen aus Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> bei einer Wanddicke von 100 bis 200 nm die Strukturen mit einer geringeren Wanddicke eine höhere Kapazität aufwiesen als gleichartige Strukturen mit dickeren Wänden.<sup>[23]</sup> Außerdem sollen durch die poröse und geordnete Struktur Volumenschwankungen besser aufgefangen werden können, wodurch die thermische und mechanische Stabilität und letztendlich die Zyklenstabilität gesteigert wird. Diese Annahme konnten Wang *et al.* und Haetge *et al.* in ihren Veröffentlichungen bestätigen. In der Arbeit von Wang *et al.* zeigt sich, dass poröses TiO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur 0,55 Äquivalente Lithium aufnehmen kann. Nicht poröses TiO<sub>2</sub> hingegen nur 0,1 Äquivalente Lithium.<sup>[24,25]</sup> Haetge *et al.* konnten außerdem zeigen, dass mesoporöses Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> bei einer C-Rate von 64 eine Kapazität von 150 mA·h·g<sup>-1</sup> bei gleichzeitig hoher Zyklenstabilität besitzt.<sup>[26]</sup> Für SnO<sub>2</sub> konnten Shiva *et al.* eine Erhöhung der Zyklenstabilität bei Verwendung mesoporöser Strukturen nachweisen.<sup>[27]</sup>

#### 2.1.4 Kathodenmaterialien

An der Kathode werden im Gegensatz zur Anode Lithiumionen beim Laden aus dem Elektrodenmaterial extrahiert und beim Entladen interkaliert. Die allgemeine Reaktionsgleichung an der Kathode lautet:



Als Stromableiter wird an der Kathode Aluminium verwendet. Aluminium eignet sich aufgrund seiner Verfügbarkeit in hohen Reinheitsgraden, seines geringen Gewichts und seines günstigen Preises ideal als Stromableiter. Außerdem bildet Aluminium bei

niedrigen Potentialen eine Oxidschicht aus, die die elektrochemische Stabilität des Substrats erhöht.

Damit Materialien als Kathode geeignet sind, müssen sie folgende Voraussetzungen erfüllen.<sup>[28]</sup>

- ein Redoxpaar muss für den Ladungs- und Elektronentransport vorhanden sein;
- das Material muss ein guter Elektronenleiter sein, so dass Reduktion und Oxidation schnell und reversibel ablaufen können;
- Volumenschwankungen, die während der Ein- und Auslagerung des Lithiums auftreten, müssen aufgefangen werden können;
- niedriger Herstellungspreis;
- und hohe Umweltverträglichkeit.

Kathodenmaterialien, die diese Voraussetzungen erfüllen, können in drei Klassen unterteilt werden. Oxide mit einer Schichtstruktur, Spinelle und Übergangsmetallphosphate. Das am häufigsten verwendete Kathodenmaterial  $\text{LiCoO}_2$  gehört zur Gruppe der Oxide mit einer Schichtstruktur, deren allgemeine Formel  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Al}$ ) lautet.  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  besitzt bei Raumtemperatur eine sehr gute Zyklierbarkeit und eine theoretische Kapazität von  $273 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  und eine hohe Arbeitsspannung von 3,9 V. Aufgrund der Instabilität der lithiumarmen Phase bei Lithiumgehalten  $x < 0,3$  ist die reversible Kapazität jedoch auf 140 bis  $150 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  begrenzt. Nachteilig wirken sich auch der hohe Preis und die hohe Giftigkeit aus.

Der bekannteste Vertreter der Spinellstrukturen mit der allg. Formel  $\text{LiM}_2\text{O}_4$  ( $M = \text{Mn}, \text{Ni}$ ) ist das  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Die Ein- und Auslagerung des Lithiums kann von  $0 < x < 2$  stattfinden. Der Entladeprozess findet bei dieser Verbindung in zwei Stufen bei 4 V und 3 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  statt.<sup>[29]</sup> Interessant ist diese Verbindung aufgrund ihrer geringen Toxizität, ihres geringen Preises, der hohen Zellspannung von 3,95 bis 4,1 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  und ihrer theoretischen Kapazität von  $148 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ .<sup>[30]</sup>

$\text{LiFePO}_4$ , das im Jahre 1997 erstmals von Padhi *et al.* als Kathodenmaterial vorgestellt wurde, besitzt eine Olivinstruktur und ist ein interessanter Kandidat aufgrund seiner Umweltverträglichkeit, seiner geringen Herstellungskosten, seiner thermischen Stabilität und seines flachen Potentialverlaufs d. h. konstant bleibende Spannung von 3,4 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$

über den gesamten Lade-/Entladezyklus. Nachteilig wirken sich jedoch seine geringe elektrische Leitfähigkeit sowie die geringe Lithium-Ionen-Leitfähigkeit aus.<sup>[31,32]</sup>

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass schichtartige Oxide wie  $\text{LiCoO}_2$  im Hinblick auf die Energiedichte die klar besten Kathodenmaterialien sind. Gravierende Nachteile sind jedoch die hohe Giftigkeit und der hohe Kobaltpreis (61750 US-Dollar pro Tonne, Stand Oktober 2018).  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  und  $\text{LiFePO}_4$  besitzen im Vergleich dazu eine geringe Toxizität und die Rohstoffpreise für Mangan und Eisen sind wesentlich geringer (6 US-Dollar und 70 US-Dollar pro Tonne, Stand Oktober 2018). Jedoch ist auch die Energiedichte beider Materialien geringer (s. Tabelle 3), so dass Modifikationen entwickelt werden müssen, die diesen Nachteil minimieren.<sup>[5,31-33]</sup>

**Tabelle 3: Arbeitsspannung und Energiedichte ausgewählter Kathodenmaterialien<sup>[5]</sup>.**

<b>Material</b>	<b>Arbeitsspannung / V</b>	<b>Energiedichte / <math>\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}</math></b>
<b><math>\text{LiCoO}_2</math></b>	3,9	624
<b><math>\text{LiMn}_2\text{O}_4</math></b>	4,1	410
<b><math>\text{LiFePO}_4</math></b>	3,4	544

## 2.1.5 Zinndioxid

### 2.1.5.1 Eigenschaften und Verwendung

In der Natur kommt  $\text{SnO}_2$  als tetragonal im Rutil-Typ kristallisierender Zinnstein (Kassiterit) vor.  $\text{SnO}_2$  findet vor allem in drei Bereichen Anwendung. Als transparentes, fluoridiertes Elektrodenmaterial für z. B. Solarzellen, als Oxidationskatalysator für  $\text{CO/O}_2$ - oder  $\text{CO/NO}$ -Reaktionen und als Gassensormaterial aufgrund seiner hohen Sensitivität gegenüber reduzierenden Gasen wie  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$ .<sup>[34,35]</sup> Als Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien wurde  $\text{SnO}_2$  zum ersten Mal 1997 von Idota *et al.* vorgestellt.<sup>[36]</sup>

Da ein Zinnatom laut Literatur mit maximal 4,4 Äquivalenten bzw. nach neuen Messungen mit 4,25 Äquivalenten Lithium eine Verbindung eingehen kann, liegt die theoretische Kapazität von  $\text{SnO}_2$  bei  $782 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  bzw.  $755 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  und damit mehr als doppelt so hoch wie bei konventionellen Graphitanoden ( $372 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Aufgrund dieser Annahme wurde in den letzten zwanzig Jahren intensive Forschung für die Anwendung von  $\text{SnO}_2$  als Anodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien betrieben.<sup>[27,37-42]</sup>

### 2.1.5.2 Syntheserouten von Zinndioxid

Aufgrund der vielfältigen Verwendung von  $\text{SnO}_2$  als Gassensormaterial, in Solarzellen und als Katalysator sind verschiedene Syntheserouten seit Längerem in der Literatur bekannt.<sup>[43-46]</sup> Durch ihre einfache Handhabung, die geringe Präparationszeit und die gute Reproduzierbarkeit ist das *soft templating*-Verfahren die am weitesten verbreitete Methode. Dabei werden strukturdirigierendes Tensid und Präkursor in meist wässriger Lösung vorgelegt und für bestimmte Intervalle gerührt und/oder beheizt. Das Tensid wird nach Ablauf der Reaktion durch Kalzinieren oder Auswaschen entfernt.<sup>[47-49]</sup> Eine weitere weit verbreitete jedoch in der Ausführung kompliziertere Methode ist das *hard templating*-Verfahren bei denen eine „harte“ Vorlage genutzt wird damit der Präkursor eine bestimmte Struktur annimmt. Nachdem der Präkursor auf die Vorlage aufgebracht wurde, wird die Vorlage z. B. durch Kalzinieren oder den Einsatz von z. B. Säuren wieder entfernt und man erhält den umgewandelten Präkursor mit der gewünschten Struktur und/oder Geometrie.<sup>[38,50,51]</sup> Als weitere Synthesemöglichkeiten kommen u. a. die Synthese durch elektrochemische Abscheidung<sup>[52]</sup>, die Synthese mit Hilfe von Ultraschall<sup>[53]</sup> oder

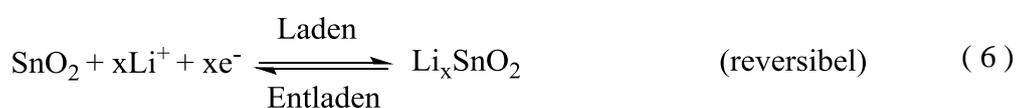
eine wasserfreie Synthese<sup>[54]</sup> in Frage. Die Synthese mit Hilfe elektrochemischer Abscheidung sowie die wasserfreien Synthesen sind hierbei die kompliziertesten Methoden, da sie einen hohen apparativen Aufwand fordern. Die Synthese mit Hilfe von Ultraschall ist ebenfalls recht einfach durchführbar, jedoch ist die energetische Wirkung auf das Reaktionsmedium gering, so dass die Reaktionsdauer zunimmt.

In dieser Arbeit erfolgt die Synthese mit Hilfe von strukturdirigierenden Tensiden (*soft templating*-Verfahren). Das *soft templating*-Verfahren stellt aufgrund der einfachen Handhabung der Reaktanden und der vergleichsweise geringen Präparationszeit die effizienteste Synthesemethode dar s. o. In einer vorangegangenen Arbeit wurde auf diesem Weg mesoporöses SnO<sub>2</sub> mit einer vergleichsweise hohen Oberfläche (157 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) für die Verwendung als Sensormaterial für Gasetektoren synthetisiert. Da dieses Material eine hohe Oberfläche besitzt und dies ebenfalls für die Verwendung als Anodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien von Vorteil sein könnte, wurde das *soft templating*-Verfahren in Anlehnung an diese Literaturstelle genutzt.<sup>[55]</sup> Außerdem wurde ein weiterer Ansatz verfolgt, in dem Anodenmaterialien in einer 2D-Struktur synthetisiert wurden. Diese 2D-Strukturen sind Nanosheets, die aufgrund ihrer kurzen Diffusionswege und großen Oberflächen vielfältige Möglichkeiten zur Anlagerung von Lithium bieten sollen. Für die Synthese wurde ebenfalls eine *soft templating*-Variante verwendet.<sup>[56,57]</sup>

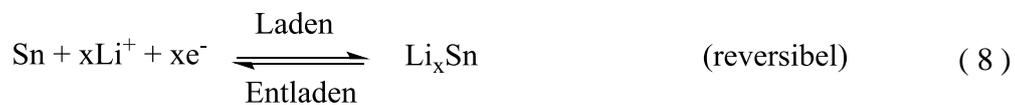
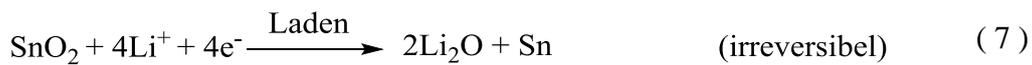
### 2.1.5.3 Zinndioxid als Anodenmaterial

In den vergangenen Jahren wurden diverse Metalloxide als Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien untersucht.<sup>[58]</sup> Dabei stellte sich SnO<sub>2</sub> als eines der vielversprechendsten Materialien heraus, da es chemisch stabil, ungiftig und kostengünstig in der Herstellung ist. Aber vor allem, weil es eine hohe theoretische Kapazität besitzt.

Die Einlagerung von Li<sup>+</sup>-Ionen in die Struktur des SnO<sub>2</sub> findet dabei hauptsächlich über zwei verschiedene Mechanismen statt. Im ersten Fall interkaliert das Li<sup>+</sup>-Ion in die Struktur des SnO<sub>2</sub>. Dies ist ein reversibler Prozess und ist dargestellt in Gleichung ( 6 ).<sup>[59,60]</sup>



Der zweite hauptsächlich auftretende Reaktionsmechanismus ist eine Kombination aus einer irreversiblen Umwandlung des  $\text{SnO}_2$  in metallisches Zinn Gleichung ( 7 ), das in einer Matrix aus  $\text{Li}_2\text{O}$  dispergiert ist. Anschließend reagiert das metallische Zinn in einer reversiblen Reaktion mit dem Lithium zu einer Legierung mit einem maximalen Lithiumgehalt von  $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$  Gleichung ( 8 ).<sup>[9,10,60,61]</sup>



Wie schon in Kapitel 2.1.2 erwähnt, beträgt die theoretische Kapazität bei der Einlagerung von 4,4 Äquivalenten Lithium  $782 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  und bei der Einlagerung von 4,25 Äquivalenten Lithium  $755 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ . In beiden Fällen entspricht dies mehr als der doppelten Kapazität von Graphit  $370 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ . Allerdings beträgt die Volumenexpansion während des Lithiierungs-/Delithiierungsprozesses bis zu 358 %.<sup>[62]</sup> Aus diesem Grund liegt die Zyklenstabilität unter der von Batterien mit Graphitelektroden.

Zur Verbesserung der Performance wurden in den letzten Jahren vielfältige Ansätze untersucht. Mehrere Ansätze verfolgten die Synthese und Charakterisierung von  $\text{SnO}_2$  in dreidimensionalen Strukturen wie Kugeln, Drähten oder Boxen. Durch ihre höhere Ordnung sollten im Vergleich zu Pulvern Verbesserungen im Bereich der Performance möglich werden.<sup>[63-65]</sup> Ein weiterer Ansatz wie schon in 2.1.3 thematisiert, ist die Herstellung von mesoporösen Strukturen. Durch geordnete Poren mit einem Durchmesser von 2 bis 50 nm soll die thermische sowie mechanische Stabilität verbessert werden. Dadurch werden Volumenschwankungen unterdrückt, so dass die reversible Kapazität gesteigert werden kann.

### 2.1.5.4 Lithium-Interkalation

Die strukturellen Eigenschaften sowie die Diffusionswege von Lithium in  $\text{SnO}_2$  (Rutil-Typ) wurden bereits anhand von DFT-Berechnungen bestimmt.<sup>[60]</sup> Sensato *et al.* fanden dabei heraus, dass

- die strukturelle Veränderungen während der Lithium-Interkalation in [100], [010] und [001]-Richtung anisotropisch sind d. h. die Sn-Sn-Bindungen nehmen in [100] um  $0,36 \text{ \AA}$ , in [010] und [001]-Richtung um  $0,09$  und  $0,03 \text{ \AA}$  zu;
- das Lithium liegt in lithiiertem  $\text{SnO}_2$  ionisiert vor;
- die Lithium-Interkalation zu einer chemischen Reduktion des  $\text{SnO}_2$  und daraus resultierend zu metallischen Eigenschaften führt (s. Gleichung ( 5 ));
- die Energiedifferenz zwischen der oberen Kante des Valenzbandes und der unteren Kante des Leitungsbandes von  $\text{Li}_x\text{SnO}_2$  mit zunehmender Lithiumkonzentration abnimmt (bei  $\text{SnO}_2$  beträgt die Differenz  $3,9 \text{ eV}$  bei  $\text{Li}_{0,5}\text{SnO}_2$   $1,8 \text{ eV}$ ), Ursache ist die Gitteraufweitung, hervorgerufen durch die Li-Interkalation;
- die Lithiumdiffusion bevorzugt in  $c$ -Richtung stattfindet, wenn die Diffusion entlang der  $ab$ -Ebene stattfindet (s. Abbildung 2);
- mit steigender Lithiumionenkonzentration die Aktivierungsenergie für die Diffusion entlang der  $ab$ -Ebene ebenso wie für die Diffusion in  $c$ -Richtung zunimmt.

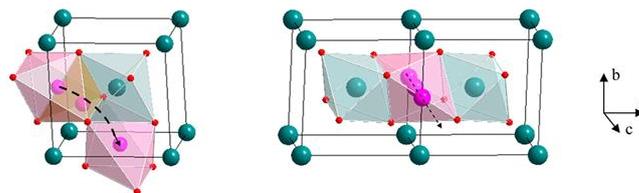


Abbildung 2: Lithiumdiffusion entlang der  $ab$ -Ebene [110]-Richtung und parallel zur  $c$ -Achse [001]-Richtung (Kugeln: blau = Zinn, rot = Sauerstoff, pink = Lithium)<sup>[60]</sup>.

Cheng *et al.* untersuchten außerdem die Phasenübergänge von  $\text{SnO}_2$  bei der Interkalation von Lithium, Natrium und Magnesium. Das Phasendiagramm für die drei Komponenten Li, Sn und  $\text{O}_2$  ist in Abbildung 3 gezeigt. Jeder einzelne Datenpunkt in Abbildung 3 steht für eine stabile Verbindung während der Reaktion von Lithium mit  $\text{SnO}_2$ . Die Farbe der Datenpunkte gibt die Bildungsenergie pro Atom in meV wieder. Auf der rechten Seite ist die Bildungsenergie pro Atom in meV und die Farbskala als senkrecht Balkendiagramm dargestellt. Auf den Kanten des Dreiecks liegen die Zweikomponentensysteme wie z. B.  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$  und  $\text{Li}_2\text{O}$ . Auf der Fläche des Dreiecks die Dreikomponentensysteme wie  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$  und  $\text{Li}_8\text{SnO}_6$ . Die Positionen auf den Kanten des Dreiecks sowie auf der Fläche des Dreiecks geben die prozentuale Zusammensetzung wieder. Während des ersten Interkalationsprozesses von Li in die Struktur des  $\text{SnO}_2$  werden  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$  und  $\text{Li}_8\text{SnO}_6$  gebildet (s. Abbildung 3, rote gestrichelte Linie). Anschließend erfolgt wie schon in Gleichung ( 7 ) und ( 8 ) dargestellt, nach der irreversiblen Bildung von  $\text{Li}_2\text{O}$  und metallischem Zinn, die reversible Legierungsbildung von Li und Sn zu  $\text{Li}_x\text{Sn}$ . Das vollständig lithiierte  $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$  wird über die Zwischenstufen  $\text{LiSn}$ ,  $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$  und  $\text{Li}_7\text{Sn}_2$  gebildet, dargestellt durch den blau gestrichelten Pfeil auf dem rechten Dreiecksschenkel. Auf dem linken Dreiecksschenkel wird die ebenfalls reversible Bildung von  $\text{Li}_2\text{O}$  über die Zwischenstufe  $\text{Li}_2\text{O}_2$  wieder mit Hilfe eines blau gestrichelten Pfeils dargestellt.<sup>[66]</sup>

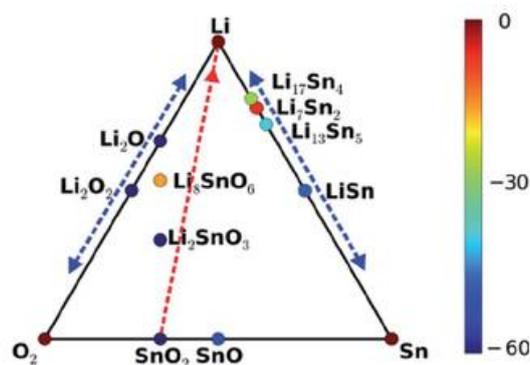


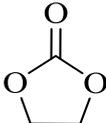
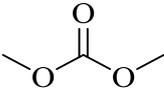
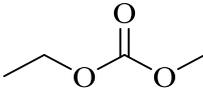
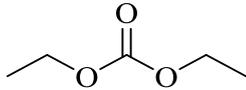
Abbildung 3: Phasendiagramm von Li, Sn und  $\text{O}_2$ <sup>[66]</sup>.

### 2.1.6 Elektrolyt

Elektrolyte für Lithium-Ionen-Batterien bestehen aus einem Lithium-Salz und mindestens zwei organischen Lösungsmitteln. Als Lithium-Salz wird in handelsüblichen Zellen am häufigsten Lithium-Hexafluorophosphat,  $\text{LiPF}_6$ , verwendet.  $\text{LiPF}_6$  besitzt eine hohe Leitfähigkeit von  $>10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  (bei Raumtemperatur in EC:DMC 1:1), ist elektrochemisch stabil bis knapp 5 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  und ist sehr gut verträglich mit den übrigen Zellkomponenten, wobei es effektiv die Korrosion des Aluminium-Stromableiters verhindert. Durch diese Kombination an herausragenden Eigenschaften spielen die Nachteile wie thermische Instabilität und eine hohe Hydrolyseempfindlichkeit eine untergeordnete Rolle. Die am häufigsten eingesetzten Lösungsmittel sind Ethylencarbonat (EC), Dimethylcarbonat (DMC), Ethylmethylcarbonat (EMC) und Diethylcarbonat (DEC).

Die Lösungsmittel müssen eine hohe Permittivität ( $\epsilon$ ), eine niedrige Viskosität ( $\eta$ ), eine hohe elektrochemische Stabilität, einen möglichst niedrigen Schmelz- ( $T_m$ ) und hohen Siedepunkt ( $T_b$ ) aufweisen. Dementsprechend muss das Lithium-Salz in den Lösungsmitteln gut lösbar sein, elektrochemisch stabil gegenüber Oxidation und Reduktion und kompatibel gegenüber Stromableiter und Separator sein.

**Tabelle 4: Physikalisch chemische Eigenschaften ausgewählter Lösungsmittel**<sup>[6,67-69]</sup>.

Lösungsmittel	EC	DMC	EMC	DEC
Struktur				
$T_m / ^\circ\text{C}$	39	4	-55	-43
$T_b / ^\circ\text{C}$	248	90	109	126
Viskosität / cP	1,86 (40 °C)	0,59	0,65	0,75
Permittivitätszahl <sup>4</sup>	89,6 (40 °C)	3,12	2,9	2,82

<sup>4</sup> Die Permittivitäts- auch Dielektrizitätszahl oder relative Permittivität ist das dimensionslose Verhältnis von Permittivität  $\epsilon$  zur Permittivität des Vakuums  $\epsilon_0$

Ein idealer Elektrolyt, als Lösung aus Lithium-Salz und organischen Lösungsmitteln, sollte folgende Voraussetzungen erfüllen:<sup>[5,70]</sup>

- hohe Leitfähigkeit in einem weiten Temperaturbereich;
- breites elektrochemisches Fenster;
- inertes Verhalten gegenüber Elektroden und Inaktivmaterialien;
- thermische und chemische Stabilität;
- geringe Toxizität und einen niedrigen Preis;
- außerdem werden spezielle Anforderungen an die Sicherheit gestellt.

### 2.1.7 Solid electrolyte interface (SEI)

Ein Elektrolyt wie  $\text{LiPF}_6$  in EC/DMC ist stabil in einem Spannungsfenster von 0,8 V bis 4,5 V vs.  $\text{Li/Li}^+$ .<sup>[71]</sup> In kommerziell erhältlichen Lithium-Ionen Batterien wird bei einer Spannung von 0,05 V der Elektrolyt reduziert und es bildet sich aufgrund der Reaktion der Lithium-Ionen aus der Kathode, der Elektrolytbestandteile mit der Anodenoberfläche auf der Anode eine Schicht aus, die sog. SEI "Solid Electrolyte Interface". Die SEI ist eine Passivierungsschicht, die hauptsächlich aus schwerlöslichen Lithium-Alkylcarbonaten besteht, die bei der Reduktion des Elektrolyten und anschließender Reaktion mit dem Lithium entstehen. Durch die Entstehung dieser Schicht wird eine weitere Zersetzung des Lösungsmittels verhindert und die Lithium-Ionen-Batterie arbeitet unter kinetisch stabilen Bedingungen. Außerdem bewirkt die SEI eine Desolvatisierung des Solvatkomplexes, der sich in organisch polaren Lösungsmitteln um das Lithiumion bildet, so dass das nackte Kation zur Elektrode wandern kann.

Die Qualität der SEI wird maßgeblich durch Additive wie EC bestimmt. Als Zusatz ist EC in fast allen Elektrolyten vorhanden, da es bei seiner Zersetzung Lithium-Alkylcarbonate bildet, die zu einer elektronisch passivierenden und für Lithiumionen durchlässigen SEI führen. Eine schematische Abbildung für die Bildung einer SEI auf Graphitelektroden ist in Abbildung 4 dargestellt.

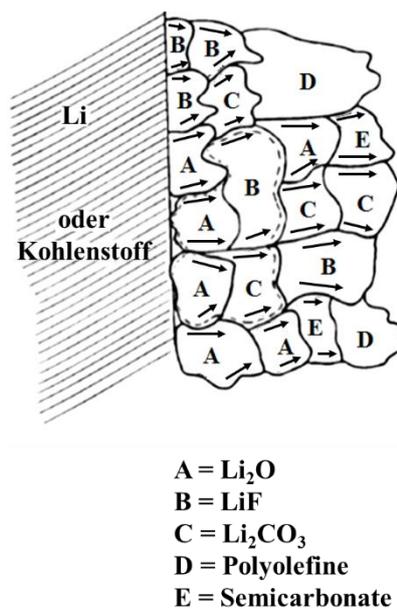


Abbildung 4: Schematischer Aufbau der SEI auf Graphitelektroden<sup>[72]</sup>.

Auf Sn-Elektroden bildet sich ebenfalls eine SEI aus, die hauptsächlich aus den o.g. Lithiumalkylcarbonaten ( $\text{ROCO}_2\text{Li}$ ),  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{LiF}$  besteht.<sup>[73]</sup> Im Gegensatz zu den Graphitelektroden ist diese jedoch bei der Verwendung von Elektrolyten mit EC nicht stabil. Im Verlauf der Zyklisierung kommt es dadurch zu einer weiteren Reduktion des Elektrolyten und im Endeffekt zu einem stetigen Abfall der Kapazität der verwendeten Elektrode.<sup>[74]</sup>

### 2.1.8 Separator

Der Separator trennt Anode und Kathode voneinander. Durch seine poröse Struktur wird gleichzeitig sichergestellt, dass der Ionenfluss ungehindert stattfinden kann, so dass der Stromkreis geschlossen ist. Für den Einsatz in einer Lithium-Ionen-Batterie sollte ein Separator folgende Voraussetzungen erfüllen:<sup>[5,75,76]</sup>

- elektrischer Isolator;
- thermisch stabil sowie
- chemisch stabil gegenüber Elektrolyten und Elektrodenmaterialien;
- eine hohe Benetzbarkeit und daraus resultierend eine hohe Elektrolytaufnahme;
- gleichmäßige Porengröße und Porengrößenverteilung. Die Poren müssen klein genug sein, um das Dendritenwachstum zu unterbinden, aber groß genug damit der Ionenfluss ungehindert stattfinden kann.

### 2.1.9 Stromableiter

In Lithium-Ionen-Batterien wird für die Ableitung des Stroms an der Anode eine Cu-Folie und an der Kathode eine Al-Folie verwendet. Kupfer besitzt nach Silber die höchste elektrische Leitfähigkeit ( $58 \text{ MS}\cdot\text{m}^{-1}$ ) und ist deutlich preisgünstiger als Silber. Außerdem besitzt es eine hohe Korrosionsbeständigkeit aufgrund seiner positiven Redoxpotentiale die für  $\text{Cu}^+/\text{Cu}$  und  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  bei 3,57 und 3,39 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  liegen.<sup>[14]</sup> Die in dieser Arbeit verwendete Kupferfolie besitzt eine Dicke von 0,009 mm und wurde durch einen Elektrolytprozess hergestellt. Dadurch ist es möglich besonders dünne Folien preisgünstig herzustellen. Die Verwendung von Aluminium anstelle von Kupfer als Anodenmaterial ist wegen der parasitischen Ausbildung von Lithium-Aluminium-Legierungen bei niedrigen Potentialen nicht möglich.<sup>[5,77]</sup>

## 2.2 Mikrowellenstrahlung

Mikrowellenstrahlung ist eine elektromagnetische Strahlung mit einer Frequenz von 300 MHz bis 300 GHz. Dies entspricht einer Wellenlänge von 1 mm bis 1 m und einer Energie von 1,24  $\mu\text{eV}$  bis 1,24  $\text{meV}$  (s. Abbildung 5).

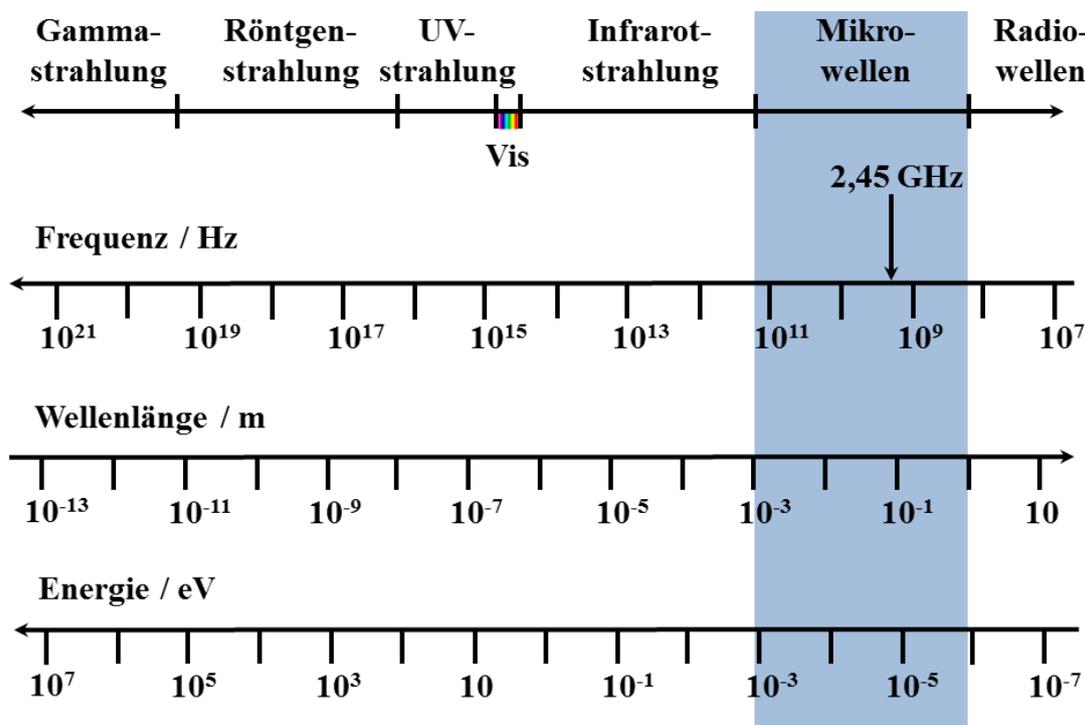
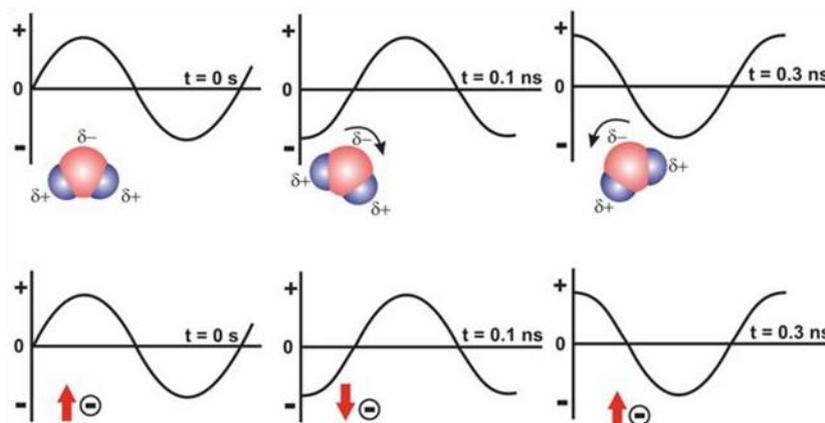


Abbildung 5: Elektromagnetisches Spektrum<sup>[78]</sup>.

Im Jahre 1921 entwickelte Albert Wallace Hull das zur Erzeugung von Mikrowellen benötigte Magnetron.<sup>[79]</sup> In einem Magnetron treten Elektronen aus einer Glühkathode aus und werden zur positiv geladenen Außenwand beschleunigt. Durch ein Magnetfeld werden die Elektronen auf eine spiralförmige Bahn gezwungen und kreisen dadurch um die Kathode. Durch Wechselwirkung mit Hohlräumen, die in die Außenwand eingelassen sind, wird ein elektromagnetisches Feld induziert und die Mikrowellenstrahlung entsteht. Kontinuierliche Weiterentwicklungen auf Grundlage von Hulls Magnetron brachten immer leistungstärkere Versionen hervor, so dass das Magnetron während des 2. Weltkriegs in der Radartechnik erste praktische Verwendung fand. Im Jahre 1945 erkannte Percy Spencer eher zufällig, dass Mikrowellenstrahlung sich hervorragend zum Erhitzen

von Lebensmitteln eignet, so dass die Firma Raytheon 1947 den ersten Mikrowellenofen bauen konnte. Die Einführung eines Mikrowellenherdes für den Haushaltsgebrauch erfolgte im Jahre 1967 ebenfalls durch die Firma Raytheon. Im Haushalt gebräuchliche Mikrowellen arbeiten bei einer Frequenz von 2,45 GHz (12,24 cm, 10,13  $\mu\text{eV}$ ). Die Verwendung dieser Frequenz beruht auf der Vermeidung von Störungen mit Telekommunikationseinrichtungen. Außerdem ist die Wellenlänge der Mikrowellenstrahlung kleiner als die Größe der Kochöffnung der Mikrowelle, die Eindringtiefe für die Zubereitung von Mahlzeiten beträgt nur wenige Zentimeter und Magnetrons können kostengünstig produziert werden.<sup>[80]</sup>

Die Heizleistung von Mikrowellenstrahlung beruht auf der Anregung von Dipolen und der Ionenleitung in Lösungsmitteln oder Festkörpern. In einem wechselnden elektrischen Feld richten sich die Dipole mit Hilfe von Rotationsbewegungen aus. Dabei kommt es zu einem Energietransfer wodurch das Substrat erhitzt wird (s. Abbildung 6, oben). Einen weiteren, jedoch wesentlich größeren Beitrag zur Erwärmung trägt die Ionenleitung bei. Die Ionen schwingen im elektrischen Wechselfeld vor und zurück, stoßen dabei mit anderen Ionen zusammen und übertragen die entstehende Energie an die Umgebung (s. Abbildung 6, unten).



**Abbildung 6: Wärmeezeugung der Mikrowellenstrahlung durch: Anregung von Dipolen (oben), Ionenleitung (unten)<sup>[81]</sup>.**

Die Fähigkeit einer chemischen Verbindung Mikrowellenstrahlung bei einer bestimmten Frequenz und Temperatur aufzunehmen und in Wärme umzuwandeln, wird durch folgende Formel beschrieben:

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (9)$$

Hierbei steht  $\varepsilon'$  für die dielektrische Konstante, die ein Maß für die Fähigkeit des Moleküls darstellt, polarisiert zu werden, und  $\varepsilon''$  für den dielektrischen Verlust, der beschreibt in welchem Maß elektromagnetische Strahlung in Wärme umgewandelt werden kann. Aufgrund ihrer  $\tan\delta$ -Werte können Substanzen in starke ( $\tan\delta > 0,5$ ), mittlere ( $\tan\delta$  0,1-0,5) und schwache Mikrowellenabsorber ( $\tan\delta < 0,1$ ) eingeteilt werden, s. Tabelle 5.

**Tabelle 5: Verlusttangens ( $\tan\delta$ ) verschiedener Lösungsmittel (2,45 GHz, 20 °C)<sup>[82]</sup>.**

Lösungsmittel	$\tan\delta$
Ethylenglycol	1,350
Ethanol	0,941
1-Butanol	0,571
2-Butanol	0,447
Essigsäure	0,174
Wasser	0,123
Chloroform	0,091
Aceton	0,054
Hexan	0,020

Im Vergleich zum konventionellen Heizen mit Heizpilzen oder Ölbadern zeigt sich bei der Verwendung von Mikrowellenstrahlung v. a. in der organischen Synthese, dass Reaktionszeiten in hohem Maße verkürzt und die Ausbeuten gesteigert werden können.<sup>[83-</sup>

<sup>85]</sup> Dieses Ergebnis lässt sich durch thermische und kinetische Effekte erklären. Das schnelle Aufheizen bewirkt eine extreme Reaktionsbeschleunigung wodurch eine Reaktion innerhalb von Minuten anstelle von Stunden abläuft. Neben thermischen werden

allerdings noch "nicht-thermische" oder "spezifische" Mikrowelleneffekte als Begründung für die Reaktionsbeschleunigung und die erhöhten Ausbeuten aufgeführt.<sup>[81]</sup> Dazu gehören:

- das Überhitzen von Lösungsmitteln über den Siedepunkt bei Atmosphärendruck;
- das selektive Erhitzen von z.B. Katalysatorpartikeln in schwach polaren Lösungsmitteln;
- Temperaturgradienten zwischen Gefäßwand und Reaktionsmedium werden durch das direkte Einwirken der Mikrowellenstrahlung auf das Reaktionsmedium umgangen.

Neben thermischen und spezifischen Effekten werden auch „athermische“ Effekte für die Beschleunigung von Reaktionen als Grund genannt. Diese „athermischen“ Effekte sollen durch die Wechselwirkung der Moleküle im Reaktionsmedium mit dem elektrischen Feld auftreten. Das elektrische Feld soll sich auf die Orientierung der dipolaren Moleküle auswirken und dadurch den präexponentiellen Faktor oder die Aktivierungsenergie in der Arrhenius-Gleichung beeinflussen.<sup>[86-89]</sup> Allerdings herrscht in der bestehenden Literatur über das Auftreten und die Auswirkungen dieser Effekte Uneinigkeit, da es keine direkten Beweise für ihre Auswirkungen auf die Reaktion gibt.<sup>[90,91]</sup>

## 3 Experimenteller Teil

Nachfolgend werden die verschiedenen Synthese- und Analysemethoden vorgestellt, die zur Synthese des  $\text{SnO}_2$  und dessen Charakterisierung genutzt wurden. Dazu gehören die Bestimmung der Kritischen Mizellbildungskonzentration (s. 3.1) zur Festlegung von definierten Konzentrationsverhältnissen zwischen Präkursor und Tensid. Durch diese definierten Konzentrationsverhältnisse entstehen Mizellen, die die Bildung hoher spez. Oberflächen des  $\text{SnO}_2$  positiv beeinflussen.

Anschließend werden durch thermogravimetrische Messungen (s. 3.4.1) die Umwandlungsprozesse in bestimmten Temperaturbereichen festgehalten und eine minimale Kalzinierungstemperatur bestimmt, bei der das Tensid vollständig verbrannt ist und nur noch das  $\text{SnO}_2$  vorliegt.

Nach Herstellung der Arbeitselektroden bzw. der Pouch-Zellen werden elektrochemische Messungen (s. 3.4.2) vorgenommen. Die Cyclovoltammetrie lässt dabei Rückschlüsse auf die Art und Geschwindigkeit der elektrochemischen Prozesse zu, während galvanostatische Messungen eine Bestimmung der Kapazität des Elektrodenmaterials ermöglichen.

Zur Bestimmung der spez. Oberfläche und der Größe der Poren wird das  $\text{SnO}_2$  mittels  $\text{N}_2$ -Physisorption (s. 3.4.3) analysiert.

Durch Pulver-Röntgendiffraktometrie (s. 3.4.4) kann die die Phasenreinheit der  $\text{SnO}_2$ -Proben anhand der gemessenen Reflexe bestimmt werden. Die Röntgendiffraktometrie-messungen nach Durchführung der elektrochemischen und NMR-Messungen (s. 4.3.6) dienen der Identifikation von Reaktionsprodukten von  $\text{SnO}_2$  und Elektrolyt sowie der Bestimmung von Phasenumwandlungen im  $\text{SnO}_2$  durch elektrochemische Prozesse.

Die Bilder, die mit Hilfe von Transmissionselektronenmikroskopie (3.4.5.1) aufgenommen wurden, dienen der Identifikation von porösen Strukturen des  $\text{SnO}_2$  sowie der Identifikation von Umwandlungsprozessen nach erfolgter elektrochemischer Zyklisierung.

Die Charakterisierung mit Hilfe von Röntgenphotoelektronenspektroskopie (3.4.6) hat ähnlich wie die Pulver-Röntgendiffraktometrie die Identifikation der einzelnen Phasen im  $\text{SnO}_2$  vor und nach elektrochemischer Zyklisierung zum Ziel.

Mit Hilfe der NMR-Messungen (s. 3.4.7) können Austauschprozesse der  $\text{Li}^+$ -Ionen in der Struktur des  $\text{SnO}_2$  analysiert werden.

### 3.1 Bestimmung der cmc

Zur Bestimmung der „kritischen Mizellbildungskonzentration“ (cmc) wurden für das in Lösung kationisch vorliegende Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) und das in Lösung anionisch vorliegende Natriumdodecylsulfat (SDS) die Leitfähigkeiten ( $\kappa$ ) gemessen. Dazu wurde die Konzentration des verwendeten Zinnsalzes konstant gehalten und die Konzentration des verwendeten Tensids variiert. Wenn noch keine Mizellen gebildet wurden, bewirken die frei beweglichen Tensidmoleküle eine hohe Leitfähigkeit. Sobald die Bildung der Mizellen beginnt, sinkt auch die Leitfähigkeit. Bei Auftragung der Leitfähigkeit gegen die Konzentration erhält man dadurch Graphen, die mehrere Minima durchlaufen können. Jedes der Minima steht hierbei für die Bildung einer Phase der Mizellbildung. Dabei stehen die Minima für unterschiedliche Phasen der Mizellbildung z. B. das erste Minimum für die Bildung von Kugelmizellen, das zweite für die Bildung von Stäbchenmizellen und die dritte für die Bildung von Phasen (lamellar, hexagonal oder kubisch).

Für das nichtionische Polyvinylpyrrolidon wurde die cmc mit Hilfe der Oberflächenspannung ( $\sigma$ ) bestimmt. Ähnlich wie bei der Leitfähigkeitsmessung entsprechen bei der Auftragung der Oberflächenspannung gegen die Konzentration, die Minima der cmc. Hierbei bewirken die Tenside eine Senkung der Oberflächenspannung bis zu einem Punkt, der cmc, an dem die Tenside Mizellen bilden und in geringerem Maße zur Senkung der Oberflächenspannung beitragen.

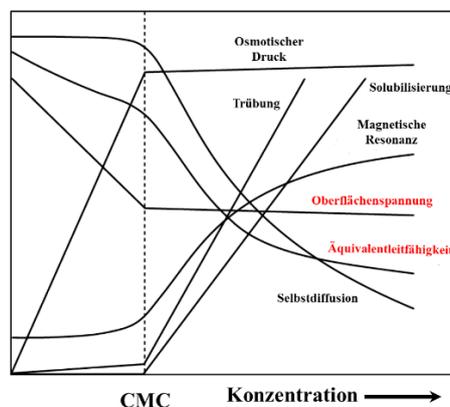


Abbildung 7: Änderung der Lösungseigenschaften mit der Tensidkonzentration, in Rot sind die verwendeten Methoden hervorgehoben<sup>[92]</sup>.

Für die Messung der Oberflächenspannung wurde ein Tensiometer der Firma Krüss GmbH Modell K8551 mit einem Platin-Iridium-Ring Modell K8451 verwendet. Die Messung der Leitfähigkeit erfolgte mit einem Leitfähigkeitsmessgerät der Firma WTW Modell Multi 3320 mit der Leitfähigkeitsmeselektrode TetraCon 325.

## 3.2 Swagelok-Zelle

### 3.2.1 Herstellung der Arbeitselektroden

Zur Herstellung der Arbeitselektroden (Coin-Zellen), die später in der Swagelok-Zelle elektrochemisch charakterisiert werden, wird eine Paste aus Probenmaterial (mesoporöses  $\text{SnO}_2$ ), dem Leitfähigkeitsadditiv Carbon Black (CB), dem Binder Carboxymethylcellulose (CMC) und Wasser angerührt. Detaillierte Beschreibung der verwendeten Materialien sind in Tabelle 6 aufgeführt.

**Tabelle 6: Verwendete Materialien zum Bau einer Swagelok-Zelle.**

<b>Elektrolyt</b>	1 M $\text{LiPF}_6$ in Ethylencarbonat:Dimethylcarbonat 1:1 v:v von Solvionic
<b>Lithium-Folie</b>	0,75 mm Dicke, 19 mm Breite, Reinheit 99,9 % von Alfa Aesar
<b>Separator</b>	GF/D-Grade von Whatman
<b>Binder</b>	Carboxymethylcellulose (CMC), von MTI Corporation
<b>Kupfer-Folie</b>	einseitig poliert, 0,009 mm Dicke, Reinheit >99,99 %, von MTI Corporation
<b>Leitfähigkeitsadditiv</b>	Carbon Black (CB), Super P Conductive, Reinheit 99 % (metals basis) von abcr

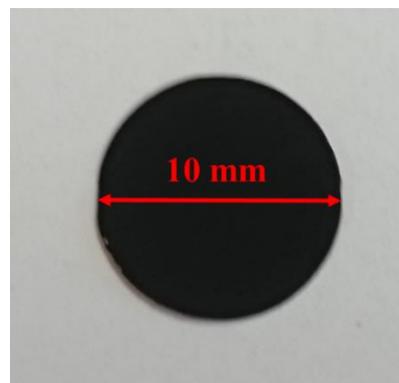
Dazu wird das mesoporöse  $\text{SnO}_2$  (82 %), mit CB (12 %) und CMC (6 %) in ein kleines Becherglas eingewogen und mit 3,5 ml Wasser vermischt. Anschließend wird das Becherglas mit Parafilm abgedeckt und bei Drehzahl ( $f_{rot}$ ) von  $750 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$  über Nacht (ca. 24 Std.) gerührt. In Tabelle 7 sind die einzelnen Bestandteile zur Pastenherstellung in ihren absoluten Mengen- und Volumenanteilen aufgeführt.

**Tabelle 7: Masse und Volumen der Pastenbestandteile.**

<b>Komponente</b>	<b>Masse / mg</b>	<b>Volumen / ml</b>
<b>Mesoporöses SnO<sub>2</sub></b>	683,3	
<b>Carbon Black</b>	100	
<b>Carboxymethylcellulose</b>	50	
<b>Wasser</b>		3,5

Nach 24 Std. hat die Paste eine zähflüssige Konsistenz und wird in einem Mischer der Firma Thinky Corporation Modell ARE-250 für 5 min bei  $2000 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$  vermischt und anschließend für 1 min 15 s bei  $2000 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$  entschäumt. Das Aufbringen der Paste auf die o.g. Kupferfolie findet mit Hilfe eines Rakels der Firma Zehntner Modell ZAA 2300 statt. Die Paste wird bei einer Vorschubgeschwindigkeit von  $10 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  mit einer Höhe von  $150 \mu\text{m}$  auf der Kupferfolie verteilt und anschließend über Nacht im Abzug getrocknet. Zur Verwendung in der Swagelok-Zelle werden kreisrunde Elektroden mit einem Durchmesser von 10 mm ausgestanzt (s. Abbildung 8). Die durchschnittliche Dicke der hergestellten Elektroden sind in Tabelle A 1 zu finden.

Bevor die Elektroden in eine Glovebox eingeschleust werden, erfolgt die Trocknung über Nacht in einem Vakuumtrockenschrank der Firma Thermo Scientific Model VT 6060 P bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  unter reduziertem Druck.

**Abbildung 8: Arbeitselektrode.**

### 3.2.2 Zusammenbau der Swagelok-Zelle

Für den Zusammenbau der Swagelok-Zelle werden vor dem Einschleusen in eine Glovebox die einzelnen Teile in einem Vakuumtrockenschrank bei 60 °C unter reduziertem Druck und über Nacht getrocknet. Dazu gehören die Stahlzylinder 1-3, das Swagelok-T-Stück (Swagelok, PFA-820-3, ½ Zoll T-Rohrverschraubung) sowie die zuvor ausgestanzten kreisrunden Glasfaser-Rundfilter (Whatman, GF/D-Grade) mit einem Durchmesser von 10 mm.

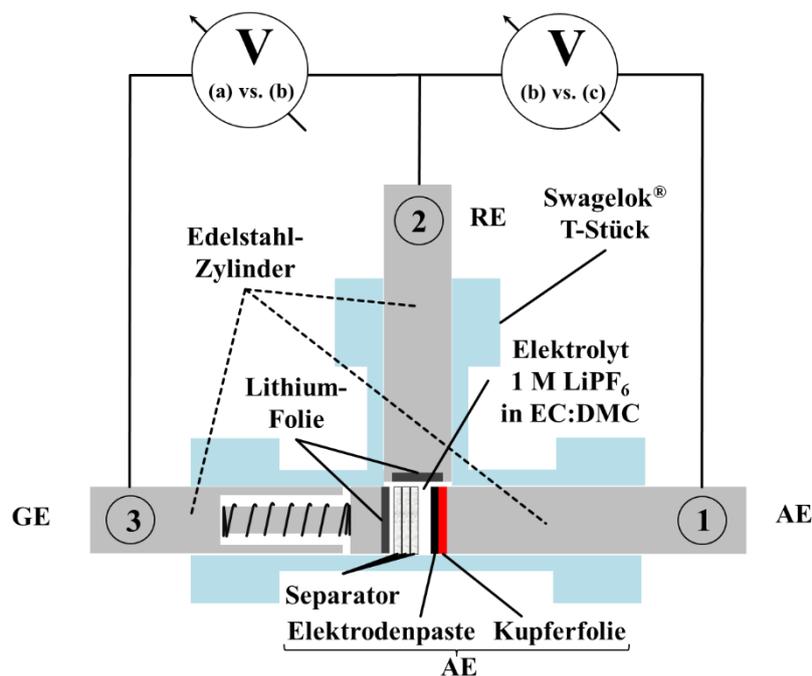


Abbildung 9: Schematischer Aufbau einer 3-Elektroden-Swagelok-Zelle nach [93].

In der Glovebox werden die Gegen- (GE) und die Referenzelektrode (RE) aus einer Lithium-Folie (0,75 mm dicke, 19 mm Breite, 99,9 % Alfa Aesar) präpariert. Dazu werden mit Hilfe eines Locheisens kreisrunde Lithium-Folien mit einem Durchmesser von 10 mm ausgestanzt. Die Oberfläche der Lithium-Folien wird mit einem Spatel von eventuellen Verunreinigungen (z. B. einer Oxidschicht) befreit und die beidseitig gereinigten Folien auf die Stahlzylinder 2 (RE) und 3 (GE) geklebt.

Für den Zusammenbau der Zelle wird zu Beginn der Stahlzylinder 1 (AE) in das Swagelok-T-Stück geschraubt und die Arbeitselektrode aufgelegt. Die Kupferseite muss dabei mit dem Stahlzylinder in Kontakt stehen. Anschließend werden drei Stück des Separators auf die Elektrode gelegt und so viel Elektrolyt dazu getropft bis der gesamte Separator

durchtränkt ist. Wenn dies der Fall ist, wird der Stahlzylinder 3 (GE) in die Zelle geschraubt. Dabei ist darauf zu achten, dass der Stempel mit Hilfe der Feder das Paket aus GE, Separator und AE so stark zusammenpresst, dass Kontakt untereinander und mit dem Elektrolyten gewährleistet wird. Durch die obere noch verbleibende Öffnung im Swagelok-T-Stück wird so viel Elektrolyt dazugegeben, dass die RE mit dem Elektrolyten in Kontakt treten kann. Anschließend wird Stahlzylinder 2 in das Swagelok-T-Stück eingeschraubt. Vor Beginn jeder Messung ruht die zusammengebaute Zelle über Nacht in der Glovebox, damit der Elektrolyt in die Poren der AE diffundieren kann. Durch die direkte Verbindung des Potentiostaten mit der Glovebox verbleibt die Swagelok-Zelle während der gesamten Messung in der Glovebox.

### 3.3 Pouch-Zelle

Die Pouch- oder Coffee-Bag-Zellen wurden mit Hilfe des Fraunhofer-Instituts für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung am Standort Oldenburg präpariert. Alle verwendeten Materialien sind in Tabelle 8 aufgeführt.

**Tabelle 8: Materialien für den Bau einer Pouch-Zelle.**

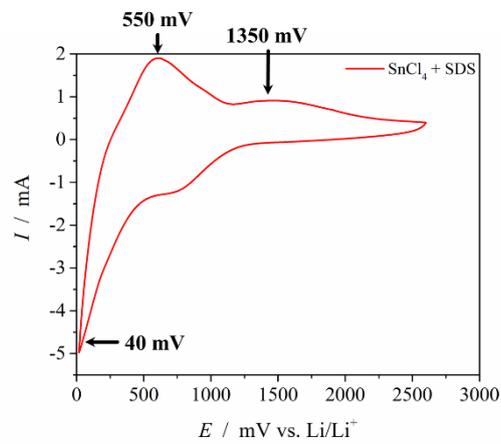
<b>Hüllenmaterial</b>	PB-Folie der Firma Südpack, Zusammensetzung der Schichten PA/Al/PP, Dicken 25, 40 und 75 $\mu\text{m}$
<b>Elektrolyt</b>	LP40, 1 M $\text{LiPF}_6$ in Ethylencarbonat:Diethylcarbonat 1:1 w:w von Merck
<b>Lithium-Folie</b>	0,38 mm Dicke, 23 mm Breite, Reinheit 99,9 % von Sigma Aldrich
<b>Separator</b>	GF/A-Grade von Whatman

Die Pouch-Zellen werden gebaut, um größere Mengen an lithiiertem  $\text{SnO}_2$  zu erhalten. Das lithiierte  $\text{SnO}_2$  wird anschließend im Festkörper-NMR auf seine strukturellen Eigenschaften untersucht. Hierzu werden neben den in Tabelle 8 aufgeführten Materialien Elektroden verwendet wie sie in Abschnitt 3.2.1 präpariert wurden. Der einzige Unterschied besteht in den Dimensionen der Elektrode, die in diesem Fall quadratisch mit einer Kantenlänge von 2 cm ist.



**Abbildung 10: Pouch-Zelle, Kantenlänge 6 cm mal 6 cm.**

Die Pouch-Zellen werden für die Messung im Festkörper-NMR mit 0,1 C auf definierte Potentiale von 40, 550 und 1350 mV ge- bzw. entladen. Anschließend werden die Pouch-Zellen geöffnet. Die Elektroden werden mit abs. Dimethylcarbonat gewaschen, um Reste des Elektrolyten zu entfernen und anschließend in der Glovebox getrocknet. Von den getrockneten Elektroden wird die Beschichtung aus lithiertem  $\text{SnO}_2$ , CB und CMC für die Charakterisierung im Festkörper-NMR verwendet.



**Abbildung 11: Potentiale für Festkörper-NMR-Messungen.**

## 3.4 Charakterisierung

### 3.4.1 Thermogravimetrie

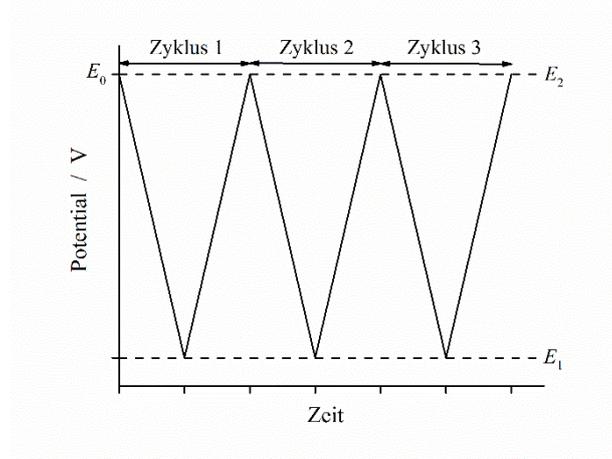
Die Thermogravimetrie ist laut IUPAC definiert als eine Messtechnik, bei der die Masse einer Substanz als Funktion der Temperatur aufgenommen wird.<sup>[94]</sup> Ein Standardsetup besteht aus einem Ofen, einer Waage, einer Gasversorgung und einem Detektor.<sup>[95]</sup> Während der Messung wird im isothermen Modus die Massenänderung der Probe als eine Funktion der Zeit oder der Temperatur aufgenommen. Die Probe wird dazu in einem geschlossenen Ofen, in dem eine Waage installiert ist, erhitzt. Ein konstanter Gasstrom durchströmt den Ofen, um Rückreaktionen und Gleichgewichtseinstellungen der gasförmigen Zersetzungsprodukte mit der Probe zu verhindern. Als Trägergas werden im Allgemeinen  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$  oder Gemische aus genannten Gasen verwendet. Eine Messung unter Vakuum ist ebenfalls möglich.

Thermogravimetrische Messungen wurden an einem Gerät der Firma Perkin Elmer Modell TGA4000 durchgeführt. 10-15 mg der Probe wurden dazu in einen Keramiktiegel eingewogen. Die Messungen wurden in einem konstanten Sauerstoffstrom von  $30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  durchgeführt. Die vermessenen Proben wurden mit einer Heizrate von  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  in einem Temperaturbereich von 30 bis  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt.

## 3.4.2 Elektrochemische Messungen

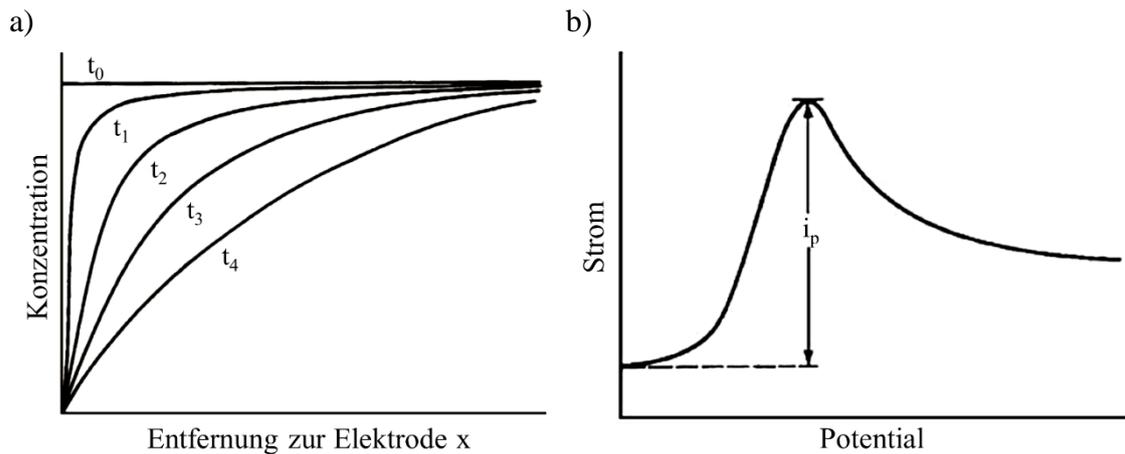
### 3.4.2.1 Cyclovoltammetrie

Cyclovoltammetrie ist einer der am weitesten verbreiteten elektrochemischen Charakterisierungsmethoden. Dabei wird ein dreieckförmiges Potential an die Arbeitselektrode angelegt und zwischen zwei Potentialgrenzen  $E_1$  und  $E_2$  linear verändert (s. Abbildung 12). Der dabei entstehende Strom wird als Messsignal aufgezeichnet.



**Abbildung 12: Potentialverlauf eines Cyclovoltammogramms zwischen den Potentialgrenzen  $E_1$  und  $E_2$  und dem Startpotential  $E_0$  nach [96].**

Laut Definition der IUPAC<sup>[94]</sup> werden Ströme bei Oxidation als positiv und bei Reduktion als negativ bezeichnet. Als Signal bilden sich aufgrund von Diffusionslimitierung die sog. Peakpotentiale aus, die einzelnen Elektrodenreaktionen zugeordnet werden können. Es entstehen Konzentrationsprofile, die von der Elektrode in die Lösung hineinreichen (s. Abbildung 13(a)). Bei Erhöhung des Potentials wandern mehr Ionen zur Elektrode und werden dort oxidiert oder reduziert. Bei einer weiteren Erhöhung des Potentials, kommt es jedoch nicht zu einem stärkeren Signal, da die Ionen an der Elektrode schneller abrea-gieren als durch Diffusion an die Elektrode wandern können. Als Folge nimmt der Strom wieder ab (s. Abbildung 13(b)).<sup>[6]</sup>



**Abbildung 13: (a) Konzentrationsprofil für die Reduktion in der Cyclovoltammetrie (b) Ausbildung des Peakpotentials bei einer reversiblen Reaktion<sup>[6]</sup>.**

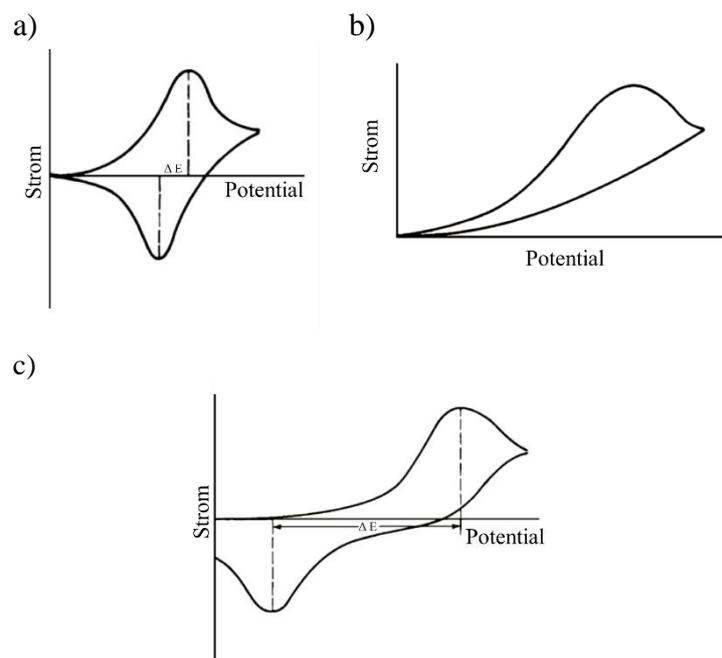
Ein wichtiger Parameter, um die Geschwindigkeit der Elektrodenreaktion zu bestimmen, ist die Potentialvorschubgeschwindigkeit  $v$ , die definiert ist als lineare Änderung der Potentialvorschubgeschwindigkeit mit der Zeit.

$$v = \left| \frac{dE}{dt} \right| \quad (10)$$

Bei geringen Vorschubgeschwindigkeiten, jedoch deutlich längerer Messdauer, können auch langsame Elektrodenprozesse beobachtet und untersucht werden. Bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten werden langsame Durchtrittsreaktionen sowie Gleichgewichtseinstellungen verzögert, wodurch die durchgeführten Experimente Schlussfolgerungen auf die Kinetik zulassen. Cyclovoltammetrische Messungen werden üblicherweise bei Geschwindigkeiten von  $10 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$  bis  $1 \text{V}\cdot\text{s}^{-1}$  durchgeführt. Die Peakströme nehmen dabei mit steigender Scangeschwindigkeit zu.

Durch die Cyclovoltammetrie ist es ebenfalls möglich die Art des Elektronentransfers zwischen Substrat und Elektrodenoberfläche zu identifizieren. Hierbei wird zwischen reversiblen, irreversiblen und quasireversiblen Transport unterschieden. Die wichtigsten Diagnosekriterien sind die Peakseparation ( $\Delta E$ ) und der Peakstrom. Bei einer reversiblen Reaktion ist die Peakseparation bei steigender Scangeschwindigkeit nicht vorhanden

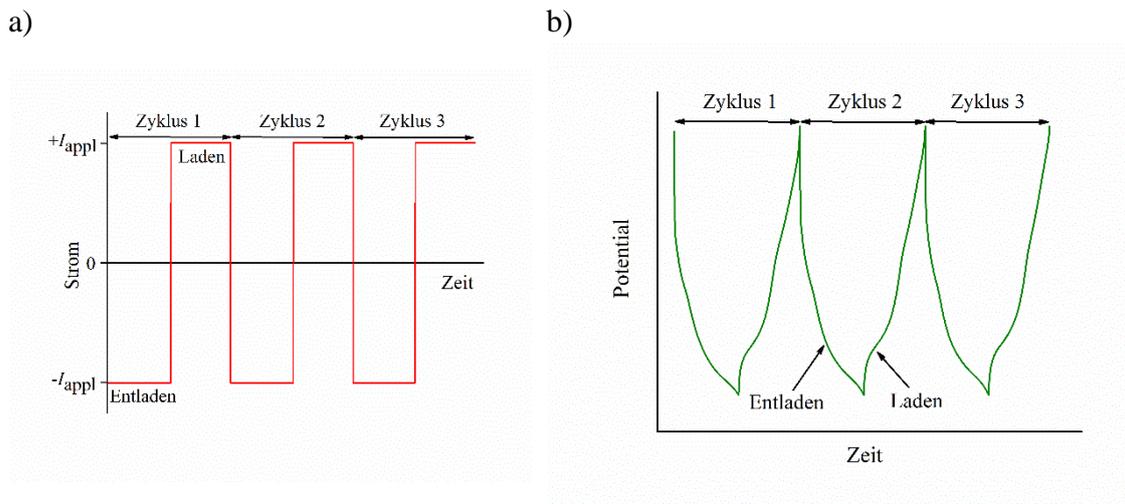
( $\Delta E = \text{konst.}$ ) und das Peakstromverhältnis beträgt eins. Dieser Fall wird als reversibler diffusionskontrollierter Prozess bezeichnet, da die Geschwindigkeit des Elektronentransfers nur durch die Diffusionsgeschwindigkeit limitiert ist (s. Abbildung 14 a)). Bei einer irreversiblen Reaktion findet eine Hin- aber keine Rückreaktion statt, da der Elektronentransfer eingeschränkt ist (s. Abbildung 14 b)). Bei einer quasireversiblen Reaktion nimmt die Peakseparation ( $\Delta E$ ) mit steigender Scangeschwindigkeit zu (s. Abbildung 14 c)). Bei kleinen Scangeschwindigkeiten befindet sich das System im Nernst'schen Gleichgewicht, so dass das Peakstromverhältnis eins ist. Bei Erhöhung der Scangeschwindigkeit verschiebt sich das Peakpotential in Richtung des Potentialvorschubs. Bei sehr hohen Scangeschwindigkeiten verschwindet der Peak der Rückreaktion, so dass die quasireversible Reaktion in eine irreversible Reaktion übergeht. Durch geeignete Wahl der Scangeschwindigkeit kann somit die Art der Limitierung, diffusionskontrolliert (niedrige Scanrate) oder durchtrittskontrolliert (hohe Scanrate), ermittelt werden.<sup>[97-99]</sup>



**Abbildung 14: Cyclovoltammogramme für einen reversible a), irreversible b) und eine quasireversible Reaktion c)<sup>[6]</sup>.**

### 3.4.2.2 Galvanostatische Messungen

Bei galvanostatischen Messungen wird ein konstanter Strom mit wechselndem Vorzeichen genutzt und die Spannung als Messsignal aufgezeichnet (s. Abbildung 15 a und b).



**Abbildung 15: Galvanostatische Messungen (a) Potentialkurve (b) angelegter Strom.**

Dabei wird eine konstante Stromstärke  $I_{\text{appl.}}$  (appl. = appliziert) an die Arbeitselektrode angelegt und in einem vorgegebenen Potentialfenster zyklisiert. Die angelegte Stromstärke kann aber auch in Abhängigkeit von der Masse des Aktivmaterials ( $m_{\text{SnO}_2}$ ) und der theoretisch zu erwartenden Kapazität ( $Q_{\text{theor.}}$ ) berechnet werden. Dafür muss zuerst die Masse der Beschichtung ( $m_{\text{coat.}}$ ) berechnet werden:

$$m_{\text{coat.}} = m_{\text{elec.}} - m_{\text{Cu}} \quad (11)$$

$m_{\text{elec.}}$  ist hierbei die Masse der ausgestanzten Elektrode und  $m_{\text{Cu}}$  die Masse der unbeschichteten Kupferfolie. Zur Berechnung des in der Beschichtung enthaltenen Aktivmaterials ( $m_{\text{SnO}_2}$ ) muss die Elektrode vollkommen trocken sein. Dazu sollte die Wiegung nach vorheriger Trocknung in einer Schutzgasatmosphäre stattfinden. Die Masse des Aktivmaterials ( $m_{\text{SnO}_2}$ ) wird folgendermaßen berechnet:

$$m_{\text{SnO}_2} = m_{\text{coat.}} \cdot Eq_{\text{SnO}_2} \quad (12)$$

Hierbei ist  $Eq_{\text{SnO}_2}$  der Äquivalentanteil des  $\text{SnO}_2$  in der Beschichtung. Anschließend lässt sich aus dem Faraday'schen Gesetz die theoretische Kapazität ( $Q_{\text{theor.}}$ ) wie folgt berechnen:

$$Q_{\text{theor.}} = \frac{x \cdot F \cdot m_{\text{SnO}_2}}{M_{\text{SnO}_2}} \quad (13)$$

Anhand der Gleichung

$$I_{\text{appl.}} = \frac{Q_{\text{theor.}}}{t} \quad (14)$$

wird die Stromstärke berechnet, mit der die AE zyklisiert wird. Die Zeit  $t$  ergibt sich aus der C-Rate. Bei einer Zyklisierung mit einer 1C-Rate wird die Zelle in einer Zeitspanne von  $t = 1$  Std. = 60 min vollständig ge- und entladen und bei einer 5C-Rate in einer Zeitspanne von  $t = 0,2$  Std. = 12 min.

$$C = \int I \cdot dt \quad (15)$$

Für die cyclovoltammetrischen und galvanostatischen Messungen wurde ein Potentiostat der Firma Autolab Modell PGSTAT12 verwendet. Cyclovoltammetrische Messungen wurden bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten in einem Potentialbereich von 0,02 bis 2,6 V durchgeführt. Die galvanostatische Zyklisierung wurde bei verschiedenen konstanten Strömen in einem Potentialbereich von 0,02 bis 2,0 V durchgeführt. Da in der

Literatur die C-Raten bis zum heutigen Tage auf die maximale Kapazität von  $782 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  berechnet werden, wurde in dieser Arbeit ebenso verfahren. Obwohl neuere Untersuchungen nahelegen, dass die maximale theoretische Kapazität bei  $755 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  liegt.<sup>[11-13]</sup> So entspricht z. B. eine C-Rate von 0,1 und einer Entlade-/Laderate von  $78,2 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ . Die Kapazitätswerte für den ersten Zyklus einer galvanostatischen Messung werden in der nachfolgenden Diskussion der Ergebnisse grundsätzlich nicht aufgeführt, da die irreversible Bildung der SEI im ersten Zyklus Kapazitätswerte erzeugt, die größer als  $1000 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  sind, jedoch keine Aussagekraft über die reversible Kapazität der Zelle besitzen.

### 3.4.3 N<sub>2</sub>-Physisorption

Für die Bestimmung von Oberflächen und Porengrößen ist die N<sub>2</sub>-Physisorption die am häufigsten verwendete Methode. Hierbei handelt es sich um eine volumetrische Methode, bei der die adsorbierte Menge mit Hilfe der Zustandsgleichung der idealen Gase berechnet wird. Dabei wird bei einer Temperatur von -196 °C eine bestimmte Menge an N<sub>2</sub> zu der Probe gegeben und bei jeder Zugabe der resultierende Gleichgewichtsdruck gemessen. Bei der Auftragung der adsorbierten Menge an Stickstoff gegen den Relativdruck ( $p/p_0$ ) erhält man eine sog. Adsorptionsisotherme. Von der IUPAC wurde im Jahr 1985 eine Richtlinie herausgegeben, die sich mit der Messung von N<sub>2</sub>-Isothermen bei -196 °C beschäftigt. Darin wird die Unterteilung der Adsorptionsisothermen in sechs grundlegende Typen (I-VI) vorgenommen und die Anzahl der unterschiedlichen Hysteresegrundformen auf vier festgelegt. Die Unterteilung der Porengrößen in mikro- ( $\varnothing < 2$  nm), meso- (2-50 nm) und makroporös ( $> 50$  nm) wird ebenfalls in dieser Richtlinie vorgenommen.<sup>[100]</sup> Da seit der Veröffentlichung der ursprünglichen Richtlinien in der Literatur neue Isothermentypen veröffentlicht wurden, die bestimmten Porenstrukturen zugeordnet werden können, wurden diese Vorgaben überarbeitet und die Isothermengrundtypen von sechs auf acht und die Zahl der Hystereseformen von vier auf sechs erweitert (s. Abbildung 16).<sup>[101]</sup> Die Erweiterung der Isothermenformen betrifft die Isotherme I, die in I(a) und (b) unterteilt wurde. Die I(a)-Isotherme beschreibt die klassische Mikroporenverteilung, bei der die Mikroporen eine gleichmäßige Größenverteilung aufweisen und schon bei geringem relativen Druck maximal gefüllt sind. Bei der I(b)-Isotherme ist die Größenverteilung ungleichmäßiger und die Mikroporen können bis zu 2,5 nm groß sein. Die Isothermenformen IV(a) und IV(b) unterscheiden sich durch das Auftreten einer Hysterese, die in IV(a) Mesoporen beschreibt, die größer als  $\sim 4$  nm sein sollen. Im Fall IV(b) tritt keine Hysterese auf und die Poren sollen kleiner als 4 nm sein. Die Hystereseformen wurden durch die Einteilung in H2(a) und H2(b) sowie durch eine zusätzliche Hysteresenform H5 erweitert. Der steile Abfall des Desorptionsastes in H2(a) entsteht durch das sog. *pore blocking* bei einer engen Größenverteilung der Porenhälse. H2(b) spiegelt ebenfalls das *pore blocking* wider, jedoch ist die Größenverteilung der Porenhälse weiter als im Fall H2(a). Hystereseform H5 repräsentiert beidseitig offene und teilweise geblockte Mesoporen.<sup>[102-104]</sup>

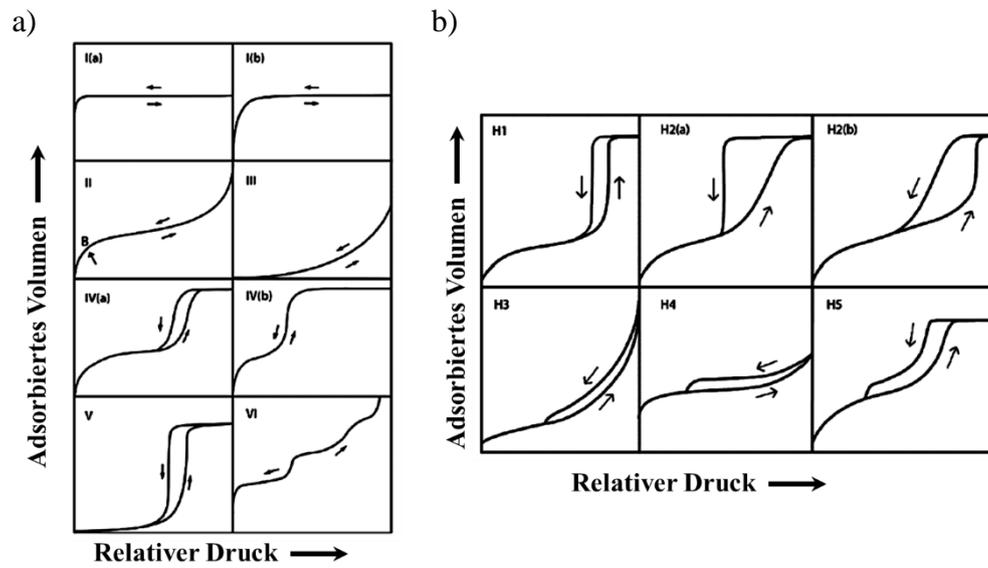


Abbildung 16: (a) Einteilung der Adsorptionsisothermen (b) Einteilung der Hystereseformen<sup>[101]</sup>.

### 3.4.3.1 Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Die einfachste Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche stellt die Berechnung nach der Langmuir-Gleichung dar.<sup>[105]</sup> Diese Gleichung geht allerdings von der Annahme aus, dass die adsorbierten Teilchen in einer Monolage adsorbiert werden. Diese Annahme ist jedoch für das vorliegende mesoporöse System nicht anwendbar, so dass die spezifische Oberfläche mit Hilfe der Brunauer-Emmett-Teller (BET)-Gleichung berechnet wird.<sup>[106]</sup> Die beiden wichtigsten Annahmen dieser Gleichung bestehen in der Ausbildung einer unbegrenzten Anzahl von Adsorptionsschichten und dass die Adsorptionenthalpien in zweiter und höherer Schicht alle gleich sind und der Kondensationsenthalpie des Adsorbats entsprechen. Die linearisierte Form der BET-Gleichung ist in Gleichung ( 16 ) angegeben:

$$\frac{p}{(p_0 - p) \cdot V_{\text{ads}}} = \frac{1}{C_{\text{Ads}} \cdot V_{\text{Mono}}} + \frac{C_{\text{Ads}} - 1}{C_{\text{Ads}} \cdot V_{\text{Mono}}} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (16)$$

mit

$$C_{\text{Ads}} \approx e^{\frac{(q_1 - q_2)}{RT}} \quad (17)$$

In Gleichung ( 16 ) entspricht  $p$  dem Gleichgewichtsdruck,  $p_0$  dem Sättigungsdampfdruck, der Quotient  $p/p_0$  dem Relativdruck,  $V_{\text{ads}}$  dem adsorbierten Gasvolumen beim Gleichgewichtsdruck  $p$ , der Adsorptionskonstanten  $C_{\text{Ads}}$ , ein Maß für die Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorbens und  $V_{\text{Mono}}$  dem adsorbierten Gasvolumen einer Monoschicht. Für große  $C_{\text{Ads}}$  d. h. starke Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens erfolgt die Adsorption der ersten Schicht sehr schnell und es entstehen Isothermen des Typs I (a und b) und II für Monoschicht- bzw. Multischichtadsorption. Für kleine  $C_{\text{Ads}}$  d. h. schwache Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens erfolgt die Adsorption erst nahe des Sättigungsdampfdruckes und es entstehen Isothermen des Typs III (s. Abbildung 16 a). In Gleichung ( 17 ) steht  $q_1$  für die Adsorptionswärme der ersten Schicht,  $q_2$  für die Adsorptionswärme der weiteren Schichten,  $R$  für die allgemeine Gaskonstante ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) und  $T$  für die Temperatur. Bei der Auftragung von  $\frac{p}{(p_0 - p) \cdot V_{\text{ads}}}$  gegen den Relativdruck  $\frac{p}{p_0}$  kann das Monoschichtvolumen und die

Adsorptionskonstante  $C_{\text{Ads}}$  durch Extrapolation bestimmt werden. Das Monoschichtvolumen entspricht dem Ordinatenschnittpunkt  $\frac{1}{C \cdot V_{\text{Mono}}}$  und die Adsorptionskonstante der Steigung der entstehenden Geraden  $\frac{C-1}{C \cdot V_{\text{Mono}}}$ . Wenn das Monoschichtvolumen bekannt ist, kann die spezifische Oberfläche anhand folgender Gleichung bestimmt werden:

$$S_{\text{A}} = \frac{N_{\text{A}} \cdot V_{\text{Mono}} \cdot \sigma_{\text{N}_2}}{V_{\text{mol}} \cdot m_{\text{Ads}}} \quad (18)$$

$S_{\text{A}}$  ist die spezifische Oberfläche ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $N_{\text{A}}$  die Avogadro-Konstante ( $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),  $\sigma_{\text{N}_2}$  die benötigte Oberfläche eines  $\text{N}_2$ -Moleküls auf der Oberfläche des Adsorbens,  $V_{\text{mol}}$  das ideale Gasvolumen ( $2,241 \cdot 10^{-2} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) und  $m_{\text{Ads}}$  die Masse des Adsorbens.<sup>[104]</sup>

### 3.4.3.2 Bestimmung der Porengrößenverteilung mit der Barrett-Joyner-Halenda-Methode

Zur Bestimmung der Porengrößenverteilung eines porösen Materials wird im Mesoporenbereich die Kelvin-Gleichung verwendet. Sie betrachtet die Kapillarkondensation in den Poren, indem sie den Zusammenhang zwischen dem Dampfdruck  $p$  über einem konkaven Flüssigkeitsmeniskus und dem Radius  $r$  des Meniskus beschreibt:

$$\ln \frac{p}{p_0} = - \frac{2\sigma \cdot V_{\text{L}}}{R \cdot T} \cdot \frac{1}{r} \cdot \cos\theta \quad (19)$$

$V_{\text{L}}$  ist das molare Volumen des Kondensats,  $\sigma$  die Oberflächenspannung der kondensierten Flüssigkeit und  $\theta$  der Kontaktwinkel, der für Stickstoff als  $0^\circ$  angenommen wird. Das wichtigste Verfahren zur Bestimmung der Porengrößenverteilung ist die auf Grundlage der Kelvin-Gleichung entwickelte Methode von Barrett, Joyner und Halenda.<sup>[107]</sup> Die BJH-Methode wurde ursprünglich für zylindrische Poren entwickelt und ist auf Porendurchmessern von 2 bis 25 nm beschränkt. Zur Bestimmung der Porengrößenverteilung

wird im Allgemeinen der Desorptionsast der Isothermen gewählt. Der Adsorptionsast eignet sich jedoch ebenfalls zur Bestimmung der Porengrößen, wenn spezielle, strukturabhängige Effekte wie das *pore blocking* das Ergebnis beeinflussen.<sup>[108,109]</sup> Eine modernere Methode zur Bestimmung der Porenweiten stellt die Dichtefunktionalmethode (DFT-Methode) dar. Zur genaueren Bestimmung der Porenweiten bedarf es jedoch einer genaueren Vorstellung der Porengeometrie, was sich bei fehlender Datengrundlage schwierig gestaltet.<sup>[104]</sup>

Messungen zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche sowie des Porenvolumens nach der BJH-Methode wurden an einem Gerät der Firma Micromeritics Modell TriStar II durchgeführt. Die Proben wurden hierfür in ein Probenröhrchen eingewogen und anfangs unter reduziertem Druck bei 80 °C für eine Stunde und anschließend über Nacht bei 150 °C getrocknet. Anschließend wurde die getrocknete Probe ein weiteres Mal gewogen. Alle Messungen wurden in flüssigem Stickstoff (77 K) durchgeführt. Die Messungen wurden bei einem Relativdruck ( $p/p_0$ ) von 0,005 bis 0,95 für den Adsorptionsast und bei einem Relativdruck ( $p/p_0$ ) von 0,95 bis 0,05 für den Desorptionsast durchgeführt. Für den Bereich von 0,005 bis 0,3 wurden 20 Messpunkte aufgenommen sowie für den Bereich von 0,3 bis 0,95. Für die Messung des Desorptionsastes wurden von 0,95 bis 0,05 20 Messpunkte aufgenommen. Das „Freespace“-Volumen wurde mit Helium bestimmt.

### 3.4.4 Pulver-Röntgendiffraktometrie

#### 3.4.4.1 Bragg- und Scherrer-Gleichung

Die Pulver-Röntgendiffraktometrie (XRD) untersucht anhand der Beugung von Röntgenstrahlung an Kristallgittern die Struktur von Festkörpern. Dieser 1912 von Max von Laue beschriebene Beugungseffekt beschreibt die Reflexion eines monochromatischen Röntgenstrahls unter dem Glanzwinkel  $\theta$  an einer Netzebenenschar, deren Ebenen in gleichem Abstand  $d$  aufeinander folgen (s. Abbildung 17).

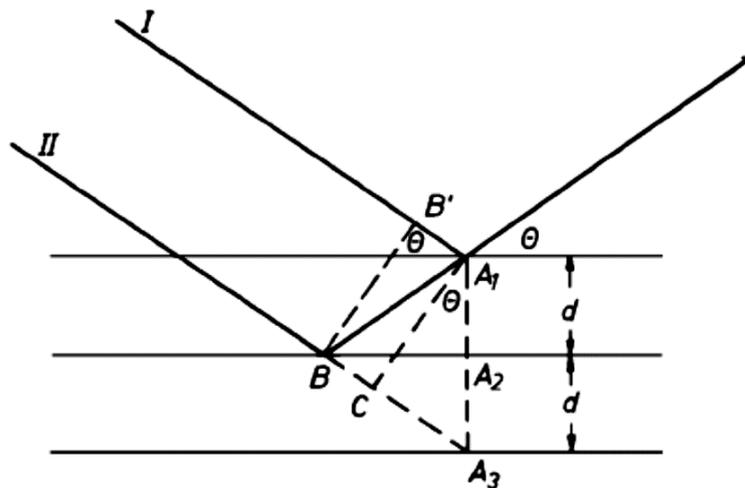


Abbildung 17: Beugung („Reflexion“) eines Röntgenstrahlbündels an einer Netzebenenschar<sup>[110]</sup>.

Wenn der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches  $n$  der Wellenlänge  $\lambda$  beträgt, kommt es zu einem Interferenzmaximum und es gilt die Bragg-Gleichung (s. Gleichung (20)).<sup>[110]</sup>

$$n \lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (20)$$

Durch Intensität, Position und Profilform der Reflexe können Rückschlüsse über die strukturellen Eigenschaften des untersuchten Materials gezogen werden. Zusätzlich kann

die Breite des Signals Aufschluss über die Größe der Kristallite geben. Mit zunehmender Breite des Reflexes nimmt die Kristallitgröße ab. Dieser Zusammenhang wird in der Scherrer-Gleichung (s. Gleichung ( 21 )) beschrieben. Dabei wird anhand der Halblinienbreite die mittlere Linienverbreiterung berechnet. Die mittlere Linienverbreiterung stellt das Volumenmittel der Abmessung von Kristalliten senkrecht zur reflektierten Netzebenenschar dar.

$$L = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (21)$$

$L$  ist hierbei die mittlere Kristallitgröße,  $k$  die Scherrer-Konstante, deren Wert von der Form der Kristallite abhängt und auch Scherrer-Formfaktor genannt wird ( $k = 0,8-1,0$ ),  $\lambda$  die Wellenlänge der verwendeten Strahlung,  $\beta$  die Halblinienbreite und  $\theta$  der Beugungswinkel des Reflexmaximums.<sup>[110-113]</sup>

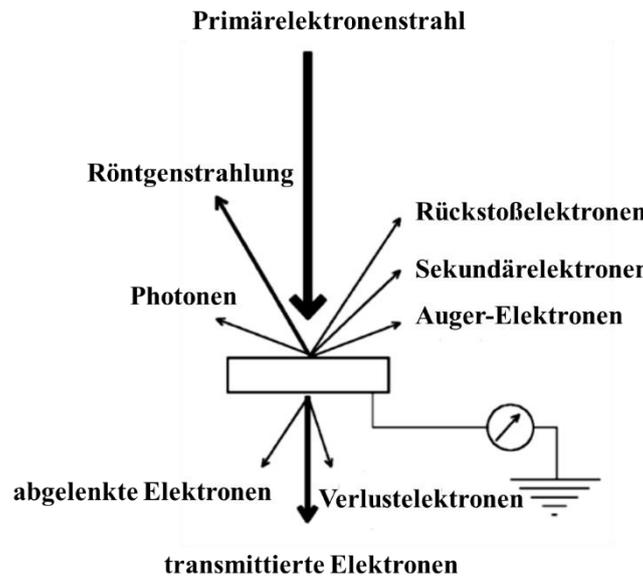
Pulver-Röntgendiffraktometrie-messungen wurden an einem Diffraktometer der Firma PANalytical Modell Empyrean Series 2 durchgeführt. Die Messung wurde mit Hilfe einer Bragg-Brentano-Geometrie ( $\theta$ - $\theta$  Scan) in einem  $2\theta$ -Winkel von 5 bis  $80^\circ$  aufgenommen. Die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung betrug bei Raumtemperatur  $\lambda = 0,154$  nm. Die Schrittweite während der Messung betrug  $0,013^\circ$  bei einer Aufnahmezeit von 148,9 Sekunden pro Messschritt. Sollerblenden mit einer Weite von  $0,04$  rad wurden während der Messung verwendet, um die diffuse Strahlung zu minimieren. Zur Reduktion der  $K_\beta$ -Strahlung wurden Nickelfilter genutzt. Das Messsignal wurde mit einem PIXcel 1D-Detektor aufgezeichnet.

### 3.4.5 Elektronenmikroskopische Methoden

Zur Darstellung der Oberfläche eines Festkörpers sind elektronenmikroskopische Methoden, die am häufigsten verwendeten Methoden. Da die Auflösung  $r_{\text{Aufl.}}$  eines Mikroskops von der Wellenlänge  $\lambda$ , dem Brechungsindex des umgebenden Mediums  $\mu$  und dem Konvergenzwinkel  $\alpha$ , der Winkel zwischen den beiden äußersten Elektronenstrahlen, die auf die Probe fokussiert sind, abhängt (s. Gleichung ( 22 )), ist die Auflösung von Lichtmikroskopen auf 200 nm beschränkt.

$$r_{\text{Aufl.}} = \frac{0,61 \cdot \lambda}{\mu \cdot \sin\alpha} \quad (22)$$

Durch Verwendung von Elektronen anstelle von Licht beträgt die Wellenlänge bei einer Beschleunigungsspannung von z.B. 20 kV nur noch 8,6 pm. Der Konvergenzwinkel in Elektronenmikroskopen ist  $\sin\alpha \approx \alpha$  und da der Elektronenstrahl zur Vermeidung von Interferenzen im Hochvakuum erzeugt wird, ist der Brechungsindex  $\mu = 1$ . Auf diese Weise können Auflösungen von bis zu 1 nm und eine  $10^6$  höhere Vergrößerung erreicht werden als bei der Verwendung von Lichtmikroskopen. Neben der Bestimmung der Partikelgröße und -form können durch Detektion der verschiedenen Wechselwirkungen des Elektronenstrahls mit der Probe Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung gezogen werden.<sup>[114-117]</sup> Abbildung 18 stellt schematische diese Wechselwirkungen dar.



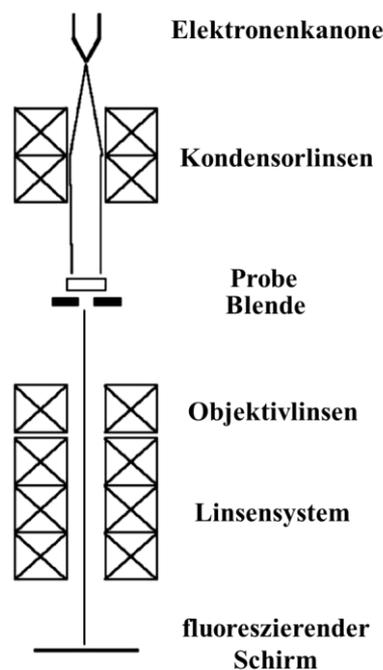
**Abbildung 18:** Wechselwirkungen des Primärelektronenstrahls mit dem Probenmaterial<sup>[116]</sup>.

Für die Erzeugung eines zweidimensionalen Bildes im TEM werden die transmittierten und die abgelenkten Elektronen verwendet. Für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung werden die vom Primärstrahl erzeugten Röntgenstrahlen detektiert (EDX).

### 3.4.5.1 Transmissionselektronenmikroskopie

Das Transmissionselektronenmikroskop ist ähnlich wie ein Lichtmikroskop aufgebaut. Jedoch werden anstelle der optischen Linsen elektromagnetische Linsen zur Bündelung und Parallelisierung des Elektronenstrahls genutzt. Zur Erzeugung des Bildes passiert der Elektronenstrahl elektromagnetische Kondensorlinsen, die den von der Elektronenkanone erzeugten Elektronenstrahl bündeln und parallelisieren, wodurch die Strahlen gleichmäßig auf die Probe treffen. Mit Hilfe der Linsen können Helligkeit und die Fläche der untersuchten Probe variiert werden. Die transmittierten Elektronen werden anschließend durch ein Linsensystem auf einen fluoreszierenden Schirm gelenkt, so dass ein zweidimensionales Bild entsteht (s. Abbildung 19). Hierbei unterscheidet man zwischen der Hellfeld- und der Dunkelfeldaufnahme. Bei der Hellfeldaufnahme werden nur ungebeugte Elektronen zur Bildgebung genutzt, so dass eine Probenstelle, die den Elektronenstrahl streut/beugt, dunkel erscheint. Die Probenstelle erscheint hingegen hell, wenn der Strahl nicht gestreut/gebeugt wird. In der Hellfeldaufnahme wird der Kontrast außerdem durch die Masse der untersuchten Atome, die Dicke der Probe und den Phasenkontrast

beeinflusst. Atome mit höherer Masse beugen den Elektronenstrahl stärker und erscheinen dadurch in der Hellfeldaufnahme dunkler. Mit zunehmender Dicke erscheinen die Strukturen im Bild ebenfalls dunkler. Der Phasenkontrast wird durch Interferenzerscheinungen zwischen gestreuten und nicht gestreuten Elektronen hervorgerufen und kann durch Variation der Brennweite vermieden werden. Bei der Dunkelfeldaufnahme werden nur gebeugte Elektronen genutzt. Wird der Elektronenstrahl in Richtung der Blende gebeugt, erscheinen diese Stellen im Bild hell. [114,116,117]



**Abbildung 19:** Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops<sup>[116]</sup>.

Transmissionselektronenmikroskopie wurde an einem Gerät der Firma JEOL Modell JEM-2100F durchgeführt. Als Probenhalter wurden Kupfergitter mit einer Maschenzahl von 200 (200 mesh) verwendet. Für die Probenvorbereitung wurde ca. 1 mg des Probenmaterials in ca. 2 ml 2-Propanol suspendiert und anschließend 5  $\mu$ l der Suspension auf den Probenhalter getropft. Der Probenhalter wurde anschließend für 15 min bei Raumtemperatur getrocknet.

### 3.4.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie basiert auf dem photoelektrischen Effekt, der erstmalig von Hertz<sup>[118]</sup> und Hallwachs<sup>[119]</sup> beschrieben und später von Einstein<sup>[120]</sup> erklärt wurde. Unter Einwirkung eines Röntgenstrahls werden die sog. Photoelektronen aus einem Festkörper gelöst (s. Abbildung 20)

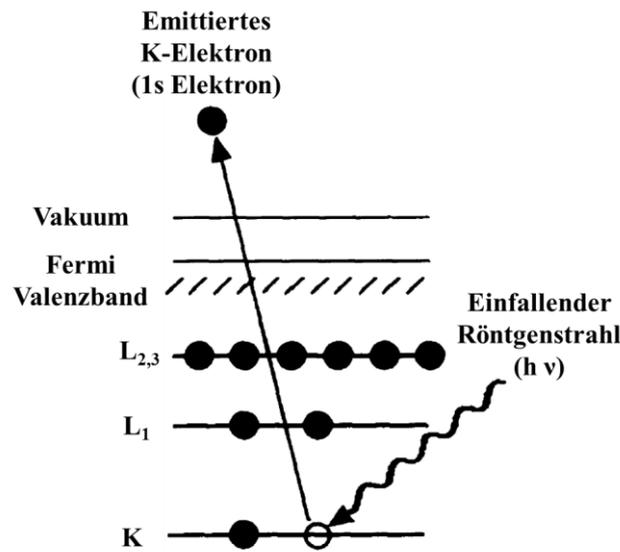


Abbildung 20: Schematische Darstellung des XPS-Prozesses<sup>[121]</sup>.

Die Anregung mit Hilfe von Röntgenstrahlung schlägt kernnahe (K-Schale) Elektronen aus ihrer Schale heraus. Abhängig von der mittleren freien Weglänge beträgt die Informationstiefe, die der Ausdringtiefe der ungestreuten bzw. elastisch gestreuten Elektronen entspricht, nur 5-10 nm. Dadurch eignet sich diese Methode jedoch sehr gut zur Charakterisierung von Oberflächen. Durch die Anregung können die Elektronen in das Vakuum eintreten, werden von einem Detektor detektiert und es entsteht eine Lücke, die von Elektronen eines höheren Energielevels wieder aufgefüllt wird. Beim Auffüllen der Lücke wird ein bestimmter Energiebetrag frei, der für weitere Vorgänge wie Fluoreszenzstrahlung oder die Anregung anderer Elektronen zur Verfügung steht. Wenn die Energie des Röntgenstrahls ( $h \cdot \nu$ ) bekannt ist, kann mit Hilfe der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  der emittierten Elektronen der Ursprungszustand  $E_b$  (Valenz- oder Rumpforbital) ermittelt werden (s. Gleichung (23)).

$$E_b = h \cdot \nu - E_{\text{kin}} - \Phi \quad (23)$$

$\Phi$  ist hierbei die Austrittsarbeit des Spektrometers.

Durch Ermittlung der Bindungsenergien können Rückschlüsse auf die Elementzusammensetzung und die Oxidationsstufen gezogen werden. Dabei steigt mit zunehmender Oxidationsstufe die Bindungsenergie hervorgerufen durch stärkere Coulombwechselwirkungen der Elektronen mit dem Kern. Außerdem ist die Anzahl der emittierten Elektronen proportional zur Konzentration des untersuchten Elements.<sup>[116,121,122]</sup>

Die XPS-Spektren wurden an einem Gerät der Firma Thermo Scientific Modell ESCALAB 250Xi aufgenommen. Als monochromatische Röntgenstrahlungsquelle diente eine Al-Elektrode ( $h \cdot \nu = 1486,6 \text{ eV}$ ). Als Referenz zur Bestimmung der Bindungsenergien wurde das 1s Orbital von atmosphärischen Kohlenstoffverunreinigungen bei 284,8 eV gewählt. Hochauflösende XPS-Spektren für Kohlenstoff, Zinn, Sauerstoff und Lithium wurden mit einer Pass-Energie von 10 eV bei einer Schrittweite von 0,02 eV aufgenommen und mit Hilfe der Advantage Software (Version 5.951) ausgewertet.

### 3.4.7 Festkörper-NMR

Die magnetische Kernspinresonanzspektroskopie (engl. Nuclear Magnetic Resonance, NMR) wurde zeitgleich von Bloch<sup>[123]</sup> und Purcell<sup>[124]</sup> unabhängig voneinander entwickelt und durch die Einführung der Fourier-Transformations-Technik durch Ernst<sup>[125]</sup> entscheidend verbessert. Die NMR-Spektroskopie kann bei Atomkernen genutzt werden, die einen von null verschiedenen Kernspin ( $I \neq 0$ ) besitzen. Dabei wird, unter dem Einfluss eines äußeren homogenen Magnetfeldes, durch Strahlung im MHz-Bereich die Aufspaltung in  $2I+1$ -Kernenergieniveaus angeregt.

#### 3.4.7.1 Probenrotation um den „Magischen Winkel“ (MAS)

Aufgrund der schnellen Translations- und Rotationsbewegungen werden in Flüssigkeiten die anisotropen Elemente aller Wechselwirkungen herausgemittelt, so dass ein hoch aufgelöstes Spektrum detektiert wird. In der Festkörper-NMR-Spektroskopie hingegen wird die von Andrew<sup>[126,127]</sup> und Lowe<sup>[128]</sup> entwickelte Magic Angle Sample Spinning (MAS)-Technik angewendet. Bei der MAS-Technik wird der Rotor mit der zu untersuchenden Probe pneumatisch im Winkel von  $54,74^\circ$ , bezogen auf die  $B_0$ -Achse, mit mehreren Kilohertz rotiert (s. Abbildung 21). Auf diese Weise nehmen unabhängig von den in der Probe verteilten Orientierungen im zeitlichen Mittel alle Spins den magischen Winkel zum statischen Magnetfeld ein. Dadurch ist es möglich bei ausreichend schneller Rotation, den winkelabhängigen Term des Tensors ( $3\cos^2\theta-1$ ) der chemischen Verschiebung, die Ausrichtung der Kernspinverbindungsvektoren der dipolaren Kopplung und die der Hauptachsen des elektrischen Feldgradienten relativ zu  $B_0$  vollständig auszumitteln.

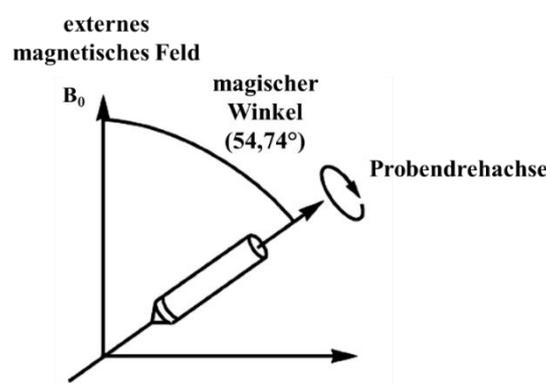


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Probenanordnung im MAS-Experiment<sup>[129]</sup>.

Das erhaltene MAS-NMR-Spektrum zeigt im Idealfall anstelle der isotropen chemischen Verschiebung schmale Resonanzlinien. Falls die gewählte Resonanzfrequenz kleiner als der Betrag der Anisotropie der chemischen Verschiebung ist, wird das isotrope Signal im Abstand der Rotationsfrequenz von Rotationsseitenbanden flankiert.<sup>[130-133]</sup>

### 3.4.7.2 Saturation-Recovery-Experiment

Die Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeit ( $T_1$ -Zeit) wurde in dieser Arbeit mit der Saturation-Recovery-Methode (SR) durchgeführt. Dabei werden mehrfach  $90^\circ_x$ -Pulse auf die Probe eingestrahlt, wodurch die  $z$ -Magnetisierung um  $90^\circ$  in  $x$ -Richtung ausgelenkt wird (s. Abbildung 22). Der erste Puls bewirkt eine Magnetisierung in die  $xy$ -Ebene. Der zweite Puls sorgt dafür, dass eine verbleibende Restmagnetisierung in  $z$ -Richtung ebenfalls in die  $xy$ -Ebene gebracht wird. Alle folgenden Pulse verstärken die Wirkung der ersten beiden Pulse und bewirken eine vollständige Auslöschung der Magnetisierung in  $z$ -Richtung. Zu diesem Zeitpunkt ist das System vollständig gesättigt d.h. alle Zeeman-Niveaus sind gleichbesetzt. Zeeman-Niveaus entstehen durch Aufspaltung des entarteten Kernniveaus in  $2I+1$  ( $I$  = Kernspin) äquidistante Unterniveaus. Nach der Sättigung wird zum Zeitpunkt  $\tau$  ein  $90^\circ$ -Nachweispuls auf die Probe eingestrahlt, um die wieder aufgebaute Magnetisierung zu detektieren. Durch Messung des Inkrements von  $\tau$  lässt sich der zeitliche Verlauf der Magnetisierung und daraus die Relaxationszeit  $T_1$  berechnen.<sup>[133]</sup>

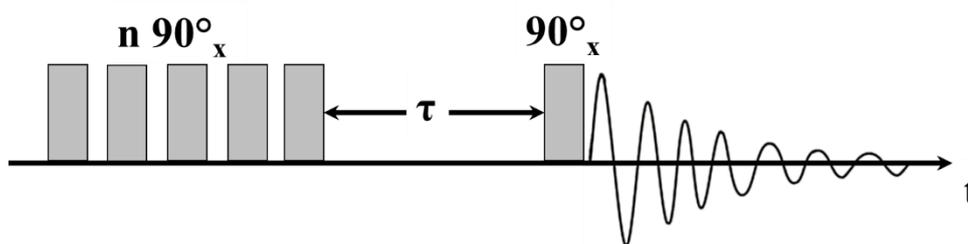


Abbildung 22: Schematische Darstellung der Saturation-Recovery-Methode<sup>[133]</sup>.

### 3.4.7.3 2D-Austauschspektroskopie

Zweidimensionale NMR-Messungen wurden ursprünglich von Kumar<sup>[134]</sup> entwickelt und finden heutzutage vielfältige Anwendungen. Mit ihrer Hilfe können dynamische, langsame Austauschprozesse von z. B. Li-Ionen in Festkörpern bestimmt werden.<sup>[131]</sup> Für die 2D NMR Experimente wurde ein NOESY-Pulsprogramm verwendet. Dabei werden grundsätzlich zwei Zeitvariablen  $t_1$  und  $t_2$  gemessen und das daraus resultierende Signal  $s$  aufgezeichnet. Nach anschließender Fourier-Transformation erhält man ein 2D-Spektrum mit den beiden Frequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_2$ . Abbildung 23 zeigt den grundsätzlichen Ablauf eines 2D Experiments. In der ersten Phase, der Vorbereitungsphase, kann sich das System an die Messbedingungen anpassen. Zu Beginn der Entwicklungsphase bewirkt ein  $90^\circ$ -Puls in Abhängigkeit von der Larmorfrequenz eine transversale Magnetisierung. Das System entwickelt sich auf Grundlage des ersten Hamiltonoperators  $\hat{H}_1$ , der die Zeitdomäne  $t_1$  bestimmt. Zu Beginn der Messung bewirkt ein zweiter  $90^\circ$ -Puls die Entwicklung des Spins in der Zeitspanne  $t_2$  auf Grundlage des zweiten Hamiltonoperators  $\hat{H}_2$ . In dieser Zeit wird das Signal  $s(t_1, t_2)$  aufgenommen und durch Fourier-Transformation in das Spektrensignal  $S(\omega_1, \omega_2)$  umgewandelt.<sup>[130-133]</sup>

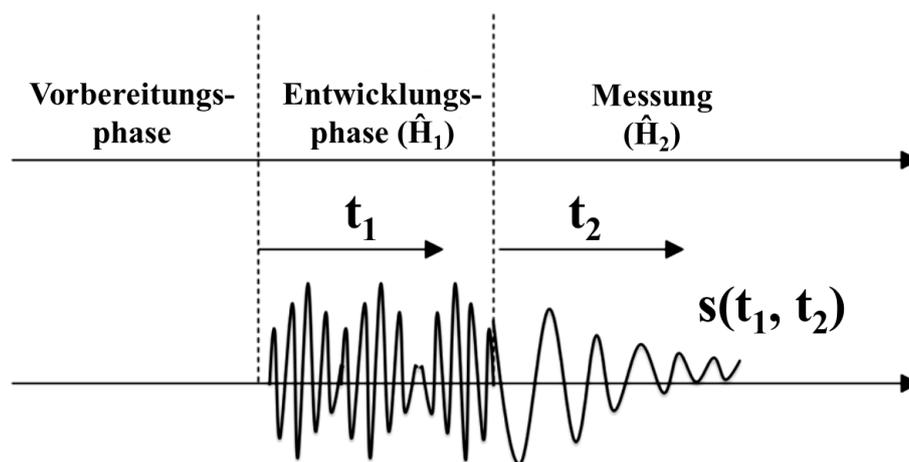
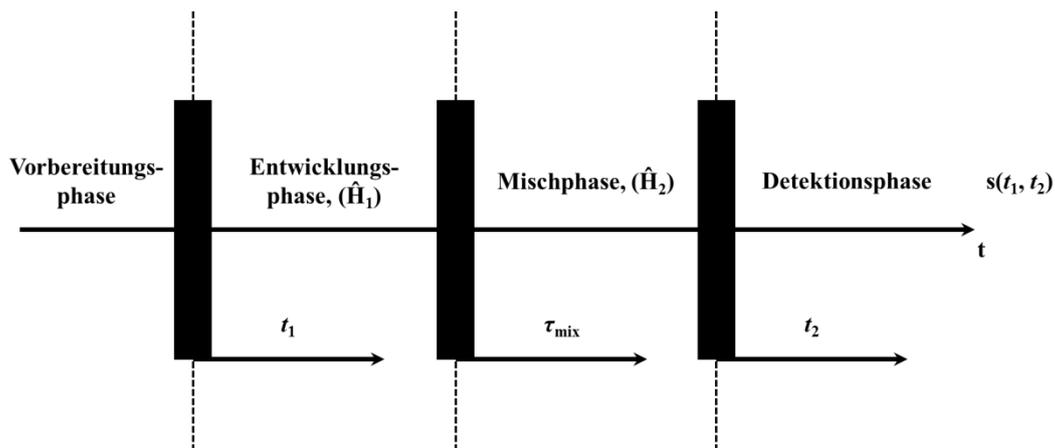


Abbildung 23: Schematische Darstellung eines 2D EXSY-Experiments<sup>[135]</sup>.

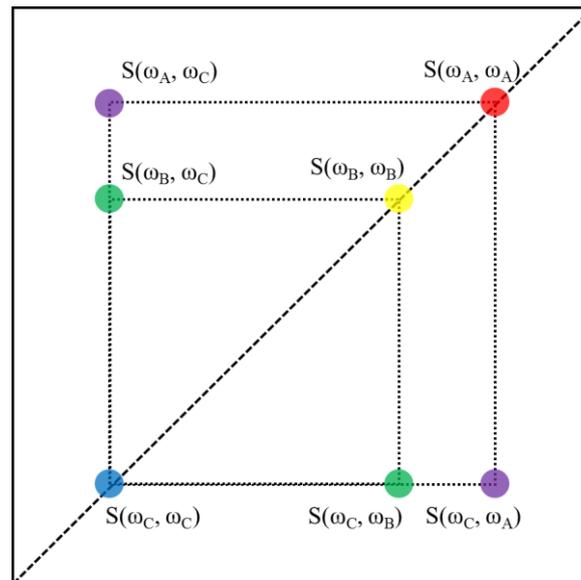
### 3.4.7.4 ${}^6\text{Li}$ MAS zweidimensionale Austauschspektroskopie

Zur Untersuchung der Sprungprozesse von Li-Ionen in Festkörpern eignet sich die 2D Austauschspektroskopie (EXSY).<sup>[136]</sup> Diese Methode basiert auf der Vorgehensweise, die in Abschnitt 3.4.7.3 beschrieben ist, die aber um eine Mischphase ( $\tau_{\text{mix}}$ ) erweitert wurde. In dieser Zeit können die Austauschprozesse stattfinden, d. h. die Lithiumionen können ihre Positionen tauschen. Der erste  $90^\circ$ -Puls erzeugt eine transversale Magnetisierung, wodurch sich die Spins in der Zeit  $t_1$  in ihrer charakteristischen Präzession ausbilden und diese auch beibehalten. Der zweite  $90^\circ$ -Puls bewirkt die Verschiebung der Magnetisierung in Längsrichtung, in der während der Mischphase die Austauschprozesse stattfinden und die Spins ihre neue Präzession annehmen. Der dritte  $90^\circ$ -Puls bewirkt eine Verschiebung der Magnetisierung auf die xy-Ebene, in der die neue Frequenz in der Zeit  $t_2$  detektiert wird.



**Abbildung 24: Pulssequenz für ein 2D EXSY-Experiment, schwarze Rechtecke stehen für die  $90^\circ$ -Pulse nach [135].**

Der ursprüngliche Spin, der zum Zeitpunkt  $t_1$  abgespeichert wurde, führt zum 2D Spektrensignal  $S(\omega_1, \omega_1)$ , der in der Diagonalen des Spektrums liegt. Das nach der Mischphase aufgezeichnete Signal entspricht im 2D-Spektrum einer Kopplung  $S(\omega_1, \omega_2)$ . Wenn keine Austauschprozesse stattfinden, sind keine Kopplungen im 2D-Spektrum zu sehen (s. Abbildung 25).<sup>[130-133]</sup>



**Abbildung 25:** Schematische Darstellung eines 2D EXSY-Spektrums für ein Material mit drei Austauschpositionen, A, B und C. Signale in der Diagonalen wurden zum Zeitpunkt  $t_1$  aufgenommen (blauer, gelber und roter Punkt). Durch Austauschprozesse zwischen A-C und B-C hervorgerufene Kopplungen sind als grüne und lila Punkte dargestellt.

Zur Bestimmung der Zeiträume der Austauschprozesse in schnellen Lithium-Ionenleitern, wird die Mischphase in einer Reihe von Experimenten variiert und die Flächen der entstehenden Kopplungen bestimmt. Bei einer exponentiellen Auftragung des Kopplungsvolumens gegen die Mischzeit erhält man auf diese Weise die für den Austausch benötigte Zeit. In der Literatur wurden umfangreiche Untersuchungen für den Li-Ionen-austausch in Interkalationsmaterialien durchgeführt u.a. für  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ <sup>[137]</sup>,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ <sup>[138]</sup> und  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ <sup>[139]</sup>. Bei diesen Untersuchungen wurden Aktivierungsenergien der Sprungprozesse von 0,5 eV für  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 0,59-0,81 eV für  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  und 0,73-0,83 eV für  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  berechnet. Außerdem wurde festgestellt, dass die Sprungprozesse für  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  und  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  im Millisekundenbereich stattfinden, während sich die Sprungprozesse im  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  im Mikrosekundenbereich vollziehen.

Zur Durchführung der NMR-Messungen wurde ein Spektrometer der Firma Bruker Modell Avance 500 MHz (11,75 T) verwendet. Die Proben wurden in 1,9 mm Zirkonrotoren gefüllt und in einem Winkel von  $54,74^\circ$  mit einer Frequenz von bis zu 40 kHz rotiert.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Bestimmung der cmc

Zur Bestimmung des Mischungsverhältnisses aus Tensidlösung (CTAB, SDS oder PVP) und Präkursorlösung ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SnSO}_4$ ) wurde wie schon in Abschnitt 3.1 beschrieben die kritische Mizellbildungskonzentration bestimmt. Hierfür wurden bei Raumtemperatur (25 °C) zu einer Präkursorlösung mit konstanter Konzentration ( $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) Tensidlösungen mit variierenden Konzentrationen gegeben. Bei den in Lösung ionisch auftretenden Tensiden (CTAB und SDS) wurde anschließend die Leitfähigkeit gemessen, bei dem nicht-ionischen Tensid (PVP) die Oberflächenspannung. Diese drei Tenside wurden ausgewählt, da sie in der Anschaffung kostengünstig sind, in der Literatur für diverse Synthesemethoden verwendet werden und aufgrund ihres Dissoziationsverhaltens in drei Kategorien eingeteilt werden können: kationisch (CTAB), anionisch (SDS) und nicht ionisch (PVP). Bei der Auswahl der Präkursor spielt ebenfalls der Anschaffungspreis eine Rolle sowie die Oxidationsstufen des Zinns im Molekül. In  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  liegt das Zinn in der Oxidationsstufe +IV und in  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SnSO}_4$  in der Oxidationsstufe +II vor. Durch diese Auswahl soll überprüft werden, welches Tensid mit einem bestimmten Präkursor sich am besten für die Synthese von mesoporösem  $\text{SnO}_2$  eignet.

Im Folgenden (s. Tabelle 9) sind die Werte des Systems  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und der drei Tenside CTAB, SDS und PVP tabellarisch und als Grafik dargestellt. Sie stehen exemplarisch für die übrigen Messungen.

### 4.1.1 Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration des Systems $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und CTAB

Die Messung der Leitfähigkeit erfolgte wie unter 4.1 beschrieben bei Raumtemperatur (25 °C). Als Lösungsmittel wurde deionisiertes Wasser verwendet.

**Tabelle 9: Bestimmung der Leitfähigkeit von 0,01 M  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und CTAB.**

Nr.	$c_{\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} /$ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$c_{\text{CTAB}} /$ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	Mischungs- verhältnis	$\kappa_{\text{gem}} /$ $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$
1	0,010	0,00025	40:1	15,72
2	0,010	0,00050	20:1	15,77
3	0,010	0,00075	13,3:1	15,82
4	0,010	0,001	10:1	15,77
5	0,010	0,002	5:1	15,85
6	0,010	0,003	3,3:1	15,89
7	0,010	0,01	1:1	15,99
8	0,010	0,017	1:1,7	15,84
9	0,010	0,025	1:2,5	15,64
10	0,010	0,030	1:3	16,08
11	0,010	0,033	1:3,3	16,18
12	0,010	0,050	1:5	16,36

Bei Auftragung der Leitfähigkeit ( $\kappa$ ) gegen die Konzentration der Tensidlösung zeigt sich beim System  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{CTAB}$  zu Beginn der Messung ein Anstieg der Leitfähigkeit. Ab einem Mischungsverhältnis von 1:1 sinkt die Leitfähigkeit jedoch stetig, bis bei einem Mischungsverhältnis von 1:2,5 das Minimum erreicht wird. Dieser Wert entspricht für das System  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{CTAB}$  der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) bei 25 °C.

Da keine experimentellen Werte für die cmc für das System  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{CTAB}$  vorliegen, wurde für die Reaktionslösungen, die zur Synthese des  $\text{SnO}_2$  genutzt werden, ein Mischungsverhältnis von 1:3 gewählt. Da mit steigender Reaktionstemperatur die Löslichkeit des Tensids und des Salzes zunimmt, wurde dieser Wert oberhalb der gemessenen cmc gewählt, um zu gewährleisten, dass jederzeit Mizellen in der Lösung vorliegen.<sup>[140]</sup>

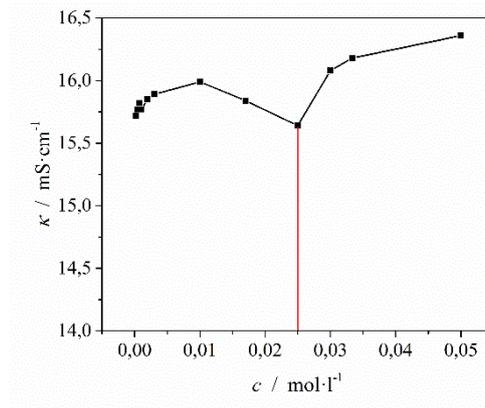


Abbildung 26: Graphische Darstellung der Leitfähigkeitsmessung von 0,01 M  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und CTAB.

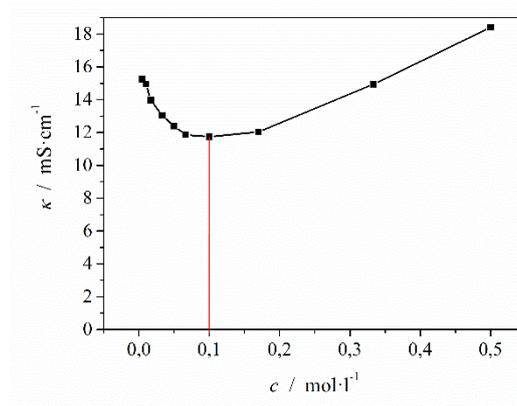
#### 4.1.2 Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration des Systems $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und SDS

Die Messung der Leitfähigkeit erfolgte ebenfalls wie unter 4.1 beschrieben bei Raumtemperatur (25 °C). Als Lösungsmittel wurde ebenfalls deionisiertes Wasser verwendet.

Tabelle 10: Bestimmung der Leitfähigkeit von 0,01 M  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und SDS.

Nr.	$c_{\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$c_{\text{SDS}} / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	Mischungsverhältnis	$\kappa_{\text{gem}} / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$
1	0,010	0,005	2:1	15,25
2	0,010	0,010	1:1	14,96
3	0,010	0,017	1:1,7	13,97
4	0,010	0,033	1:3,3	13,03
5	0,010	0,050	1:5	12,39
6	0,010	0,066	1:6,6	11,86
7	0,010	0,100	1:10	11,74
8	0,010	0,170	1:17	12,04
9	0,010	0,333	1:33	14,94
10	0,010	0,500	1:50	18,41

Bei Auftragung der Leitfähigkeit ( $\kappa$ ) gegen die Konzentration der Tensidlösung sinkt die Leitfähigkeit stetig bis sie ein Minimum bei einem Mischungsverhältnis von 1:10 erreicht hat. Wie auch in Abschnitt 4.1.1, wurde hier ebenfalls eine Konzentration der Tensidlösung gewählt, die oberhalb der gemessenen cmc liegt, da mit steigender Temperatur die Löslichkeit von Salz und Tensid zunimmt. So soll sichergestellt werden, dass zu jedem Zeitpunkt Mizellen in der Lösung vorliegen.



**Abbildung 27:** Graphische Darstellung der Leitfähigkeitsmessung von 0,01 M  $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und SDS.

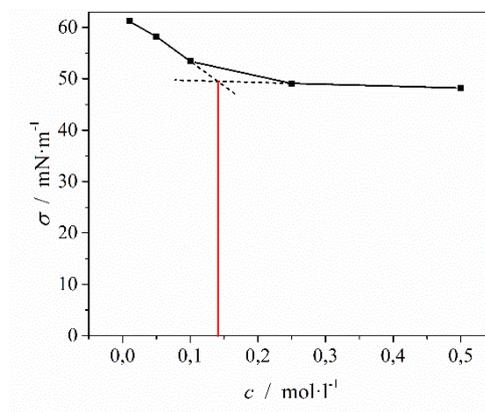
### **Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration des Systems $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und PVP**

Da PVP ein nicht ionisches Tensid ist und aus diesem Grund Leitfähigkeitsmessungen keinen Rückschluss auf die Bildung von Mizellen zulassen, wurde die Messung der Oberflächenspannung zur Bestimmung der cmc herangezogen. Die Messung der Oberflächenspannung erfolgte wie auch bei den vorherigen Versuchen bei Raumtemperatur (25 °C) und als Lösungsmittel wurde ebenfalls deionisiertes Wasser verwendet.

**Tabelle 11: Bestimmung der Oberflächenspannung von 0,01 M  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und PVP.**

Nr.	$c_{\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} /$ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$c_{\text{PVP}} /$ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	Mischungs- verhältnis	$\sigma_{\text{gem}} /$ $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
1	0,010	0,010	1:1	61,2
2	0,010	0,050	1:5	58,2
3	0,010	0,100	1:10	53,4
4	0,010	0,250	1:25	49,1
5	0,010	0,500	1:50	47,2

Bei Auftragung der Oberflächenspannung ( $\sigma$ ) gegen die Konzentration der Tensidlösung sinkt die Oberflächenspannung zu Beginn der Messungen und bleibt bei höheren Mischungsverhältnissen annähernd konstant. Durch Extrapolation des dritten und vierten Messpunktes ergibt sich eine cmc von ca. 1:15. Für die Reaktionsdurchführung wurde aufgrund der höheren Temperaturen ein Mischungsverhältnis von 1:20 gewählt.

**Abbildung 28: Graphische Darstellung der Oberflächenspannungsmessung von 0,01 M  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und PVP.**

#### 4.1.4 Zusammenfassung

Ein Vergleich mit der Literatur gestaltet sich schwierig, da CTAB, SDS und PVP zwar in der Literatur weit verbreitete Tenside sind, jedoch nur teilweise für die Synthese von SnO<sub>2</sub> genutzt werden. In keiner der verwendeten Quellen wird ein direkter Zusammenhang zwischen der kritischen Mizellbildungskonzentration und dem verwendeten Mischungsverhältnis von Tensid- und Zinn-Präkursorlösung hergestellt.

Bei der Verwendung von CTAB und konventionellen Heizmethoden geben beispielsweise Wagner *et al.* ein Mischungsverhältnis von 1:1,13 (Sn<sup>4+</sup>:CTAB)<sup>[47]</sup> an, während Wang *et al.* mehrere Mischungsverhältnisse von 1:0,2 bis 1:2 (Sn<sup>4+</sup>:CTAB)<sup>[141]</sup> oder gar kein Mischungsverhältnis angeben<sup>[48,142]</sup>. Li *et al.* nutzen für ihre Synthesen wie schon in Abschnitt 2.1.5.2 aufgeführt, ein Mischungsverhältnis von 1:1,6 (Sn<sup>4+</sup>:CTAB).<sup>[55]</sup> SDS wird bei Tan *et al.* für die Synthese von SnO<sub>2</sub>-Nanopartikeln in einem Verhältnis von 1:0,73 (Sn<sup>4+</sup>:SDS)<sup>[143]</sup> verwendet und für die Synthese von SnO<sub>2</sub>-Nanosheets mit PVP nutzen Zeng *et al.* ein Verhältnis von 1:2,5 (Sn<sup>4+</sup>:CTAB)<sup>[144]</sup>. In diesen Veröffentlichungen werden jedoch keine cmc-Konzentrationen bestimmt oder auf bestehende cmc-Konzentrationen verwiesen. Dadurch lässt sich anhand der verwendeten Mischungsverhältnisse von Tensid- und Präkursorlösung kein Zusammenhang zur cmc herstellen und die Reaktionsbedingungen beruhen sehr wahrscheinlich auf Erfahrungswerten, die nicht näher erläutert werden.

Bei der Verwendung von Mikrowellenstrahlung für die Synthese von SnO<sub>2</sub> werden CTAB und PVP zur Synthese genutzt. Xi *et al.* setzen Präkursor und Tensid in einem Verhältnis von 1:2,3 (Sn<sup>4+</sup>:CTAB)<sup>[145]</sup> ein und Zhu *et al.* in einem Verhältnis von 2,5:1 (Sn<sup>2+</sup>:SDS)<sup>[146]</sup>. Bei der Verwendung von PVP nutzen Wang *et al.* ihre Reagenzien im Verhältnis 1:3,2 und 1:16 (Sn<sup>2+</sup>:PVP)<sup>[147]</sup>, jedoch ohne einen Zusammenhang zwischen Mischungsverhältnis und Reaktionsdurchführung anzugeben. Auch hier ist kein Zusammenhang zwischen dem Verhältnis von Tensid- und Präkursorlösung und der cmc zu erkennen, so dass auch hier anzunehmen ist, dass die verwendeten Mischungsverhältnisse auf Erfahrungswerten beruhen.

Da die Ausbildung von mesoporösen Oberflächen in den genannten Literaturstellen ohne Bestimmung der cmc und bei niedrigeren Mischungsverhältnissen als in 4.1.1, 4.1.2 und 4.1.3 bestimmt, durchgeführt wurde, besteht außerdem die Möglichkeit eines kooperativen Mechanismus (*self-assembly*-Prozess). Hierbei wird durch Zusammenwirken der oberflächenaktiven Komponente, dem Tensid, und der anorganischen Komponente, dem

Zinnsalz, die Ausbildung einer mesostrukturierten Oberfläche, unterhalb der cmc, hervorgerufen.<sup>[148]</sup>

## 4.2 Mikrowellensynthese

Folgende Arbeiten wurden auf Grundlage der cmc-Messungen durchgeführt:

Zur Herstellung von mesoporösem SnO<sub>2</sub> mit Hilfe von Tensiden wurden Salzlösungen (SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O und SnSO<sub>4</sub>) definierter Konzentration mit Tensidlösungen (CTAB, SDS und PVP) definierter Konzentration vermischt. Das Lösungsmittel war in beiden Fällen Wasser. Anschließend wurde der pH-Wert durch Zugabe von Natronlauge oder Salzsäure eingestellt. Der pH-Wert wurde so gewählt, dass die Reaktion mindestens einmal im sauren (pH: 2), neutralen (pH: 7) und basischem Medium (pH: 12) stattfindet. Diese Vorgehensweise wurde gewählt, um zu ermitteln, in welchem Milieu die größten BET-Oberflächen erzielt werden. Um zu überprüfen welchen Einfluss der pH-Wert auf die Bildung der Oberflächen hat, wurden z. T. noch weitere pH-Werte (4, 6, 8 und 10) für die Reaktionslösungen eingestellt. Außerdem wurden Versuche mit Tensidlösungen unterhalb der gemessenen cmc durchgeführt, um sicherzugehen, dass keine Mizellen vorliegen und so den Einfluss der gemessenen cmc auf die Bildung von mesoporösen Partikeln zu bestimmen. Die Lösung wurde danach für ca. 10 min gerührt und in G30-Mikrowellengefäße, mit eingesetztem Magnet-Rührstäbchen, überführt.

Die Reaktionslösungen durchliefen in der Mikrowelle folgendes Programm: Zu Beginn wurde die Lösung in 2 min auf 30 °C aufgeheizt und diese Temperatur für 5 min gehalten. Danach wurde in 2 min auf 90 °C geheizt und diese Temperatur für 15 min gehalten, um dann anschließend auf 50 °C abgekühlt zu werden. Die Rührergeschwindigkeit betrug während des ganzen Programms 800 U·min<sup>-1</sup>.

Das Aufheizen auf 30 °C und das anschließende Halten dieser Temperatur für 5 min, soll für eine möglichst gute Durchmischung der Reaktionslösung bei annähernd Raumtemperatur sorgen. Die Rührergeschwindigkeit wurde mit 800 U·min<sup>-1</sup> auf den maximalen Wert eingestellt. Im nächsten Schritt wird in 2 min die Reaktionstemperatur von 90 °C erreicht. Das Aufheizen in einem definierten Zeitintervall soll eine möglichst gleichmäßige Erwärmung der Reaktionslösung gewährleisten. Die Reaktionstemperatur von 90 °C wurde gewählt, da sie vergleichsweise milde Reaktionsbedingungen garantiert und knapp unter dem Siedepunkt von Wasser liegt, so dass keine Druckspitzen durch Sieden des Lösungsmittels zu erwarten sind. Die Reaktionsdauer wurde mit 15 min so gewählt, dass sie deutlich unter der Reaktionsdauer (15-72 h) von Autoklavensynthesen<sup>[55,149,150]</sup> liegt und

zwischen den Reaktionszeiten anderer Mikrowellensynthesen (10 min bis 4 h)<sup>[145,146,151]</sup>. Die abschließende Abkühltemperatur wurde auf 50 °C eingestellt, da die Kühlung mit Druckluft durchgeführt wird und ein Abkühlen auf niedrigere Temperaturen vergleichsweise viel Zeit in Anspruch nehmen würde.

Für die Durchführung der Reaktion wurde ein Mikrowellenofen der Firma Anton Paar Modell Monowave 300 verwendet.

**Tabelle 12: Durchgeführte Mikrowellenversuche: Präkursor + CTAB.**

$c_{\text{Präkursor}} / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	Präkursor	$c_{\text{Tensid}} / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	Tensid	Mi- schungs- verhältnis	pH- Wert
0,03	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,09	CTAB	1:3	2,0
0,03	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,09	CTAB	1:3	7,0
0,03	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,09	CTAB	1:3	8,0
0,03	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,09	CTAB	1:3	10,0
0,03	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,09	CTAB	1:3	12,0
0,03	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,01	CTAB	1:0,3	12,0
0,03	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,003	CTAB	1:0,01	12,0
0,03	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,0015	CTAB	1:0,05	12,0
0,03	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,09	CTAB	1:3	2,0
0,03	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,09	CTAB	1:3	7,0
0,03	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,09	CTAB	1:3	12,0
0,03	$\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,09	CTAB	1:3	2,0
0,03	$\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,09	CTAB	1:3	7,0
0,03	$\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,09	CTAB	1:3	12,0
0,03	$\text{SnSO}_4$	0,09	CTAB	1:3	2,0
0,03	$\text{SnSO}_4$	0,09	CTAB	1:3	7,0
0,03	$\text{SnSO}_4$	0,09	CTAB	1:3	12,0

Tabelle 13: Durchgeführte Mikrowellenversuche: Präkursor + SDS.

$c_{\text{Präkursor}} / \text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	Präkursor	$c_{\text{Tensid}} / \text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	Tensid	Mischungsverhältnis	pH-Wert
0,025	$\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,5	SDS	1:20	2,0
0,025	$\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,5	SDS	1:20	4,0
0,025	$\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,5	SDS	1:20	6,0
0,025	$\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,5	SDS	1:20	7,0
0,025	$\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,5	SDS	1:20	12,0
0,025	$\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,05	SDS	1:2	2,0
0,025	$\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,005	SDS	1:0,2	2,0
0,025	$\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,5	SDS	1:20	2,0
0,025	$\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,5	SDS	1:20	7,0
0,025	$\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,5	SDS	1:20	12,0
0,025	$\text{K}_2\text{SnO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,5	SDS	1:20	2,0
0,025	$\text{K}_2\text{SnO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,5	SDS	1:20	7,0
0,025	$\text{K}_2\text{SnO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,5	SDS	1:20	12,0
0,025	$\text{SnSO}_4$	0,5	SDS	1:20	2,0
0,025	$\text{SnSO}_4$	0,5	SDS	1:20	7,0
0,025	$\text{SnSO}_4$	0,5	SDS	1:20	12,0

**Tabelle 14: Durchgeführte Mikrowellenversuche: Präkursor + PVP.**

$c_{\text{Präkursor}} / \text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	<b>Präkursor</b>	$c_{\text{Tensid}} / \text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	<b>Ten- sid</b>	<b>Mi- schungs- verhältnis</b>	<b>pH- Wert</b>
0,025	$\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,5	PVP	1:20	2,0
0,025	$\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,5	PVP	1:20	7,0
0,025	$\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,5	PVP	1:20	12,0
0,025	$\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,05	PVP	1:2	12,0
0,025	$\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,005	PVP	1:0,2	12,0
0,025	$\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,5	PVP	1:20	2,0
0,025	$\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,5	PVP	1:20	7,0
0,025	$\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,5	PVP	1:20	12,0
0,025	$\text{K}_2\text{SnO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,5	PVP	1:20	2,0
0,025	$\text{K}_2\text{SnO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,5	PVP	1:20	7,0
0,025	$\text{K}_2\text{SnO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,5	PVP	1:20	12,0
0,025	$\text{SnSO}_4$	0,5	PVP	1:20	2,0
0,025	$\text{SnSO}_4$	0,5	PVP	1:20	7,0
0,025	$\text{SnSO}_4$	0,5	PVP	1:20	12,0

Im Anschluss an die Mikrowellensynthese wurde die Reaktionslösung in 50 ml Zentrifugegefäße überführt und bei  $4500 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$  (g-Faktor: 1920) für 5 min zentrifugiert. Für die Zentrifugation wurde eine Zentrifuge der Firma Hettich Modell Universal 320 mit dem Rotor 1418 verwendet.

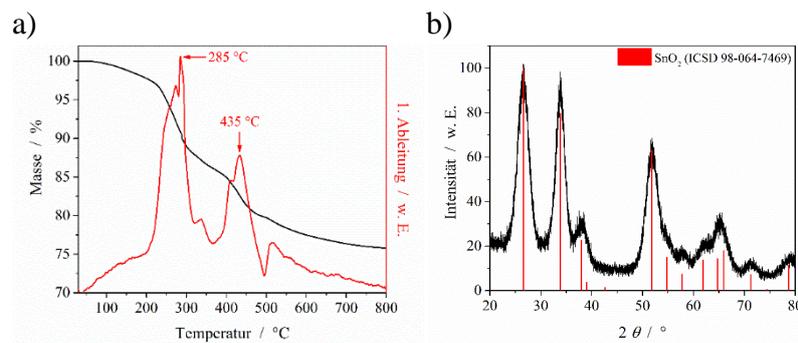
Der Überstand wurde abdekantiert und das Sediment über Nacht bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet.

## 4.3 Charakterisierung

### 4.3.1 Thermogravimetrie und Pulver-Röntgendiffraktometrie

#### CTAB

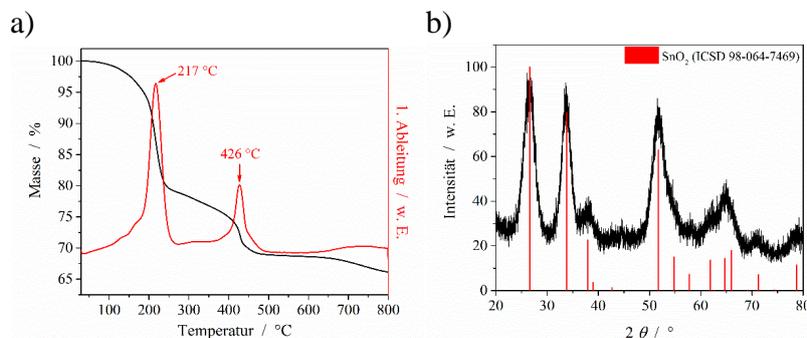
Nach beendeter Reaktion im Mikrowellenofen, Waschen, Zentrifugieren und anschließender Trocknung des Probenmaterials wurden thermogravimetrische Untersuchungen durchgeführt, um die minimale Kalzinierungstemperatur zu bestimmen, bei der Reste des Tensids abgebrannt werden und  $\text{SnO}_2$  gebildet wird. Die minimale Kalzinierungstemperatur wird bestimmt, um eine Zerstörung der mesoporösen Struktur zu verhindern, die bei höheren Temperaturen auftreten könnte. Für die Untersuchung der o.g. Probe wurde folgendes Thermogramm erhalten (s. Abbildung 29, a)). Die Kalzinierung verläuft in zwei Stufen. Im Temperaturbereich von 30 bis 200 °C wird adsorbiertes Wasser aus der Probe entfernt und im Temperaturbereich von 200 bis 500 °C erfolgt die Zersetzung des CTAB hauptsächlich zu Kohlenstoffoxiden ( $\text{CO}_x$ ) und Stickstoffoxiden ( $\text{NO}_x$ ).<sup>[152]</sup> Die beiden Maxima bei 285 °C und 435 °C werden durch die schrittweise Zersetzung des an der Oberfläche adsorbierten CTAB und des in der porösen Struktur befindlichen CTAB hervorgerufen.<sup>[153]</sup> Aus diesem Grund wurde für alle mit CTAB hergestellten Proben die Kalzinierung bei der maximalen Temperatur von 500 °C durchgeführt (s. Abbildung A 3). Das entsprechende Pulver-Röntgendiffraktogramm in Abbildung 29, b) und die dazugehörige Referenzdatei (ICSD 98-064-7469) wurden auf den intensivsten Reflex normiert und zeigen, dass das  $\text{SnO}_2$  nach der Kalzinierung ohne Verunreinigungen vorliegt. Außerdem liegen die gemessenen Pulver-Röntgendiffraktogramme im gleichen Signalverhältnis wie das Referenz-XRD vor.



**Abbildung 29:** Thermogramm des Reaktionsproduktes aus  $\text{SnCl}_4$  und CTAB und XRD der kalzinierten Probe.

### SDS

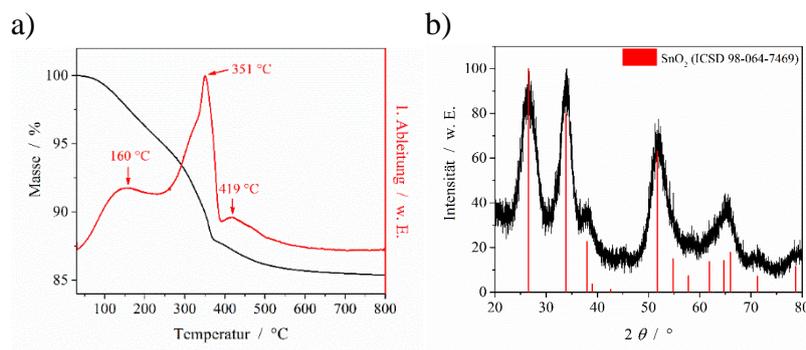
Die thermogravimetrische Untersuchung des Systems  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und SDS zeigt im Bereich von 30 bis 200 °C einen leichten Masseverlust, der auf die Desorption von Wasser zurückzuführen ist und im Bereich von 200 bis 500 °C einen stärkeren Masseverlust, der auf die Zersetzung von SDS zurückzuführen ist. Die Zersetzung des SDS findet wie im Fall des CTAB in zwei Stufen statt, in denen hauptsächlich Kohlenstoffoxide ( $\text{CO}_x$ ) und Stickstoffoxide ( $\text{NO}_x$ ) entstehen. Die beiden Maxima entstehen ebenfalls durch die Zersetzung des oberflächlich adsorbierten SDS und des tiefer in der porösen Struktur vorhandenen SDS. Da ab 500 °C kein Masseverlust mehr zu beobachten ist, wurde für alle mit SDS hergestellten Proben eine Kalzinierungstemperatur von 500 °C gewählt.<sup>[152]</sup> Die darauffolgende Untersuchung mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie ist in Abbildung 30 b) gezeigt. Das Diffraktogramm und die Referenzdatei für  $\text{SnO}_2$  (ICSD 98-064-7469) wurden ebenfalls auf den intensivsten Reflex normiert und zeigen, wie auch bei der thermogravimetrischen Untersuchung der Versuche mit CATB, dass das  $\text{SnO}_2$  ohne Verunreinigungen vorliegt. Zur Kalzinierung der Proben wurde ein Labor-Kammerofen der Firma Linn High Therm Modell LM-312 genutzt (Temperaturprogramm, s. Abbildung A 3).



**Abbildung 30: Thermogramm des Reaktionsproduktes aus  $\text{SnCl}_4$  und SDS und XRD der kalzinierten Probe.**

### PVP

Die Auswertung des Thermogramms s. Abbildung 31 a), zeigt, dass ein geringer Gewichtsverlust, durch die Desorption von Wasser, im Bereich von 30 bis 160 °C stattfindet. Anschließend wird das PVP in einem Temperaturbereich von 160 bis 500 °C zersetzt, so dass auch in diesem Fall für sämtliche Proben eine Kalzinierungstemperatur von 500 °C gewählt wurde. Bei den Zersetzungsprodukten handelt es sich ebenfalls um Kohlenstoffoxide ( $\text{CO}_x$ ) und Stickstoffoxide ( $\text{NO}_x$ ). In diesem Fall findet die Zersetzung des PVP jedoch fast vollständig bei einer Temperatur von 351 °C statt. Dies ist ein Hinweis darauf, dass das PVP größtenteils an der Oberfläche adsorbiert ist und weniger in der porösen Struktur des  $\text{SnO}_2$ . Die Untersuchung mit Hilfe von Pulver-Röntgendiffraktometrie und der Vergleich des normierten Diffraktogramms mit der Referenzdatei von  $\text{SnO}_2$  (ICSD 98-064-7469) zeigen, dass auch in diesem Fall phasenreines  $\text{SnO}_2$  vorliegt (Temperaturprogramm, s. Abbildung A 3).



**Abbildung 31: Thermogramm des Reaktionsproduktes aus  $\text{SnCl}_4$  und PVP und XRD der kalzinierten Probe.**

### 4.3.2 N<sub>2</sub>-Physisorption

#### CTAB

Im folgenden Kapitel erfolgen die Bestimmung der Oberfläche der einzelnen SnO<sub>2</sub>-Proben mit Hilfe der BET-Methode sowie die Bestimmung der Porendurchmesser mit Hilfe der BJH-Methode.

**Tabelle 15: Spezifische Oberflächen und Porendurchmesser bei der Verwendung von CTAB als Tensid (Kalzinierungstemperatur: 500 °C).**

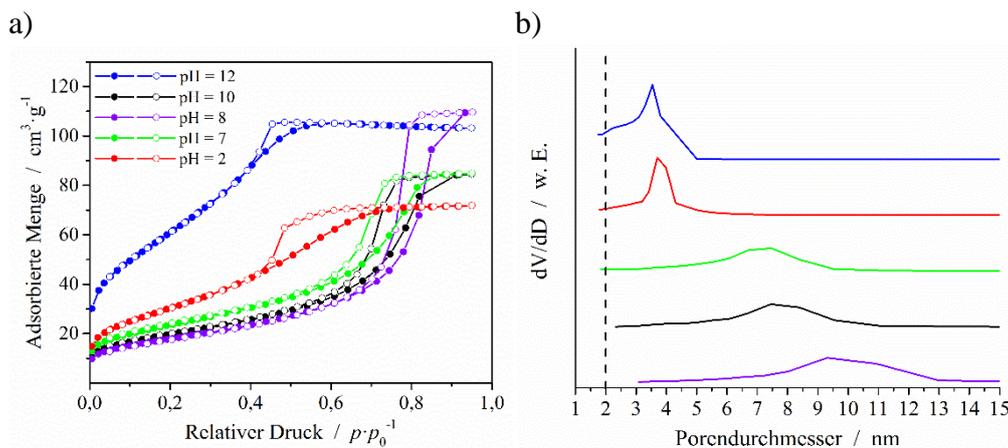
Nr.	$c_{\text{Präkursor}}$ / mol·l <sup>-1</sup>	Präkursor	$c_{\text{Tensid}}$ / mol·l <sup>-1</sup>	Tensid	pH- Wert	BET- Oberfläche / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	Poren- durch- mes- ser / nm
1	0,03	SnCl <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	0,09	CTAB	2,0	112,8	3,4
2	0,03	SnCl <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	0,09	CTAB	7,0	84,3	5,9
3	0,03	SnCl <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	0,09	CTAB	8,0	64,6	8,4
4	0,03	SnCl <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	0,09	CTAB	10,0	70,7	6,7
5	0,03	SnCl <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	0,09	CTAB	12,0	218,7	2,8
6	0,03	SnCl <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	0,01	CTAB	12,0	80,6	7,1
7	0,03	SnCl <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	0,003	CTAB	12,0	88,4	5,9
8	0,03	SnCl <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	0,0015	CTAB	12,0	90,2	5,1
9	0,03	SnCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0,09	CTAB	2,0	40,8	6,1
10	0,03	SnCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0,09	CTAB	7,0	41,5	11,5
11	0,03	SnCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0,09	CTAB	12,0	0,0	-
12	0,03	K <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O	0,09	CTAB	2,0	39,1	9,2
13	0,03	K <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O	0,09	CTAB	7,0	61,6	8,3
14	0,03	K <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O	0,09	CTAB	12,0	13,0	6,8

15	0,03	SnSO <sub>4</sub>	0,09	CTAB	2,0	148,2	4,1
16	0,03	SnSO <sub>4</sub>	0,09	CTAB	7,0	52,1	8,8
17	0,03	SnSO <sub>4</sub>	0,09	CTAB	12,0	0,0	-

Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, dass Li *et al.* bei der Verwendung von Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O als Präkursor und CTAB als Tensid Oberflächen von bis zu 156,8 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> bei einer Reaktionstemperatur von 96 °C und einer Reaktionszeit von 72 Std. erhalten haben.<sup>[55]</sup> Chen *et al.* berichteten von einer Synthese mit Hilfe von CTAB, bei der sie ohne Angabe von Reaktionstemperatur und Dauer eine Oberfläche von 143 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> erreichten.<sup>[149]</sup> Song *et al.* verwendeten für eine Fällungsreaktion SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O und Harnstoff, um nach anschließender Hydrolyse bei 90 °C für vier Stunden eine Oberfläche von 44,4 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> zu erhalten.<sup>[154]</sup> Xi *et al.* erhielten durch die Reaktion von SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O und ebenfalls Harnstoff nach mehrmaligen Dispergieren in Ethanol bei einer Reaktionszeit von 20 Std. und einer Temperatur von 140 °C SnO<sub>2</sub> mit einer spezifischen Oberfläche von 218 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>.<sup>[150]</sup> Bei der Verwendung meiner Methode werden sehr hohe spezifische Oberflächen von bis zu 218 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> erreicht. Da die Reaktionszeit insgesamt aber nur 24 min und die Reaktionstemperatur nur 90 °C betragen, stellt sich meine Methode als die deutlich effizientere heraus. Außerdem ist es durch die detaillierte Angabe der Reaktionsparameter möglich, die einzelnen Reaktionsschritte und -vorgaben nachzuvollziehen.

Abbildung 32 a) zeigt die bei -196 °C gemessenen N<sub>2</sub>-Isothermen der Versuche 1-5 sowie die dazugehörigen Porenverteilungen (b). Dabei zeigt sich, dass die größte spez. Oberfläche bei einem pH-Wert von 12 (218,7 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) erreicht wird, mit einem Porendurchmesser von 4,5 nm. Die Form der Isotherme entspricht einer IV(a)-Isotherme, charakteristisch für mesoporöse Systeme und die Hysterese weist eine H2(a)-Form auf, die beim sog. *pore blocking* auftritt.<sup>[155]</sup> Der steile Abfall der Desorptionsisotherme bei einem Relativdruck von 0,4 deutet ebenfalls auf Mesoporen mit kleinen Durchmessern hin, die eng verteilt auftreten. Die Porenverteilung, die mit der BJH-Methode bestimmt wurde, bestätigt enge Porendurchmesser im Bereich von 2 bis 5 nm. Weitere Versuche im stark sauren (pH = 2) und neutralen Milieu (pH = 7) bewirken eine Reduzierung der Oberflächen (112,8 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 84,3 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>). Im stark sauren Milieu weist die Hysterese eine Verbreiterung, hervorgerufen durch eine Erweiterung zu höheren Relativdrücken, auf. Außerdem fällt die Desorptionsisotherme bereits bei höheren Relativdrücken ab, was auf größere Porendurchmesser

hinweist sowie auf eine breitere Verteilung der Porendurchmesser als in Versuch 5. Die Porenverteilung bekräftigt diese Aussage (roter Graph). Der Porendurchmesser liegt zwischen 2 bis 5 nm, wobei dieser Graph leicht zu größeren Porendurchmessern Richtung 5 nm verschoben ist. Eine weitere Abnahme der Oberfläche und damit einhergehend eine Aufweitung der Porendurchmesser ist in den Versuchen 2-4 zu beobachten. Die Isothermen entsprechen dem Typ IV(a) und bedingt durch ihre weiteren Porenhälse dem Hysteresentyp H2(b).

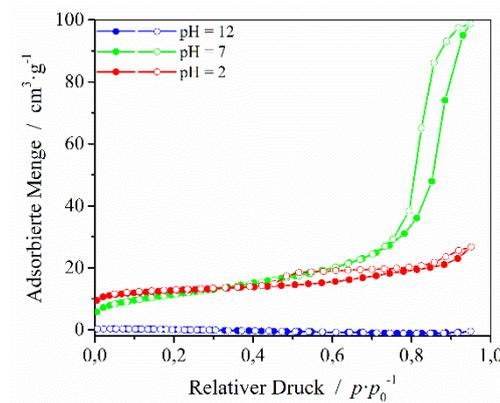


**Abbildung 32: N<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen (links) und BJH-Porenverteilungen (rechts) für SnO<sub>2</sub> aus der Reaktion von SnCl<sub>4</sub> und CTAB.**

Zur Überprüfung des Einflusses des Mischungsverhältnisses auf die Bildung von SnO<sub>2</sub> mit strukturellen Mesoporen und hoher Oberfläche wurden weitere Versuche bei einem pH-Wert von 12 durchgeführt, jedoch mit abnehmender Tensidkonzentration unterhalb der gemessenen cmc. Die Versuche 6-8 weisen alle eine deutlich niedrigere spez. Oberfläche (80-90 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) als Versuch 5 auf sowie größere Porendurchmesser von 5 bis 7 nm. Durch diese Synthese konnte mesoporöses SnO<sub>2</sub> hergestellt werden, das mit 218,7 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> eine wesentlich höhere spezifische Oberfläche aufweist als von Li *et al.* veröffentlicht wurde (156,8 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) und vergleichbar mit den von Xi *et al.* veröffentlichten Ergebnissen von 218 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>.<sup>[55,150]</sup>

Die Versuche 9-11 wurden durchgeführt, um den Einfluss des Präkursors auf die Oberflächenausbildung bei gleicher Tensidkonzentration und gleichem pH-Wert zu bestimmen. Dazu wurde zuerst SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O ausgewählt, da es im Unterschied zu SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O in der Oxidationsstufe +II statt +IV vorliegt. Dementsprechend sind zwei Chloratome weniger an das Zinn gebunden und in der Hydrathülle liegen drei Wassermoleküle

weniger vor. Obwohl das Sn(II) vor allem in wässriger bzw. salzsaurer Lösung zu Sn(IV) oxidiert wird und dadurch keine Unterschiede in der Sol-Gel-Chemie zu erkennen sein sollten<sup>[156]</sup>, unterscheiden sich die BET-Oberflächen. Bei Verwendung von  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  als Präkursor sind die BET-Oberflächen sowohl im sauren als auch neutralen und basischen Medium deutlich größer als bei der Verwendung von  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  als Präkursor.

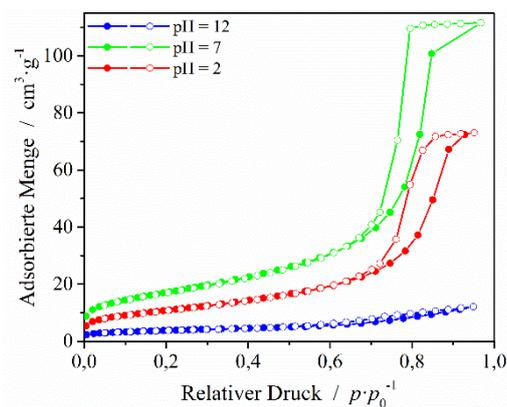


**Abbildung 33:**  $\text{N}_2$ -Sorptionsisothermen für  $\text{SnO}_2$  aus der Reaktion von  $\text{SnCl}_2$  und CTAB.

Die Isothermenform für  $\text{pH} = 7$  entspricht dem Typ IV(a). Allerdings findet die Ad-/Desorption des Stickstoffs nicht in strukturellen Mesoporen statt, sondern in den interpartikulären Zwischenräumen. Das ist daran zu erkennen, dass die Hysterese in einem Relativdruckbereich von 0,75 bis 0,95 stattfindet. Die Isotherme für  $\text{pH} = 2$  weist trotz leichter Hysterese Charakteristiken des Isothermentyps III auf. Dieser beschreibt die relativ schwachen Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen an nicht porösen Oberflächen, die zu keiner Ausbildung einer vollständigen Monolage führen. Die Isotherme für  $\text{pH} = 12$  zeigt ähnliche Charakteristika, jedoch sind die Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen noch schwächer ausgeprägt, so dass keine spezifische Oberfläche bestimmt werden kann.

Trotz identischer Reaktionsbedingungen in Bezug auf Mischungsverhältnis und pH-Wert werden nur geringe spezifische Oberflächen ausgebildet von  $0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  bei  $\text{pH} = 12$  und  $40,8$  bzw.  $41,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  bei  $\text{pH} = 2$  bzw.  $7$ . Eine mögliche Ursache dafür ist die Reaktion des  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in Wasser zu  $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ , das aus der Reaktionslösung ausfällt.<sup>[34]</sup> Dadurch wird eine Reaktion des Tensids mit dem Präkursor verhindert und es entstehen  $\text{SnO}_2$  mit geringer Oberfläche und ohne mesoporöse Struktur.

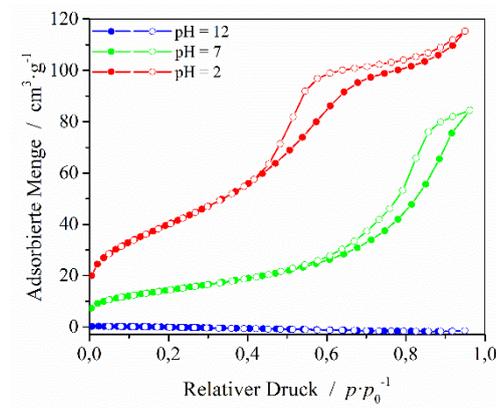
Ein weiterer verwendeter Präkursor ist das  $\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , das in der Oxidationsstufe +IV vorliegt und in wässriger Lösung stark basisch reagiert. Ähnlich wie bei der Verwendung von  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  weist das erhaltene  $\text{SnO}_2$  nur geringe spezifische Oberflächen von 13 bis  $62 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  auf. Die geringste Oberfläche entsteht dabei wie zuvor bei stark basischen Bedingungen ( $\text{pH} = 12$ ). Auch eine Absenkung des pH-Wertes führt nur zu geringen Steigerungen der spez. Oberfläche. Die Isothermen für  $\text{pH} = 2$  und  $\text{pH} = 7$  weisen jeweils eine Hysterese auf, die wie zuvor auf die Ad-/Desorption von Stickstoff in den interpartikulären Zwischenräumen zurückzuführen ist, da die Desorption bei hohen Relativdrücken von 0,75 bis 0,95 stattfindet. Die Form der Isotherme entspricht am ehesten dem Typ IV(a). Der Isothermentyp für die Isotherme bei  $\text{pH} = 12$  entspricht dem Typ III. Dieser Typ beschreibt die schwachen Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbat an u. a. nicht porösen Oberflächen wie sie hier vorliegen.



**Abbildung 34:  $\text{N}_2$ -Sorptionsisothermen für  $\text{SnO}_2$  aus der Reaktion von  $\text{K}_2\text{SnO}_3$  und CTAB.**

Der letzte verwendete Präkursor ist das  $\text{SnSO}_4$ , das ebenfalls die Oxidationsstufe +II aufweist. Die geringste spez. Oberfläche erhält man wieder bei  $\text{pH} = 12$  ( $0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Bei einem pH-Wert von 7 erhält man eine spez. Oberfläche von  $52 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Allerdings erhält man bei einem pH-Wert von 2 eine rel. hohe Oberfläche von  $148 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und die Isothermenform weist Charakteristika des Isothermentyps IV(a) auf. Die Einteilung der Hystereseform ist jedoch nicht so eindeutig, da die Ad- bzw. Desorption in einem breiten Druckbereich von 0,45 bis 0,95 stattfindet, kann man davon ausgehen, dass sowohl

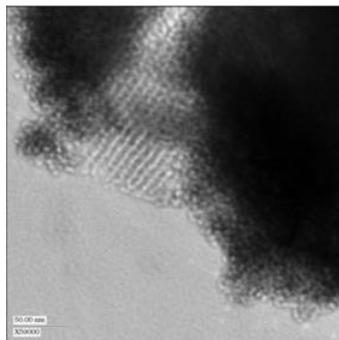
interpartikuläre Zwischenräume als auch strukturelle Mesoporen die Ursachen für das Auftreten der Hysterese sind.



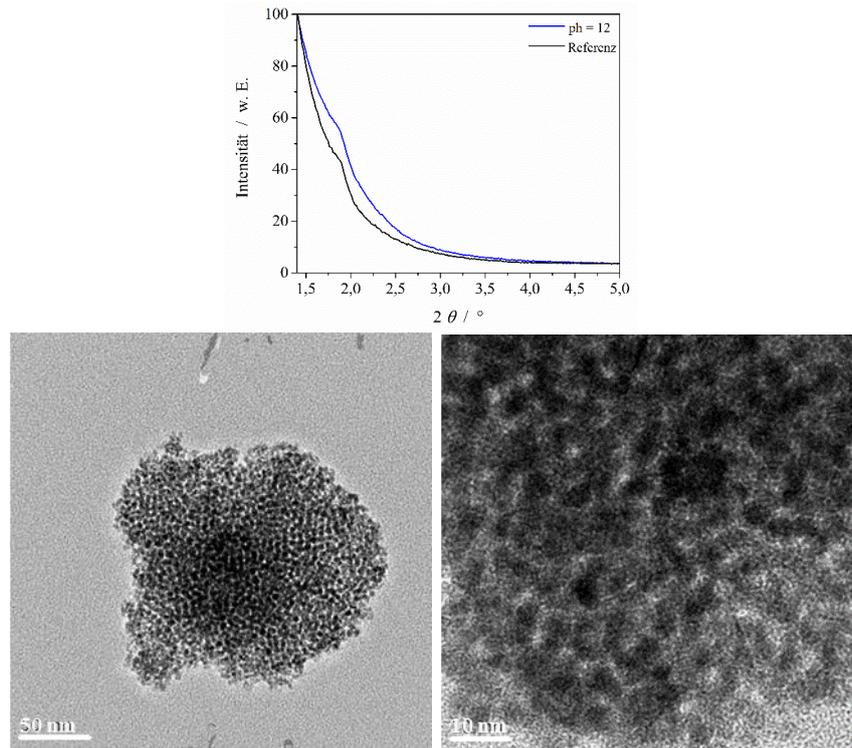
**Abbildung 35:** N<sub>2</sub>-Sorptionisothermen für SnO<sub>2</sub> aus der Reaktion von SnSO<sub>4</sub> und CTAB.

#### *Kleinwinkel-Pulverröntgendiffraktometrie und Transmissionselektronenmikroskopie*

Abbildung 37 zeigt eine pulverröntgendiffraktometrische Messung im Bereich kleiner Winkel für die Probe mit der größten spez. Oberfläche (Versuch 5). Die Messung, die im Vergleich zu einer kommerziell erhältlichen SnO<sub>2</sub>-Probe (Referenz) aufgenommen wurde, zeigt einen breiten Reflex bei  $2\theta = 2,0^\circ$ . Dies lässt auf eine ungeordnete mesopore Struktur schließen.<sup>[47,157]</sup> Diese Annahme wird ebenfalls durch transmissionselektromikroskopische Untersuchungen, wie sie Wagner *et al.* durchgeführt haben, s. Abbildung 36 sowie durch eigene Messungen s. Abbildung 37 (unten) gestützt.<sup>[47]</sup>



**Abbildung 36:** TEM-Bild von mesoporösem SnO<sub>2</sub><sup>[47]</sup>.



**Abbildung 37: Kleinwinkel-Pulverröntgendiffraktometrie von Probe Nr. 5 (s. Tabelle 15, oben) und TEM-Bilder (unten).**

## SDS

Die Bestimmung der Oberfläche der einzelnen SnO<sub>2</sub>-Proben mit Hilfe der BET-Methode sowie die Bestimmung der Porendurchmesser mit Hilfe der BJH-Methode wird im nachfolgenden Text beschrieben.

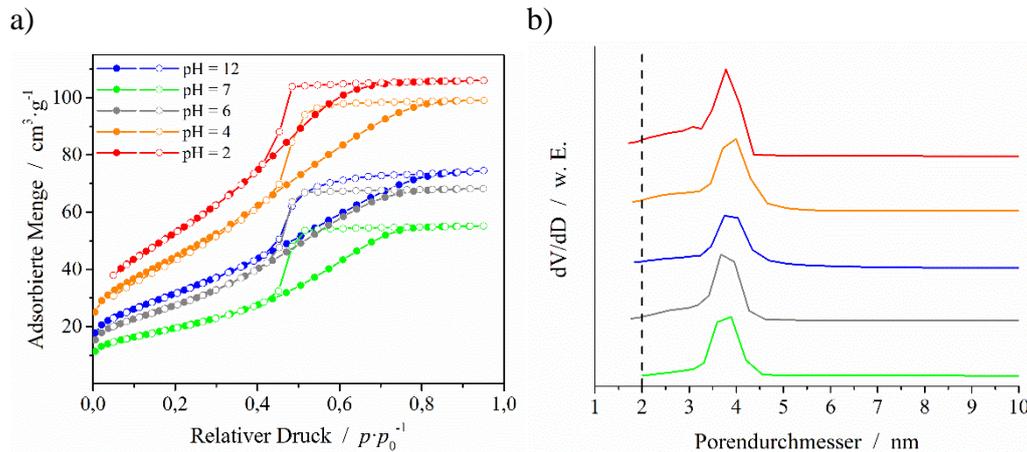
**Tabelle 16: Spezifische Oberflächen und Porendurchmesser bei der Verwendung von SDS als Tensid (Kalzinierungstemperatur: 500 °C).**

Nr.	$c_{\text{Präkursor}}$ / mol·l <sup>-1</sup>	Präkursor	$c_{\text{Tensid}}$ / mol·l <sup>-1</sup>	Tensid	pH-Wert	BET-Oberfläche / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	Porendurchmesser / nm
1	0,025	SnCl <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	0,5	SDS	2,0	196,6	3,1
2	0,025	SnCl <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	0,5	SDS	4,0	164,4	3,3
3	0,025	SnCl <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	0,5	SDS	6,0	102,5	3,4
4	0,025	SnCl <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	0,5	SDS	7,0	71,4	3,6
5	0,025	SnCl <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	0,5	SDS	12,0	116,7	3,5
6	0,025	SnCl <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	0,05	SDS	2,0	186,0	3,1
7	0,025	SnCl <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	0,005	SDS	2,0	189,8	3,0
8	0,025	SnCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0,5	SDS	2,0	140,0	3,0
9	0,025	SnCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0,5	SDS	7,0	104,4	6,4
10	0,025	SnCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0,5	SDS	12,0	0,3	-
11	0,025	K <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0,5	SDS	2,0	157,5	3,5
12	0,025	K <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0,5	SDS	7,0	57,9	3,7
13	0,025	K <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0,5	SDS	12,0	0,0	-

14	0,025	SnSO <sub>4</sub>	0,5	SDS	2,0	159,6	3,1
15	0,025	SnSO <sub>4</sub>	0,5	SDS	7,0	84,2	6,3
16	0,025	SnSO <sub>4</sub>	0,5	SDS	12,0	0,0	-

Bei der Verwendung von SDS als Präkursor zur Synthese von nanostrukturiertem SnO<sub>2</sub> erhielten Chandra *et al.* Oberflächen von bis zu 555 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, die jedoch keine mesoporösen, sondern mikroporöse Strukturen aufwiesen, die nur bis 300 °C stabil waren. Über 300 °C agglomerieren die Partikel und bilden nicht-poröse Cluster.<sup>[158]</sup>

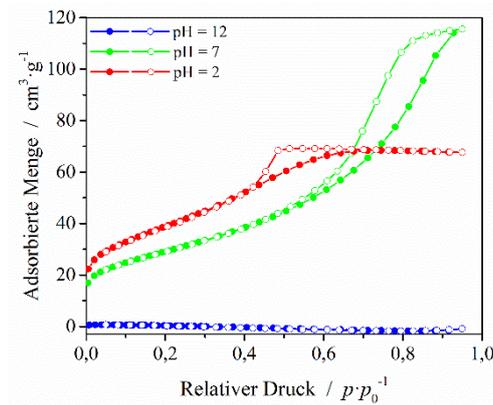
Abbildung 38 a) zeigt die bei -196 °C gemessenen N<sub>2</sub>-Isothermen der Versuche 1-5 sowie die dazugehörigen Porenverteilungen (b). Die größte spez. Oberfläche (196 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) wird wieder mit SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O als Präkursor erreicht, jedoch in einem stark sauren Milieu (pH = 2). Die Form der Isotherme entspricht wie zuvor einer IV(a)-Isotherme, charakteristisch für mesoporöse Systeme und die Hysterese weist eine H2(a)-Form auf, die beim sog. *pore blocking* auftritt. Das *pore blocking* wird dadurch hervorgerufen, dass die Öffnung der Pore kleiner ist als der Durchmesser der Pore.<sup>[155]</sup> Im Vergleich zu der Versuchsreihe mit CTAB als Tensid entsprechen auch alle anderen gemessenen Isothermen dem Typ IV(a) mit einer H2(a)-Hysteresenform. Die einzelnen Isothermen unterscheiden sich lediglich durch ihre unterschiedlichen Oberflächen, die vor allem durch den Mikroporenanteil beeinflusst wird. Mit abnehmender Oberfläche wird außerdem der Winkel, in dem der Desorptionsast bei einem Relativdruck von ca. 0,4 bis 0,45 abknickt, weiter. Das lässt darauf schließen, dass die Poren mit abnehmender Oberfläche eine breitere Verteilung aufweisen als bei Proben mit hohen Oberflächen. Dies zeigt sich auch in der Porenverteilung. Bei hohen Oberflächen (roter Graph) überwiegt ein Porendurchmesser, bei niedrigen Oberflächen ist die Verteilung minimal breiter (grüner Graph). Außerdem bewirken sowohl stark saure als auch stark basische pH-Werte höhere Oberflächen als ein neutraler pH-Wert (s. Tabelle 16, Nr. 1-2, 5 und Nr. 4), da die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion bei diesen pH-Werten am schnellsten ablaufen und so die Bildung von hohen Oberflächen begünstigen.<sup>[159]</sup>



**Abbildung 38: N<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen (links) und BJH-Porenverteilungen (rechts) für SnO<sub>2</sub> aus der Reaktion von SnCl<sub>4</sub> und SDS.**

Wie schon in der Versuchsreihe mit CTAB als Tensid, wurden zur Überprüfung des Einflusses des Mischungsverhältnisses auf die Bildung von SnO<sub>2</sub> weitere Synthesen durchgeführt. Dazu wurde die SDS-Konzentration in zwei weiteren Versuchen (6+7) auf 0,05 M und 0,005 M gesenkt. Die spez. Oberfläche ist mit 186 und 189 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> jedoch nur minimal niedriger als in Versuch 1. Dieses Ergebnis zeigt keine Übereinstimmung mit der cmc, die in Abschnitt 4.1.2 bestimmt wurde und deutet darauf hin, dass ein kooperativer Mechanismus (*self-assembly*-Prozess) durch Zusammenwirken der oberflächenaktiven Komponente, in diesem Fall das SDS, und der anorganischen Komponente, dem Zinnsalz, die Ausbildung einer mesostrukturierten Oberfläche bewirkt.<sup>[148]</sup>

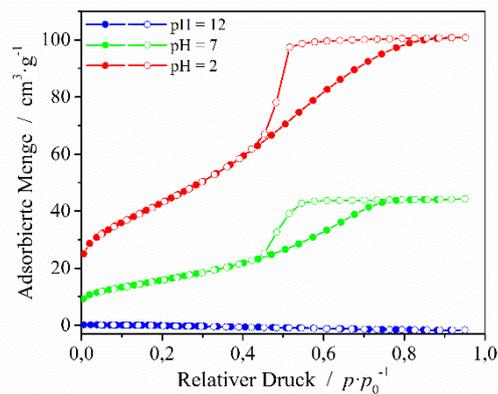
Es wurden ebenfalls Synthesen mit SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O als Präkursor durchgeführt (8-10), um den Einfluss des Präkursors auf die Oberflächenausbildung bei gleicher Tensidkonzentration und gleichem pH-Wert zu bestimmen.



**Abbildung 39:** N<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen für SnO<sub>2</sub> aus der Reaktion von SnCl<sub>2</sub> und SDS.

Ähnlich wie schon in Abbildung 33 zu sehen, ergab die Synthese bei einem pH-Wert von 12 eine nicht poröse Probe, bei der keine Oberfläche bestimmt werden konnte. Durch die Synthesen bei einem pH-Wert von 2 und 7 erhält man Proben mit einer Oberfläche von 140,0 und 104,4 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. Damit sind die spez. Oberflächen deutlich größer als die vergleichbaren Versuche mit CTAB. Die Isothermenform bei einem pH-Wert von 7 ist ebenfalls eine Isotherme des Typs IV(a). Die Ad- bzw. Desorption findet wie zuvor in den interpartikulären Zwischenräumen statt. Ein Hinweis darauf ist die Hysterese, die sich in einem Bereich von 0,55 bis 0,95 erstreckt. Die Isotherme bei einem pH-Wert von 2 entspricht ebenfalls dem Typ IV(a) und die Form der Hysterese, H2(a), lässt auf *pore blocking* schließen. Wie schon bei den Versuchen mit CTAB verlaufen die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion bei bestimmten pH-Werten, in diesem Fall pH:2, am schnellsten ab und führen zu einer Ausbildung von mesoporösen Oberflächen.

Die Versuchsreihe mit K<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O als Präkursor weist ähnliche Ergebnisse wie die Versuchsreihe mit SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O auf. Keine feststellbaren Oberflächen und dadurch auch keine Porosität bei einem pH-Wert von 12. Eine hohe spez. Oberfläche (157,5 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) bei einem pH-Wert von 2 und bei einem pH-Wert von 7 eine mittelgroße spez. Oberfläche (57,9 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>). Beide Isothermen sind vom Typ IV(a) und weisen eine Hysterese des Typs H2(a) auf.



**Abbildung 40:**  $N_2$ -Sorptionsisothermen für  $SnO_2$  aus der Reaktion von  $K_2SnO_3$  und SDS.

Die Ergebnisse der Versuchsreihe mit  $K_2SnO_3 \cdot 3H_2O$  als Präkursor sind der Versuchsreihe mit  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  sehr ähnlich. Bei einem pH-Wert von 12 sind keine Oberflächen und somit auch keine porösen Strukturen zu erkennen. Bei einem pH-Wert von 7 entsteht eine spez. Oberfläche von  $84,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Die Isotherme entspricht dem Typ IV(a) mit einer Hysterese des Typs H2(a), die jedoch eher auf Kondensation des Stickstoffs in interpartikulären Zwischenräumen hinweist als auf strukturelle Mesoporen, da sie sich in einem Relativdruckbereich von 0,6 bis 0,95 erstreckt. Die höchste spez. Oberfläche entsteht hier ebenfalls bei einem pH-Wert von 2 mit  $157,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und die Isotherme ist vom Typ IV(a) mit einer Hysterese des Typen H2(a). In diesem Fall steht diese jedoch für strukturelle Mesoporen, da der Desorptionsast bei einem Relativdruck von 0,45 langsam und dann ab 0,4 schlagartig abfällt.

Bei der Verwendung von  $SnSO_4$  als Präkursor wurden ähnliche Ergebnisse erhalten wie schon in der Versuchsreihe, in der  $SnSO_4$  als Präkursor und CTAB als Tensid verwendet wurde (s. Abbildung 35). Die größte Oberfläche wird bei einem stark sauren pH-Wert von 2 mit  $159,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  erreicht. Die Isothermenform entspricht einer Typ IV(a)-Isotherme mit einer Hysteresenform des Typs H2(a), was auf eine gleichmäßige Porengröße von 3,1 nm schließen lässt. Bei einem pH-Wert von 7 erhält man eine spez. Oberfläche von  $84,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Die Hysterese erstreckt sich ähnlich wie auch in Abbildung 35 über einen weiten Druckbereich (0,6 – 1,0), so dass davon ausgegangen werden kann, dass interpartikuläre Poren gebildet wurden. Bei einem pH-Wert von 12 erhält man eine nicht poröse Probe, bei der durch  $N_2$ -Sorption eine spez. Oberfläche von  $0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  bestimmt wurde.

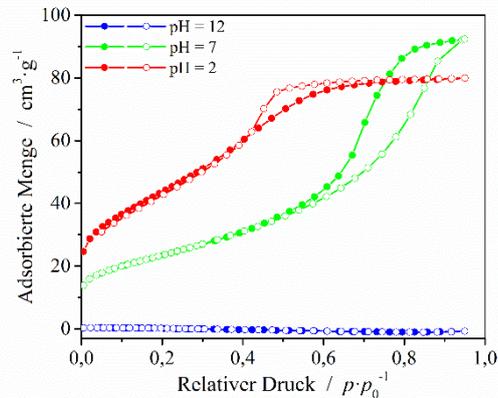


Abbildung 41: N<sub>2</sub>-Sorptionisothermen für SnO<sub>2</sub> aus der Reaktion von SnSO<sub>4</sub> und SDS.

#### *Niedrigwinkel Pulverröntgendiffraktometrie und Transmissionselektronenmikroskopie*

Es wurde ebenfalls für die Probe mit der höchsten Oberfläche (Versuch Nr. 1) eine pulverröntgendiffraktometrische Untersuchung im Kleinwinkelbereich durchgeführt. Dabei zeigt sich wie in Abbildung 42 dargestellt, ein breiter Reflex bei  $2\theta = 2,0^\circ$ . Dies lässt auf eine ungeordnete mesoporöse Struktur schließen.<sup>[157]</sup> Diese Annahme wird ebenfalls durch transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen der Probe gestützt (s. Abbildung 42 (unten)).<sup>[47]</sup>

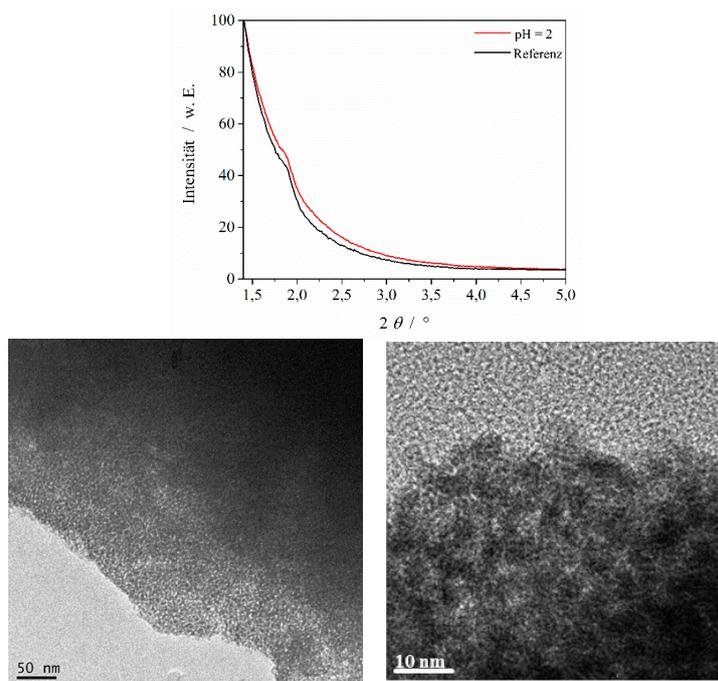


Abbildung 42: Kleinwinkel-Pulverröntgendiffraktometrie von Probe Nr. 1 (s. Tabelle 16, oben) und TEM-Bilder (unten).

## PVP

Im folgenden Kapitel erfolgt die Bestimmung der Oberfläche der einzelnen SnO<sub>2</sub>-Proben mit Hilfe der BET-Methode. Da durch die Verwendung von PVP eine zweidimensionale Struktur zu erwarten ist, entsprechen die gemessenen Porendurchmesser höchstwahrscheinlich interpartikulären Zwischenräumen und nicht wie in den vorangegangenen Versuchen strukturellen Poren. Ein Hinweis auf die Bildung von interpartikulären Zwischenräumen und nicht strukturellen Poren wäre die Ausbildung einer breiteren Hysterese im relativen Druckbereich von ca. 0,6 bis 0,95 und dementsprechend eine breitere Porenverteilung.

**Tabelle 17: Spezifische Oberflächen und Porendurchmesser bei der Verwendung von PVP als Tensid (Kalzinierungstemperatur: 500 °C).**

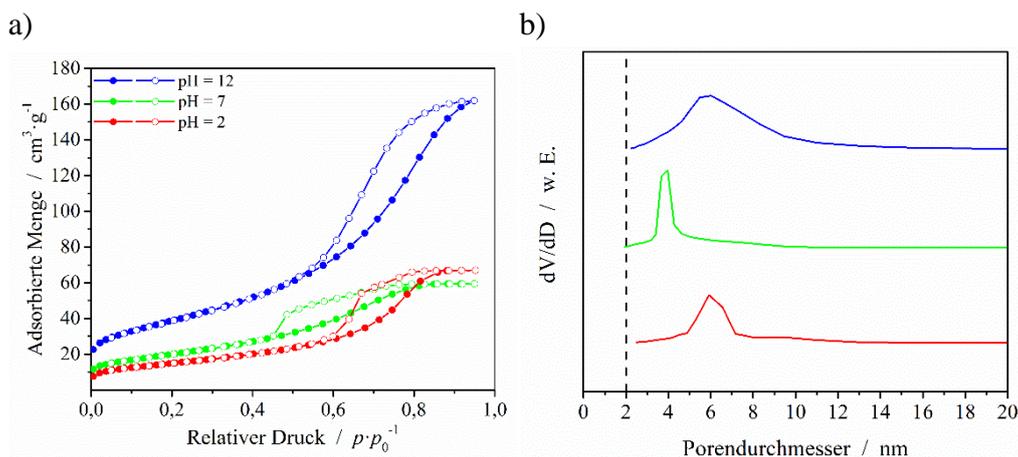
Nr.	$c_{\text{Präkursor}}$ / mol·l <sup>-1</sup>	Präkursor	$c_{\text{Tensid}}$ / mol·l <sup>-1</sup>	Tensid	pH-Wert	BET-Oberfläche / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	Porendurchmesser / nm
1	0,025	SnCl <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	0,5	PVP	2,0	54,4	5,9
2	0,025	SnCl <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	0,5	PVP	7,0	72,7	4,1
3	0,025	SnCl <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	0,5	PVP	12,0	139,6	6,1
4	0,025	SnCl <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	0,05	PVP	12,0	23,0	9,8
5	0,025	SnCl <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	0,005	PVP	12,0	18,5	9,9
6	0,025	SnCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0,5	PVP	2,0	63,7	7,5
7	0,025	SnCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0,5	PVP	7,0	34,7	10,4
8	0,025	SnCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0,5	PVP	12,0	115,8	10,3
9	0,025	K <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0,5	PVP	2,0	40,7	8,1
10	0,025	K <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0,5	PVP	7,0	107,6	5,2

11	0,025	$\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,5	PVP	12,0	35,5	7,3
12	0,025	$\text{SnSO}_4$	0,5	PVP	2,0	61,1	4,1
13	0,025	$\text{SnSO}_4$	0,5	PVP	7,0	46,3	8,3
14	0,025	$\text{SnSO}_4$	0,5	PVP	12,0	103,8	11,9

Liu *et al.* haben  $\text{SnO}_2$ -Nanosheets synthetisiert, indem sie  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in Wasser gelöst und anschließend für 16 Stunden in einem Ofen beheizt haben. Die Oberflächenbestimmung ergab eine spezifische Oberfläche von  $69,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und einen durchschnittlichen Porendurchmesser von 11,3 nm erhalten haben.<sup>[160]</sup> Zhang *et al.* synthetisierten  $\text{SnO}_2$ -Nanosheets mit  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  als Präkursor und mit Hilfe des Tensids F-127. Dabei wurde die EISA-Methode angewendet, bei der die Reaktionslösung acht Stunden refluxiert wurde, für einen Tag im Abzug getrocknet und anschließend für sieben bis zehn Tage gealtert wurde. Die Oberflächenmessungen ergaben eine max. Oberfläche von  $128,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  bei einem durchschnittlichen Porendurchmesser von 4,1 nm.<sup>[161]</sup> Wang *et al.* synthetisierten  $\text{SnO}_2$ -Nanosheets, indem sie  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in einem Ethanol/Wasser-Gemisch bei einem pH-Wert von 11 gelöst, für eine Stunde gerührt und anschließend für sechs Stunden in einen Autoklaven bei  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  beheizt haben. Ihre Oberflächenmessungen ergaben einen Wert von  $180,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  bei einem Porendurchmesser von 16,2 nm.<sup>[162]</sup> Mit einer Oberfläche von  $139,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  liegt Versuch drei deutlich oberhalb der von Liu *et al.* und Zhang *et al.* Lediglich Wang *et al.* erreichten mit ihrer Synthese eine höhere Oberfläche. Die geringen Porendurchmesser von 6,1 nm könnten hierbei auch auf strukturelle Poren hinweisen. In allen drei Artikeln ist die Synthesedauer, die mehrere Stunden bzw. mehrere Tage andauern kann, um ein Vielfaches länger als in der Mikrowellensynthese. Auch die angelegten Temperaturen von 100 bis  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  sind deutlich höher als die Temperaturen, die während der Mikrowellensynthese angewendet wurden (s. Abschnitt 4.2). Bei der Durchführung der Synthesen von Liu *et al.* und Wang *et al.* ohne Zugabe von Tensiden zur Strukturbildung und bei deren Übertragbarkeit auf die Mikrowellensynthese konnten weder die 2D-Struktur noch die hohen Oberflächen erzielt werden.

In Abbildung 43 a) sind die Sorptionsisothermen der Versuche 1-3 aus Tabelle 17 aufgeführt. Die Form aller drei Isothermen entspricht dem Typ IV(a), da sie alle eine stark ausgeprägte Hysterese aufweisen. Die Hystereseform entspricht dem Typ H3, da sie in einem weiten Druckbereich von 0,5 bis 0,95 auftritt. Dieser Hysteresentyp tritt vor allem bei losen Ansammlungen von plättchenförmigen Partikeln auf. Wie schon in den vorangegangenen Versuchen ließen sich die höchsten spezifischen Oberflächen mit

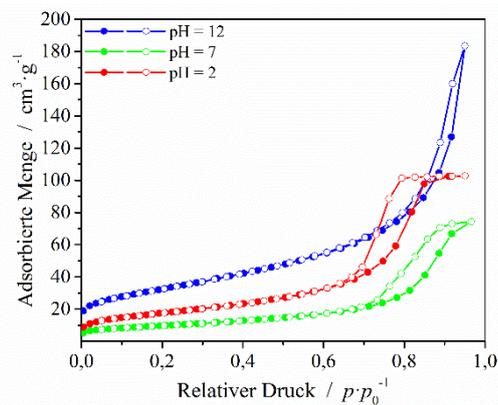
$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  als Präkursor erreichen, in einem stark basischen Milieu ( $\text{pH} = 12$ ). Sie liegt bei  $139,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und ist somit deutlich größer als bei einem  $\text{pH}$ -Wert von 2 und 7, die ähnliche Oberflächen aufweisen. Die Porendurchmesser liegen in einem in einem Bereich von 4,1 bis 6,1 nm eng beieinander und entsprechen, wie schon erwähnt, den interpartikulären Zwischenräumen der einzelnen Plättchen. Da die gemessenen Porendurchmesser in Versuch 2 (s. Tabelle 17) deutlich kleiner sind als in den übrigen Versuchen, müsste in diesem Fall die Größe der Plättchen geringer ausfallen. Zur Größe der einzelnen Plättchen sind jedoch keine Daten vorhanden. Im Anschluss wurden die Versuche sechs und sieben durchgeführt, um zu überprüfen, ob ein niedrigeres Mischungsverhältnis Auswirkungen auf die Ausbildung der spezifischen Oberfläche hat. Mit  $23,0$  und  $18,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  sind die spezifischen Oberflächen deutlich niedriger als beim optimalen Mischungsverhältnis von Versuch drei. Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, dass es verschiedene Ansätze zur Synthese von  $\text{SnO}_2$ -Nanosheets, die teilweise mit aber auch ohne Tensid durchgeführt wurden. In den meisten Fällen wurde  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  als Präkursor genutzt. Spätere Charakterisierungsmethoden wurden vor allem für die  $\text{SnO}_2$ -Nanosheets durchgeführt, die aus der Reaktion von  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und dem entsprechenden Tensid entstanden sind. Aus diesem Grund wird im Folgenden der Vergleich mit der Literatur vor allem für die Reaktionen vorgenommen.



**Abbildung 43:**  $\text{N}_2$ -Sorptionsisothermen und BJH-Porenverteilungen für  $\text{SnO}_2$  aus der Reaktion von  $\text{SnCl}_4$  und PVP.

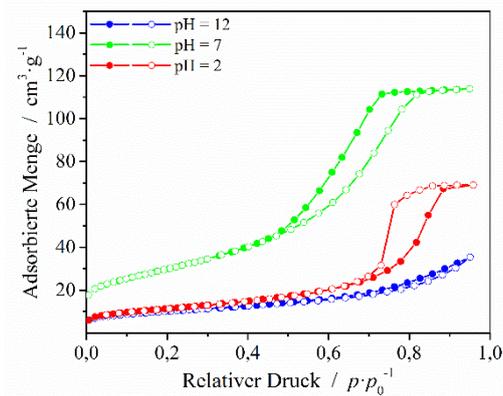
Auch in diesem Fall wurden weitere Versuche mit verschiedenen Präkursoren wie  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  durchgeführt. Die größte Oberfläche wurde wieder bei einem  $\text{pH}$ -Wert von

12 erreicht. Die Poren sind in Vergleich zu den Versuchen 1-3 jedoch etwas größer (7,5 – 10,4 nm), was sich in einer Verschiebung der Hysterese zu höheren Relativdrücken erkennen lässt. Alle drei Isothermen entsprechen, durch die Ausbildung einer Hysterese mehr oder weniger dem Typ IV(a) mit einer Hystereseform des Typs H3. Der steile Anstieg der Hysterese insbesondere bei einem pH-Wert von 12 ist ein Hinweis auf die Ausbildung von strukturellen und nicht interpartikulären Poren.



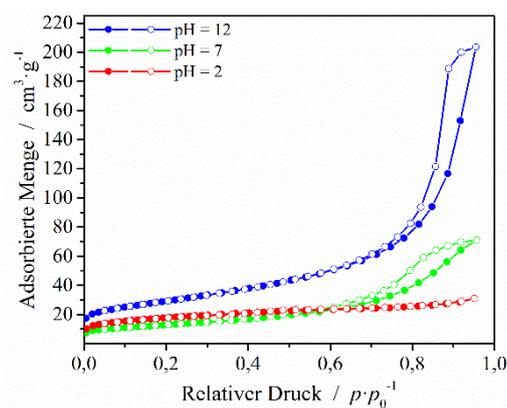
**Abbildung 44: N<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen für SnO<sub>2</sub> aus der Reaktion von SnCl<sub>2</sub> und PVP.**

Die Versuche mit dem Präkursor  $K_2SnO_3 \cdot 3H_2O$  weisen eine Besonderheit auf. Die größte spezifische Oberfläche mit  $107,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  wird hier im Gegensatz zu den anderen Versuchen in neutralem Medium bei einem pH-Wert von 7 gebildet. Im Gegensatz zu CTAB und SDS liegt PVP in Lösung nicht in ionischer Form vor. Während bei den ionischen Tensiden die größten Oberflächen in einem stark sauren oder stark basischen Milieu gebildet wurden, werden bei nicht ionischen Tensiden die größten Oberflächen im neutralen Milieu ausgebildet. Die Isotherme entspricht dem Typ IV(a) mit einer Hysterese des Typs H3. Die Oberflächen bei einem pH-Wert von 2 und 12 liegen bei  $40,7$  und  $35,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Die Hysterese für Versuch neun entspricht Typ IV(a) mit einer Hysterese des Typs H3. Für Versuch elf ist eine Isotherme des Typs III zu erkennen, die u.a. bei niedrigen, nicht porösen Oberflächen auftritt.



**Abbildung 45:**  $N_2$ -Sorptionisothermen für  $SnO_2$  aus der Reaktion von  $K_2SnO_3$  und SDS.

Zum Abschluss wurde  $SnSO_4$  als Präkursor getestet. Die Ergebnisse gleichen den Versuchen mit  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$  und  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ . Die höchste Oberfläche wurde bei einem pH-Wert von 12 erzielt bei einer Porenweite von 11,9 nm. Die Isothermenform entspricht dem Typ IV(a) und die Hysterese dem Typ H3. Bei einem pH-Wert von zwei erhält man eine spezifische Oberfläche von  $61,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und bei einem pH-Wert von 7 eine spezifische Oberfläche von  $46,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Die Isotherme bei einem pH-Wert von 2 entspricht dem Typ IV(a) mit einer H3-Hysterese und bei einem pH-Wert von 7 entspricht die Isothermenform dem Typ III.

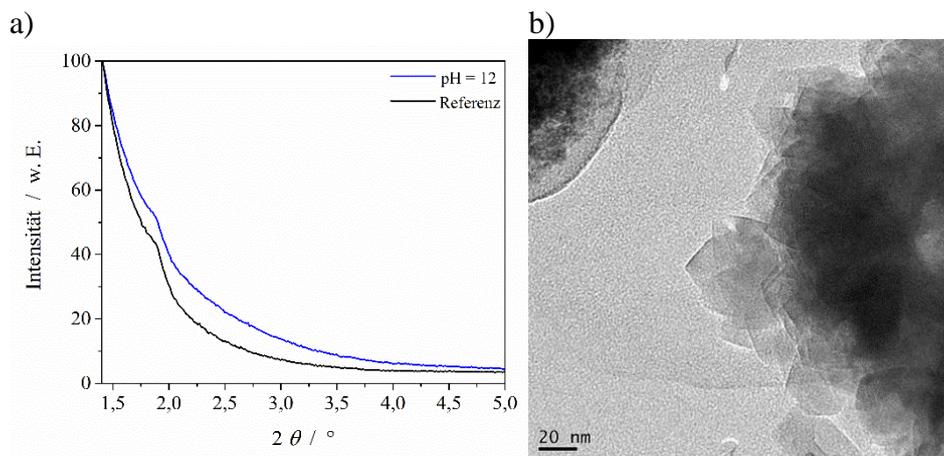


**Abbildung 46:**  $N_2$ -Sorptionisothermen für  $SnO_2$  aus der Reaktion von  $SnSO_4$  und SDS.

#### *Kleinwinkel-Pulverröntgendiffraktometrie und Transmissionselektronenmikroskopie*

Abbildung 47 a) zeigt die pulverröntgendiffraktometrische Messung im Niedrigwinkelbereich für die Probe mit der größten spez. Oberfläche (Versuch 3). Die Messung, die im

Vergleich zu einer kommerziell erhältlichen SnO<sub>2</sub>-Probe (Referenz) aufgenommen wurde, zeigt einen breiten Reflex bei  $2\theta = 2,0^\circ$ . Dies lässt auf eine ungeordnete mesopore Struktur schließen.<sup>[157]</sup> Die mesoporösen Strukturen werden in diesem Fall durch die interpartikulären Abstände hervorgerufen, da die Partikel in Form von Plättchen (Sheets) vorliegen. Diese Annahme wird ebenfalls durch transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen der Probe gestützt (b).<sup>[160]</sup>



**Abbildung 47: Niedrigwinkel Pulverröntgendiffraktometrie von Probe Nr. 3 (s. Tabelle 17) und TEM-Bilder.**

### Zusammenfassung

Bei der Verwendung der vier Präkursoren (SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O und SnSO<sub>4</sub>) mit den ionischen Tensiden CTAB und SDS, zeigt sich, dass für die Bildung von großen spez. Oberflächen SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O der am besten geeignete Präkursor ist. Da SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O bereits in der Oxidationsstufe +IV vorliegt und mit Cl<sup>-</sup> eine gute Abgangsgruppe besitzt, ist keine Oxidation von Nöten und die Zinnkomplexe [SnCl<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6-x</sub>]<sup>(4-x)+</sup> und [Sn(H<sub>2</sub>O)<sub>6-y</sub>(OH)<sub>y</sub>]<sup>(4-y)+</sup>, aus denen das SnO<sub>2</sub> durch Oxidation entsteht, können leicht gebildet werden.<sup>[163,164]</sup> Aus diesem Grund ist SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O auch besser hydrolysierbar als K<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, in dem das Zinn ebenfalls in der Oxidationsstufe +IV vorliegt, jedoch nicht an Cl-Atome sondern an Sauerstoff gebunden ist, wodurch die Komplexbildung und die Reaktion zu SnO<sub>2</sub> erschwert wird. Bei der Verwendung von SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O und SnSO<sub>4</sub> muss das Sn(+II) zu Sn(+IV) oxidiert werden, da ansonsten vermehrt SnO

gebildet wird (s. 4.3.3). Außerdem ist  $\text{SnSO}_4$  nur schwer in Wasser löslich, wodurch eine Hydrolyse erschwert wird.

Wie von Z. A. Alothman für die Bildung von mesoporösen Silicamaterialien beschrieben, hängen die Hydrolysereaktion sowie die Kondensationsreaktion vom pH-Wert der Reaktionslösung ab und beeinflussen dadurch maßgeblich die Bildung von mesoporösen Oberflächen.<sup>[159]</sup> Sowohl Hydrolyse- als auch Kondensationsreaktion laufen bei der Verwendung von CTAB mit seiner positiv geladenen Kopfgruppen, einem pH-Wert von 12 und  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  als Präkursor am schnellsten ab, woraus eine spez. Oberfläche von  $218,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  resultiert. Bei einem sauren pH-Wert von 2 laufen beide Reaktionen ebenfalls noch ab, jedoch langsamer, so dass die  $\text{SnO}_2$ -Proben eine spez. Oberfläche von  $112,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  aufweisen. Bei einem neutralen pH-Wert von 7 erhält man eine Oberfläche von  $84,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Ein Hinweis darauf, dass im neutralen Milieu Hydrolyse- und Kondensationsreaktion am langsamsten ablaufen.

Die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion bei der Verwendung von SDS mit seiner negativ geladenen Kopfgruppe und  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  als Präkursor hingegen laufen bei einem pH-Wert von 2 am schnellsten ab, so dass die  $\text{SnO}_2$ -Probe eine spez. Oberfläche von  $196,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  aufweist. Bei einem pH-Wert von 12 erhält man eine spez. Oberfläche von  $116,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und bei einem neutralen pH-Wert ähnlich wie bei der Verwendung von CTAB die niedrigste Oberfläche von  $71,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Bei der Verwendung von PVP als Tensid und  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  als Präkursor zeigt sich ein ähnliches Bild. Bei einem pH-Wert von 12 erhält man die größte spez. Oberfläche von  $139,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Jedoch entsteht bei einem sauren pH-Wert von 2 die kleinste und bei neutralem pH-Wert eine leicht größere spez. Oberfläche von  $54,4$  und  $72,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Im Unterschied zur Verwendung von CTAB und SDS werden bei der Verwendung von PVP jedoch zweidimensionale Strukturen in Form von Plättchen (Sheets) gebildet.

### 4.3.3 XPS-Untersuchungen

Bei der Analyse mit Hilfe von Photoelektronenspektroskopie (XPS) werden Bindungsenergien für die Versuche von  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  mit den Tensiden CTAB und SDS erhalten, die den Bindungsenergien von  $\text{SnO}_2$  entsprechen. In der Literatur haben Barreca *et al.* für das Sn  $3d_{5/2}$ -Signal einen Wert von 486,8 eV, für das Sn  $3d_{3/2}$ -Signal einen Wert von 495,2 eV und für das O 1s-Signal einen Wert von 530,5 eV bestimmt.<sup>[165]</sup> Die Bindungsenergien des  $\text{SnO}_2$ , das durch die Reaktion von  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und CTAB hergestellt wurde, stimmen beinahe vollständig mit den Literaturwerten überein. Außerdem weisen die Bindungsenergien des  $\text{SnO}_2$ , welches durch die Reaktion von  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und SDS entstanden ist, ebenfalls eine hohe Übereinstimmung mit den Literaturdaten auf (s. Tabelle 18). Jedoch deuten die atomaren Verhältnisse darauf hin, dass lediglich im Falle der Reaktion von  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und CTAB ausschließlich  $\text{SnO}_2$  gebildet wird. Im Falle der Reaktion von  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und SDS weist das atomare Verhältnis auf die Bildung von SnO hin, da Sauerstoff und Zinn annähernd im Verhältnis 1:1 vorliegen (s. Abbildung 48). Die Bildung von SnO zeigt sich jedoch nicht in den gemessenen Bindungsenergien oder im Valenzbandspektrum (s. Abbildung A 5).

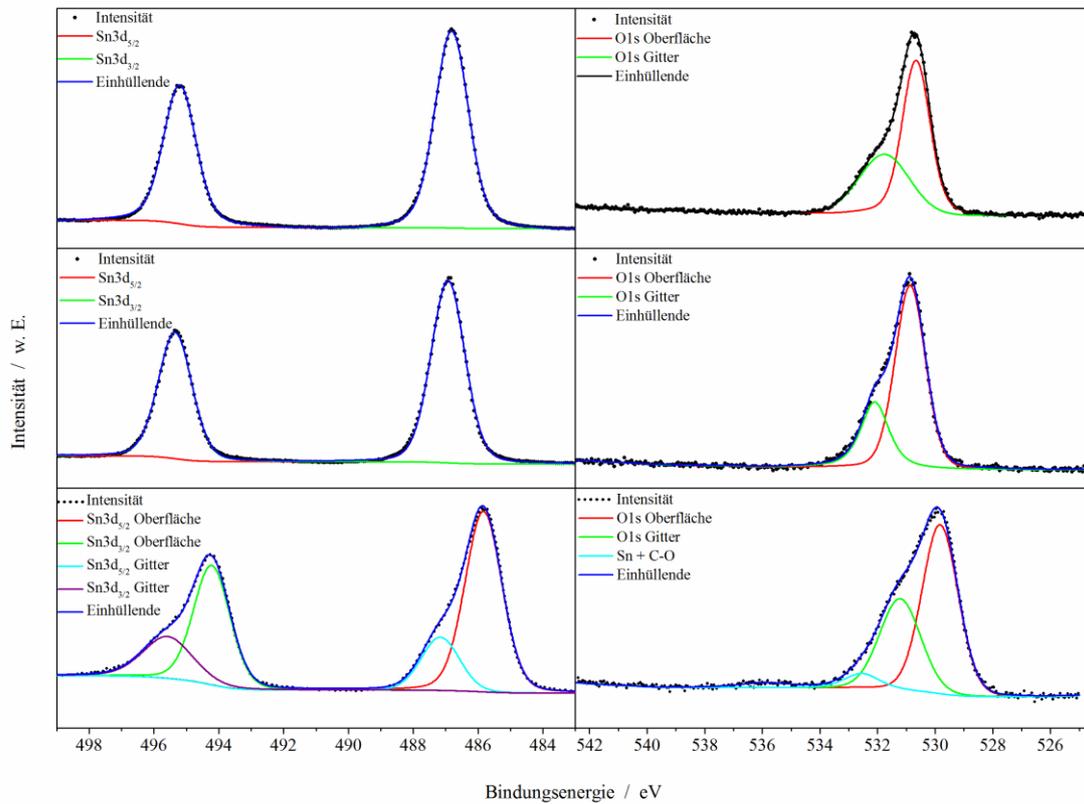
**Tabelle 18: Bindungsenergien der Sn  $3d_{5/2}$  und Sn  $3d_{3/2}$ , O 1s-Signale für  $\text{SnO}_2$  aus den Versuchen Nr. 5 und Nr. 1 (s. Tabelle 15 und Tabelle 16).**

Element / Übergang	Bindungsenergie / eV	Atom- verhältnis / %	Bindungsenergie / eV	Atom- verhältnis / %
SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O + CTAB		SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O + SDS		
Sn $3d_{5/2}$	486,8	21,1	486,9	24,7
Sn $3d_{3/2}$	495,2	14,9	495,4	24,5
O 1s	530,7	64,0	530,9	50,8

Die gemessenen Bindungsenergien für die Reaktionsprodukte, die aus der Reaktion von  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und PVP entstanden sind, weisen auf das Vorhandensein von  $\text{SnO}_2$  und SnO hin (s. Abbildung 48).<sup>[166,167]</sup> Das atomare Verhältnis konnte nicht bestimmt werden, jedoch bestätigt das gemessene Valenzbandspektrum diese Annahme ebenfalls (s. Abbildung A 5).

**Tabelle 19: Bindungsenergien der Sn 3d<sub>5/2</sub> und Sn 3d<sub>3/2</sub>, O 1s-Signale für SnO<sub>2</sub> aus dem Versuch Nr. 3 (s. Tabelle 17).**

Element / Übergang	Bindungsenergie / eV (SnO)	Bindungsenergie / eV (SnO <sub>2</sub> )
<b>SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O + PVP</b>		
<b>Sn 3d<sub>5/2</sub></b>	485,1	486,5
<b>Sn 3d<sub>3/2</sub></b>	493,5	494,8
<b>O 1s</b>	529,1	530,4

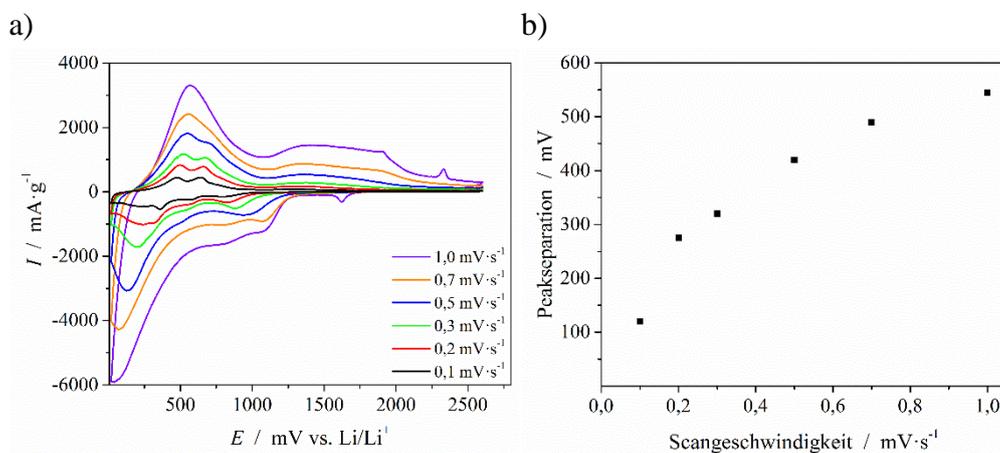


**Abbildung 48: XPS-Analyse der SnO<sub>2</sub>-Proben, SnO<sub>2</sub> aus SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O und CTAB (oben), aus SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O und SDS (mittig) und aus SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O und PVP (unten).**

### 4.3.4 Elektrochemische Untersuchungen

*Elektrochemische Charakterisierung einer Elektrode mit SnO<sub>2</sub> aus Versuch Nr. 5 (s. Tabelle 15 (CTAB als Tensid))*

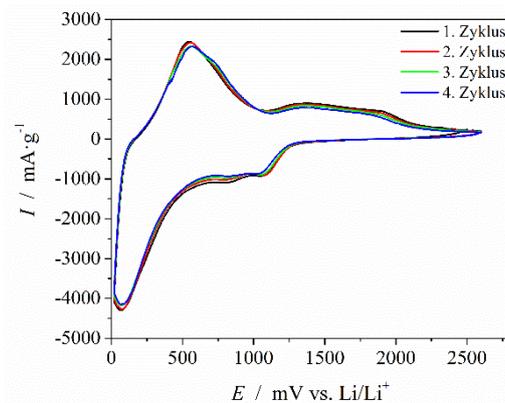
Zur weiteren Charakterisierung wurde wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben eine Elektrode präpariert und anschließend cyclovoltammetrisch untersucht. Um festzustellen ob es sich bei der Lithiumein- bzw. auslagerung um einen reversiblen, quasireversiblen oder irreversiblen Prozess handelt, wurde die Elektrode bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten zyklisiert. Gestartet wurde mit der höchsten Scangeschwindigkeit von  $1,0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , die dann schrittweise wie in Abbildung 49 a) dargestellt, bis zu einer Geschwindigkeit von  $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  abgesenkt wurde. Anhand von Abbildung 49 a) ist deutlich zu erkennen, dass es sich bei der Einlagerung von Lithium in die Struktur des SnO<sub>2</sub> bei den verwendeten Scangeschwindigkeiten um einen quasireversiblen Prozess handelt. Wie in Abschnitt 3.4.2.1 beschrieben nimmt die Peakseparation ( $\Delta E$ ) mit steigender Scangeschwindigkeit zu, bei gleichzeitiger Zunahme der Peakströme.



**Abbildung 49: Cyclovoltammogramme bei variierenden Scanraten a) und die auftretende Peakseparation b).**

Zur besseren Veranschaulichung der Peakform und -position sind in Abbildung 50 vier Scans bei einer Geschwindigkeit von  $0,7 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  dargestellt. Der Reduktionspeak im Bereich von 600 bis 1200 mV ist auf die Reaktion des Elektrolyten mit dem SnO<sub>2</sub> und anschließende Bildung von Li<sub>2</sub>O und metallischem Zinn zurückzuführen (s. Gleichung ( 7

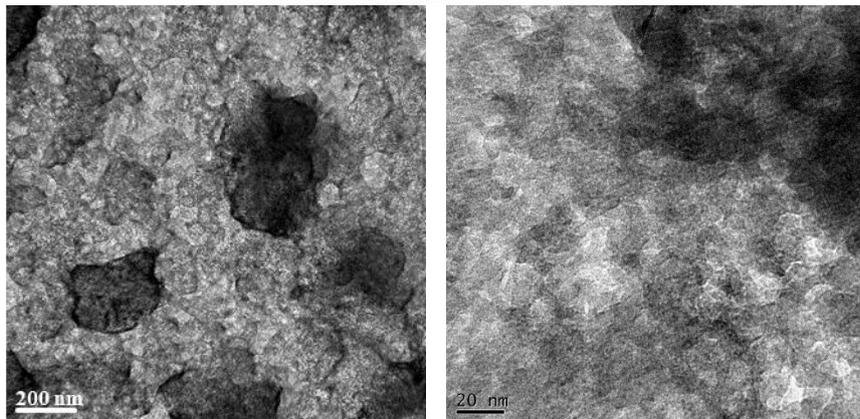
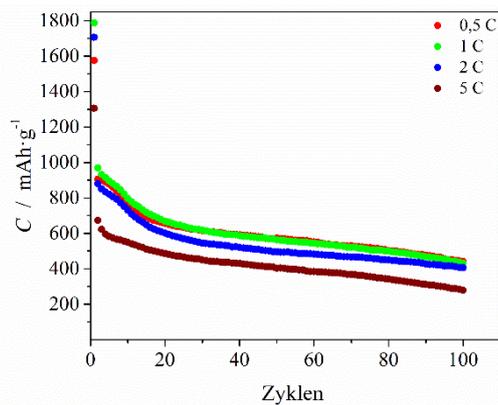
)). Wie schon von Park *et al.* und Zhao *et al.* beschrieben erfolgt bei 70 mV die Reaktion des Lithiums mit dem metallischen Zinn und die Bildung von  $\text{Li}_x\text{Sn}$  (s. Gleichung ( 8 )). Der Oxidationspeak bei 550 mV zeigt den umgekehrten Prozess nämlich die Auslagerung des Lithiums aus dem  $\text{Li}_x\text{Sn}$ . Im Bereich von 1200 bis 2000 mV erfolgt die teilweise reversible Oxidation des metallischen Zinns zu  $\text{SnO}_2$ .<sup>[64,168]</sup> Obwohl alle vier Zyklen die annähernd gleiche Form besitzen und dies darauf schließen lässt, dass die ablaufenden Reaktionen stabil und annähernd reversibel verlaufen, zeigt das stetige Auftreten der Reduktionspeaks im Bereich 600 – 1200 mV und des entsprechenden breiten Oxidationspeaks im Bereich 1200 – 2000 mV, dass die Redoxreaktionen zwischen metallischem Zinn (s. ( 7 ) und Elektrolyt immer wieder stattfinden und somit zu einer weiteren Zersetzung des Elektrolyten, des  $\text{SnO}_2$  und im Endeffekt der verwendeten Zelle beitragen. Dies ist ein Hinweis darauf, dass keine stabile SEI gebildet wird, so dass es zu einer Reduzierung der Lebensdauer der verwendeten Zelle kommt.<sup>[74]</sup>



**Abbildung 50:** Cyclovoltammogramm bei einer Vorschubgeschwindigkeit von  $0,7 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Im Anschluss wurden Kapazitätsmessungen bei verschiedenen C-Raten (0,5 C, 1 C, 2 C und 5 C) über 100 Entlade- und Ladezyklen durchgeführt. Die Entladekapazitäten sind in Abbildung 51 dargestellt. Zur besseren Übersicht sind die Entlade- und Ladekapazitäten sowie die Coulombeffizienzen in Tabelle 20 aufgelistet. Dabei zeigt sich, dass sich die Kapazitäten bei allen vier Messungen in ihrem Verlauf sehr ähnlich sind. Im zweiten Zyklus wird eine hohe Kapazität gemessen, die teilweise noch über der theoretischen Kapazität von  $755 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  liegt. Jedoch fällt die Kapazität bis zum 20. Zyklus stark und

danach leichter, aber stetig ab. Gründe für die stetige Kapazitätsabnahme liegen in der instabilen SEI, die immer wieder neu gebildet werden muss und in der Bildung von metallischen Zinnclustern, die dazu beitragen, dass die Elektrode ihre Stabilität verliert (s. Abbildung 51 (unten)). Außerdem trägt das sog. Li-trapping, die irreversible Einlagerung des Li in die Elektrode, wesentlich zu einer stetigen Abnahme der Kapazität bei.<sup>[61,169-171]</sup>



**Abbildung 51: Kapazitätsmessungen (oben) und TEM-Bilder der Elektrode (unten).**

Ein Vergleich mit der Literatur gestaltet sich schwierig, da die Präparation der Elektroden und die C-Raten stark variieren. Außerdem werden häufig Mischungen oder Legierungen des SnO<sub>2</sub> anstelle von SnO<sub>2</sub> in Pulverform verwendet. Yin *et al.* haben kugelförmige poröse Strukturen untersucht, die bei einer C-Rate von 0,2 (in diesem Fall 400 mA·g<sup>-1</sup>) über 50 Zyklen untersucht wurden. Sie geben dabei eine Kapazität nach 50 Zyklen von 760 mA·h·g<sup>-1</sup> an.<sup>[172]</sup> Dies entspricht in etwa einer C-Rate von 0,5 C, die in dieser Arbeit verwendet wurde. Nach 50 Zyklen wurde in dieser Arbeit eine Kapazität von 573 mA·h·g<sup>-1</sup> erhalten, die damit unter der veröffentlichten Kapazität liegt. Die Ursache

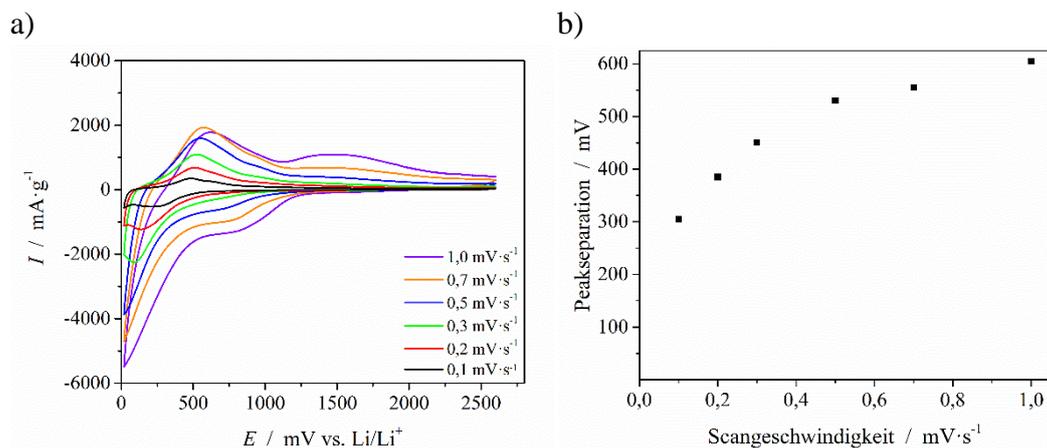
für die Abnahme der Kapazität könnte begründet sein, dass durch die dreidimensionale Struktur der Kugeln die Volumenschwankungen während der elektrochemischen Zyklierung besser aufgefangen werden können als durch die Pulverform der verwendeten Proben.

**Tabelle 20: Entlade- ( $Q_{\text{Entladen}}$ ), Ladekapazitäten ( $Q_{\text{Laden}}$ ) und Coulombeffizienzen der Elektrode mit  $\text{SnO}_2$  aus Versuch Nr. 5.**

		$Q_{\text{Entladen}} /$ $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$		$Q_{\text{Laden}} /$ $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$		Coulombeffizienz / %	
<b>Zyklus</b>		<b>2</b>	<b>100</b>	<b>2</b>	<b>100</b>	<b>2</b>	<b>100</b>
<b>Rate</b>							
<b>0,5 C</b>		905	442	860	436	95,0	98,7
<b>1 C</b>		908	438	862	431	95,0	98,4
<b>2 C</b>		881	405	833	400	94,6	98,9
<b>5 C</b>		673	278	600	273	89,2	98,1

*Elektrochemische Charakterisierung einer Elektrode mit SnO<sub>2</sub> aus Versuch Nr. 1 (s. Tabelle 16 (SDS als Tensid))*

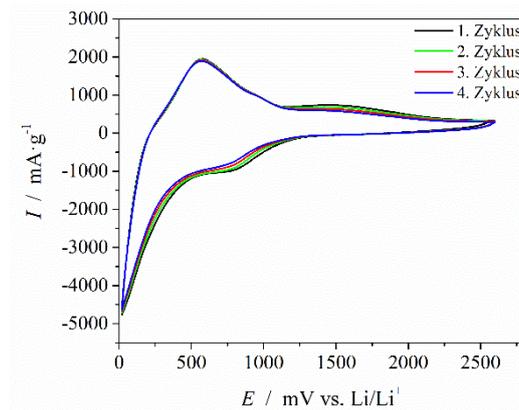
Elektrochemische Untersuchungen wurden wie schon zuvor zur Untersuchung der Art des Elektronentransfers bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten durchgeführt. Gestartet wurde mit der höchsten Scangeschwindigkeit von  $1,0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  und dann schrittweise die Scangeschwindigkeit erniedrigt bis zu einem Wert von  $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . In Abbildung 52 ist zu erkennen, dass es sich ebenfalls um einen quasireversiblen Prozess bei der Einlagerung des Lithiums in das SnO<sub>2</sub> handelt, da die Peakseparation ( $\Delta E$ ) bei gleichzeitiger Peakstromzunahme mit steigender Scangeschwindigkeit zunimmt.



**Abbildung 52: Cyclovoltammogramme bei variierenden Scanraten a) und die auftretende Peakseparation b).**

Bei genauerer Betrachtung der Cyclovoltammogramme bei einer Scangeschwindigkeit von  $0,7 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  ist zu erkennen, dass Reduktion und Oxidation bei ähnlichen Potentialen, wie schon in Abbildung 50 dargestellt, stattfinden. Der Reduktionspeak im Bereich 600 – 1150 mV ist ebenfalls auf die Reaktion des Elektrolyten mit dem SnO<sub>2</sub> und anschließende Bildung von Li<sub>2</sub>O und metallischem Zinn zurückzuführen. Die Reaktion des Lithiums und des metallischen Zinns erfolgt in diesem Fall bei einem leicht geringeren Potential von 20 mV, wo hingegen die Auslagerung des Lithiums aus dem Li<sub>x</sub>Sn beim gleichen Potential von 550 mV stattfindet. Der breite Oxidationspeak im Bereich von 1200 bis 2000 mV ist ebenfalls an der gleichen Position zu finden, wie in Abbildung 50. Auch in diesem Fall ähneln sich alle vier Zyklen stark, was auf eine hohe Reversibilität der

Reduktions- und Oxidationsvorgänge schließen lässt. Allerdings weist das Vorhandensein des Reduktionspeaks im Bereich 600 – 1150 mV und des Oxidationspeaks im Bereich 1200 – 2000 mV auf eine stetige Neubildung der SEI und daraus resultierend auf einen stetigen Abfall der Kapazität und Lebensdauer der Zelle hin.



**Abbildung 53:** Cyclovoltammogramm bei einer Vorschubgeschwindigkeit von  $0,7 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Die anschließenden Kapazitätsmessungen bei verschiedenen C-Raten von 0,5 C, 1 C, 2 C und 5 C über 100 Zyklen zeigen im Vergleich zu den Versuchen mit CTAB jedoch eine schlechtere Zyklenstabilität, trotz ähnlicher spez. Oberfläche, gleicher Elektrodenpräparation und ähnlichen Cyclovoltammogrammen. In Abbildung 54 und in Tabelle 21 sind die Kapazitätswerte für den 2. und 100. Zyklus für jede C-Rate dargestellt bzw. aufgelistet. Dabei zeigt sich, dass sowohl die Startwerte als auch die Endwerte für jede Messung deutlich niedriger sind als die vorangegangenen Versuche (s. Tabelle 20). Eine mögliche Erklärung für diesen starken Kapazitätsabfall könnte die schnellere und ausgeprägtere Bildung von Zinnclustern, mit Zinn in der Oxidationsstufe 0, sein, die dazu beitragen, dass die Elektrode irreversibel an Kapazität verliert und die auf dem TEM-Aufnahmen durch die dunklen Bereiche, vor allem an den Rändern der Probe, zu erkennen sind (s. Abbildung 54 (unten)).<sup>[61,169]</sup>

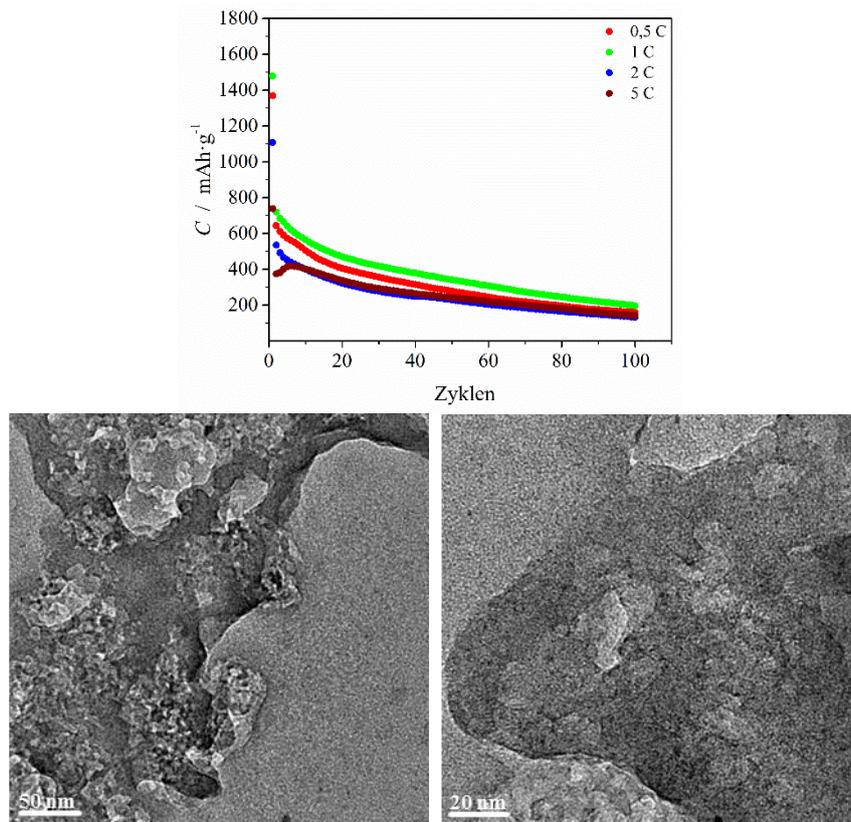


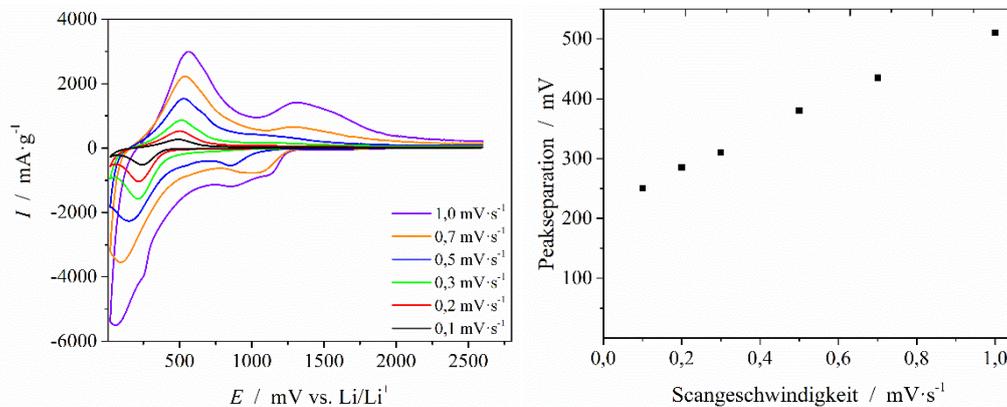
Abbildung 54: Kapazitätsmessungen (oben) und TEM-Bilder der Elektrode (unten).

Tabelle 21: Entlade- ( $Q_{\text{Entladen}}$ ), Ladekapazitäten ( $Q_{\text{Laden}}$ ) und Coulombeffizienzen der Elektrode mit  $\text{SnO}_2$  aus Versuch Nr. 1.

Rate \ Zyklus	$Q_{\text{Entladen}} / \text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$		$Q_{\text{Laden}} / \text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$		Coulombeffizienz / %	
	2	100	2	100	2	100
0,5 C	643	159	591	157	91,9	98,7
1 C	718	197	645	194	89,7	98,9
2 C	534	131	440	130	82,5	98,7
5 C	373	140	264	137	70,8	97,7

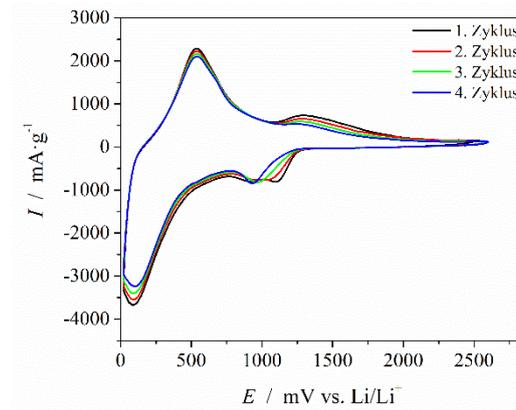
*Elektrochemische Charakterisierung einer Elektrode mit SnO<sub>2</sub> aus Versuch Nr. 3 (s. Tabelle 17 (PVP als Tensid))*

Die cyclovoltammetrische Charakterisierung wurde wie schon in Abschnitt 4.3.4 beschrieben bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten von  $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  bis  $1,0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  durchgeführt. Gestartet wurde mit der höchsten Scangeschwindigkeit von  $1,0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , die dann schrittweise wie in Abbildung 55 dargestellt, bis zu einer Geschwindigkeit von  $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  abgesenkt wurde. Auch in diesem Fall handelt es sich um einen quasireversiblen Prozess, da die Peakseparation ( $\Delta E$ ), bei gleichzeitiger Zunahme der Peakströme, zunimmt.



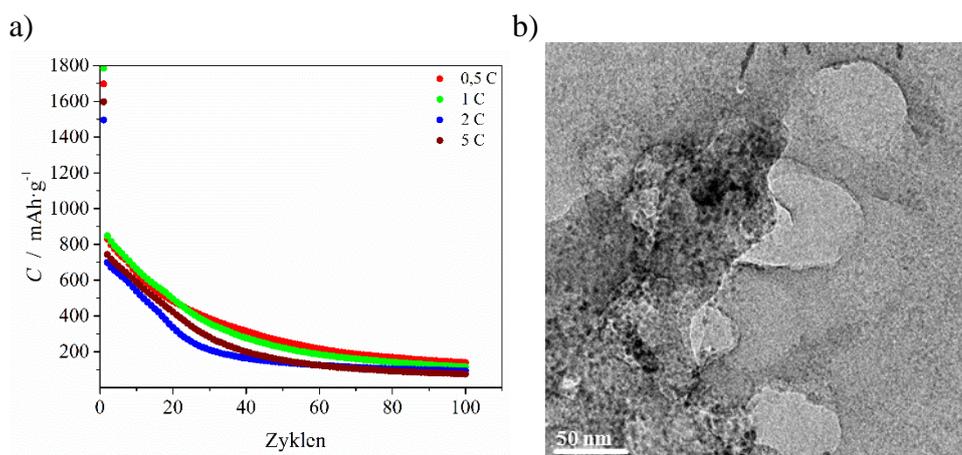
**Abbildung 55: Cyclovoltammogramme bei variierenden Scanraten (links) und die auftretende Peakseparation (rechts).**

Das Cyclovoltammogramm bei einer Scangeschwindigkeit von  $0,7 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (s. Abbildung 56) zeigt wie schon in den vorangegangenen Versuchen vier verschiedene Potentialbereiche, in denen die Redoxprozesse stattfinden. In einem Potentialbereich von 950 bis 1100 mV findet die Reaktion des Elektrolyten mit dem SnO<sub>2</sub> statt, so dass Li<sub>2</sub>O und metallisches Zinn gebildet werden. Im Gegensatz zu den vorherigen Versuchen ist jedoch auffällig, dass das Reaktionspotential mit zunehmender Zyklenzahl zu kleineren Werten verschoben wird. Eine stetige Abnahme der Peakströme bei den folgenden Reaktionen wie der Reaktion des Li mit dem metallischen Zinn bei 90 mV, der Rückreaktion bei 550 mV und dem breiten Oxidationspeak im Bereich von 1150 bis 2000 mV, deutet auf eine stärkere Kapazitätsabnahme als bei den vorherigen Versuchen hin. Außerdem deuten der Reduktionspeak bei 950 – 1100 mV und der Oxidationspeak bei 1150 – 2000 mV auf eine nicht stabile SEI hin, so dass es zu einer stetigen Kapazitätsabnahme kommt.



**Abbildung 56:** Cyclovoltammogramm bei einer Vorschubgeschwindigkeit von  $0,7 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Die Durchführung der Kapazitätsmessungen bei verschiedenen C-Raten von 0,5 C, 1 C, 2 C und 5 C über 100 Zyklen zeigt eine schlechtere Zyklenstabilität als die Proben mit CTAB und SDS als Tensid. Gründe dafür könnten in der kleineren Oberfläche der Probe liegen sowie in der Mischung aus  $\text{SnO}_2$  und  $\text{SnO}$ , wovon sich das  $\text{SnO}_2$  wesentlich besser als Elektrodenmaterial eignet. Zur Kapazitätsabnahme trägt auch die irreversible Bildung von Zinnclustern (dunkle Bereiche) bei, wie sie in Abbildung 57 b) dargestellt sind. Durch die Bildung der Cluster d. h. von größeren kompakten Zinnpartikeln verringert sich die Zahl der Partikel, die eine elektrochemische Reaktion mit dem Lithium eingehen können, so dass weniger Lithium eingebaut wird.

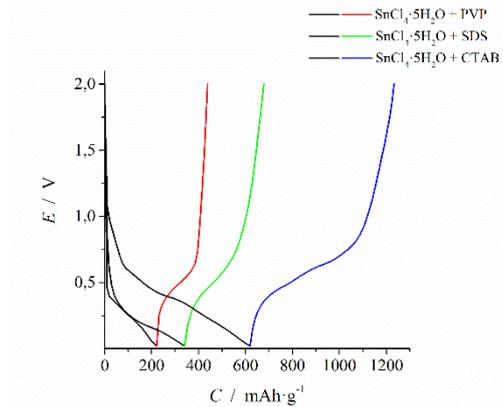


**Abbildung 57:** Kapazitätsmessungen a) und TEM-Bilder der Elektrode b).

In der Literatur werden Nanosheets in manchen Quellen mit oder ohne Zugabe von PVP erhalten. Wang *et al.* synthetisierten SnO<sub>2</sub>-Nanosheets ohne die Zugabe von PVP und erhielten bei einer C-Rate von 0,1 (78,2 mA·g<sup>-1</sup>) nach 20 Zyklen eine Kapazität von 559 mA·h·g<sup>-1</sup>.<sup>[162]</sup> Ein Vergleich mit dieser Quelle gestaltet sich schwierig, da die kleinste C-Rate in meiner Arbeit 0,5 C beträgt. Jedoch wurde trotz fünffacher Geschwindigkeit nach 20 Zyklen eine Kapazität von 482 mA·h·g<sup>-1</sup> erreicht. Zhang *et al.* erreichten bei einer Stromdichte von 100 mA·g<sup>-1</sup> nach 20 Zyklen ebenfalls eine Kapazität von 559 mA·h·g<sup>-1</sup> und nach 40 Zyklen eine Kapazität von 305 mA·h·g<sup>-1</sup>.<sup>[173]</sup> Wie schon zuvor erwähnt beträgt die kleinste C-Rate in meiner Arbeit 0,5 C und nach 20 Zyklen wurde eine Kapazität von 482 mA·h·g<sup>-1</sup> erreicht. Nach 40 Zyklen wurde trotz höherer C-Rate eine Kapazität von 315 mA·h·g<sup>-1</sup> gemessen. Durch XPS-Untersuchungen des reinen SnO<sub>2</sub> sowie der verwendeten Elektrode konnte in meiner Arbeit nachgewiesen werden, dass SnO<sub>2</sub> das bessere Elektrodenmaterial ist und dass SnO bei der Verwendung als Anodenmaterial zu SnO<sub>2</sub> oxidiert wird. Liu *et al.* erreichten bei einer Stromdichte von 100 mA·g<sup>-1</sup> nach 50 Zyklen eine Kapazität von 604 mA·h·g<sup>-1</sup>, in dieser Arbeit beträgt die Kapazität nach 50 Zyklen lediglich 258 mA·h·g<sup>-1</sup>.<sup>[160]</sup> Die einzige Syntheseroute bei der PVP zur Anwendung kam, führten Chen *et al.* durch und erreichten bei einer Stromdichte von 400 mA·g<sup>-1</sup> (ca. 0,5 C) eine Kapazität von 370 mA·h·g<sup>-1</sup> nach 50 Zyklen. Nach 50 Zyklen bei 0,5 C wurde in dieser Arbeit eine Kapazität von 258 mA·h·g<sup>-1</sup> erreicht.<sup>[57]</sup>

**Tabelle 22: Entlade- ( $Q_{\text{Entladen}}$ ), Ladekapazitäten ( $Q_{\text{Laden}}$ ) und Coulombeffizienzen der Elektrode mit SnO<sub>2</sub> aus Versuch Nr. 3.**

	$Q_{\text{Entladen}} /$ $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$		$Q_{\text{Laden}} /$ $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$		Coulombeffizienz / %	
	2	100	2	100	2	100
Zyklus						
Rate						
0,5 C	830	139	734	98	88,4	98,6
1 C	848	115	756	98	89,2	98,9
2 C	697	93	616	91	88,4	98,6
5 C	743	75	653	74	87,8	98,6



**Abbildung 58: Vergleich der drei verwendeten Elektrodenmaterialien (Spannungsprofil der Lithiumextraktion im 50. Zyklus bei 1C).**

### Zusammenfassung

Wie unter Abschnitt 3.2.1 beschrieben, wurde jeweils die  $\text{SnO}_2$ -Probe mit der größten Oberfläche aus den Versuchen mit CTAB, SDS und PVP zur Herstellung einer Arbeitselektrode verwendet. Die  $\text{SnO}_2$ -Proben mit geringeren Oberflächen wurde nicht elektrochemisch untersucht, da wie in Kapitel 2.1.3 erwähnt, bei der Synthese von mesoporösem  $\text{TiO}_2$  eine gesteigerte Zyklenstabilität erreicht wurde im Vergleich zu Proben mit geringerer Oberfläche. Dieser Ansatz wurde auf das  $\text{SnO}_2$  übertragen. Die präparierten Arbeitselektroden wurden bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten von  $0,1$  bis  $1,0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  durch Cyclovoltammetrie charakterisiert und bei unterschiedlichen C-Raten von  $0,5$  bis  $5 \text{ C}$  zyklisiert. Dabei zeigte sich, dass sich die Cyclovoltammogramme der verschiedenen Arbeitselektroden in ihrer Peaklage und Peakseparation sehr ähneln. Lediglich die maximalen Peakströme unterschieden sich deutlich und sind bei der Arbeitselektrode, bei der das  $\text{SnO}_2$  aus den Versuchen mit CTAB verwendet wurde, am größten. Danach folgen die Arbeitselektroden mit dem  $\text{SnO}_2$  aus den Versuchen mit SDS und PVP. Die beste Zyklisierbarkeit wurde ebenfalls bei der Verwendung von  $\text{SnO}_2$  aus den Versuchen mit CTAB gemessen (bei  $1 \text{ C}$  nach hundert Zyklen:  $438 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Nach hundert Zyklen bei  $1 \text{ C}$  wiesen die Elektroden mit  $\text{SnO}_2$  aus den Versuchen mit SDS und PVP eine Kapazität von  $197$  und  $115 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  auf. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich mesoporöses  $\text{SnO}_2$  aus  $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und CTAB aufgrund der höheren Peakströme und der höheren Zyklenstabilität am besten für die Verwendung als Anodenmaterial eignet. Durch die poröse und geordnete Struktur werden Volumenschwankungen besser aufgefangen, dadurch

wird die thermische und mechanische Stabilität erhöht, wodurch letztendlich die Zyklens stabilität gesteigert wird.

### 4.3.5 Festkörper-NMR-Messungen

Die nachfolgenden NMR-Messungen wurden aufgrund der langen Messdauer und des aufwendig herzustellenden Probenmaterials ausschließlich für lithiierte Proben aus der Reaktion von  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und SDS durchgeführt. Diese Proben wurden gewählt, da sie eine hohe Oberfläche von bis zu  $196 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  besitzen, eine ausreichend große Menge zur weiteren NMR-Analyse zur Verfügung stand und während der Zyklisierung eine Kapazität von bis zu  $718 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  aufweisen.

Zu Beginn wurde ein NMR der reinen  $\text{SnO}_2$ -Probe aufgenommen. Dabei zeigt sich ein Signal bei  $-604 \text{ ppm}$  hervorgerufen durch das  $\text{SnO}_2$ .<sup>[174]</sup> Ein weiteres kleineres Signal bei  $-649 \text{ ppm}$  findet in der Literatur keine Erwähnung, wird aber wahrscheinlich durch  $\text{SnO}$  hervorgerufen, das schon in Kapitel 4.3.3 durch XPS-Messungen nachgewiesen werden konnte.

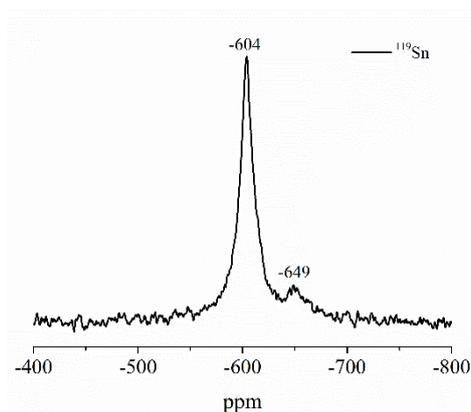
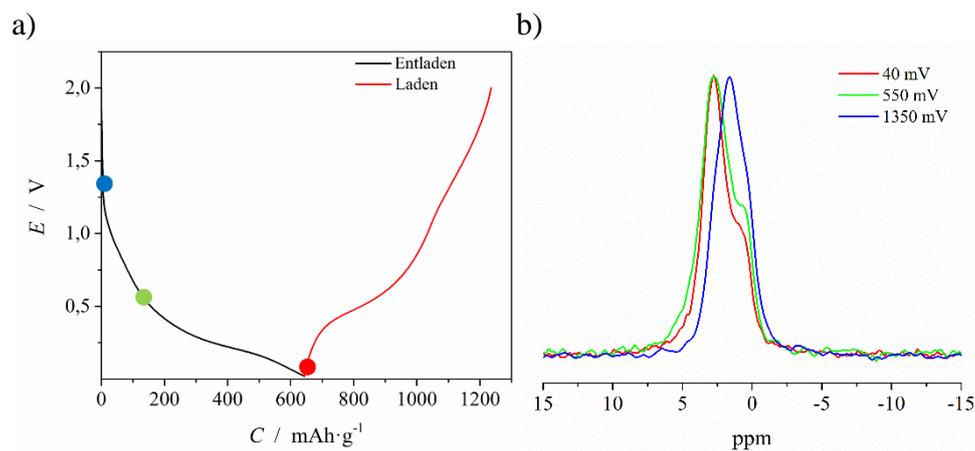


Abbildung 59:  $^{119}\text{Sn}$ -NMR der nicht lithiierten Probe.

Zur weiteren Charakterisierung wurden Li-NMR-Messungen in verschiedenen Ladezuständen bzw. Potentialen in einem ex-situ-Experiment durchgeführt. Dabei zeigt sich, dass bei einem Potential von  $40 \text{ mV}$  (roter Graph) der Peak aus zwei Signalen bei  $2,78$  und  $0,87 \text{ ppm}$  zusammengesetzt ist. Bei einem Potential von  $550 \text{ mV}$  besteht der Peak ebenfalls aus den beiden Anteilen an der gleichen Position, jedoch ist die Schulter bei  $0,87 \text{ ppm}$  etwas stärker ausgeprägt als zuvor. Bei einer dritten Messung bei einem Potential von  $1350 \text{ mV}$  wird der Hauptpeak zu einem Wert von  $1,61 \text{ ppm}$  und einer Schulter, die nur noch andeutungsweise bei  $0,29 \text{ ppm}$  zu erkennen ist, verschoben. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass die Wyckoff-Positionen, 4(a)-4(d) nicht

gleichmäßig durch Li-Ionen besetzt sind wie von Gladyshevskii *et al.* vorgeschlagen.<sup>[9,10]</sup> Die Wyckoff-Position klassifiziert alle Punkte einer Elementarzelle bezüglich derjenigen Symmetrieelemente ihrer Raumgruppe, die einen Fixpunkt besitzen. Anscheinend trifft eher eine ungleichmäßige Verteilung der Li-Ionen auf den Positionen 4(a)-4(d) zu, wie von Goward *et al.* oder Lupu *et al.* veröffentlicht. Goward *et al.* beschrieben, dass die Wyckoff-Positionen 4(a) und 4(c) nicht durch Li-Ionen besetzt sind, die 4(b)-Positionen zu  $\frac{3}{4}$  nicht besetzt und zu  $\frac{1}{4}$  besetzt sind und die 4(d)-Positionen voll besetzt sind. Die Ergebnisse von Lupu *et al.* weisen ebenfalls auf eine ungleichmäßige Verteilung hin, jedoch sind in ihrer Arbeit nur die 4(a)-Positionen durch Li-Ionen besetzt.<sup>[11,12]</sup> Weitere Interpretationen sind aufgrund der Signalqualität nicht möglich.



**Abbildung 60: Spannungprofil einer Elektrode a) und  $^6\text{Li}$ -Spektren bei 40, 550 und 1350 mV b).**

*T<sub>1</sub>-Zeiten Bestimmung und Arrhenius-Plot*

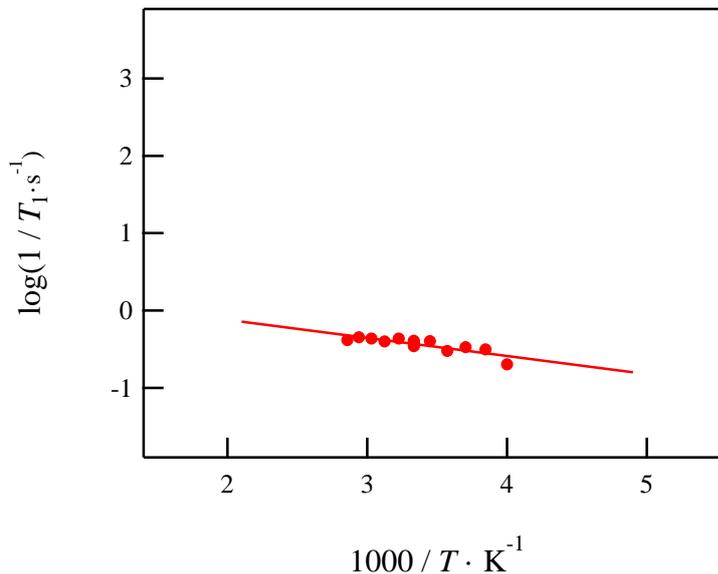
Zur Bestimmung der Relaxationszeit  $T_1$  wurden *ex situ* Messungen exemplarisch bei der Elektrode mit einem Potential von 40 mV durchgeführt. Dazu wurde die Probe bei einer Rotationsfrequenz von 40 kHz bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 250 bis 340 K vermessen und anschließend die  $T_1$ -Zeit von  ${}^6\text{Li}$  berechnet (s. Tabelle 23 und Abbildung A 7).

**Tabelle 23:  $T_1$ -Zeiten bei einem Potential von 40 mV und unterschiedlichen Temperaturen.**

Nr.	Temperatur / K	$T_1$ -Zeit / s	$\Delta T$ / s
1	250	4,95	0,28
2	260	3,17	0,06
3	270	2,98	0,09
4	280	3,33	0,13
5	290	2,50	0,06
6	300	2,62	0,06
7	300	2,89	0,07
8	310	2,46	0,04
9	320	2,30	0,06
10	330	2,52	0,06
11	340	2,30	0,07

Dabei ist zu erkennen, dass die  $T_1$ -Zeit mit steigender Temperatur abnimmt, aber auch mit zunehmender Messdauer (Nr. 6+7) wiederum ansteigt. Dies ist vermutlich auf den Rotor zurückzuführen. Da dieser nicht luftdicht verschlossen ist, reagieren die luftempfindlichen Bestandteile wie das Lithium mit dem Luftsauerstoff.

Bei der Erstellung des Arrhenius-Plots mit Hilfe der  $T_1$ -Zeiten ergibt sich folgender Graph:

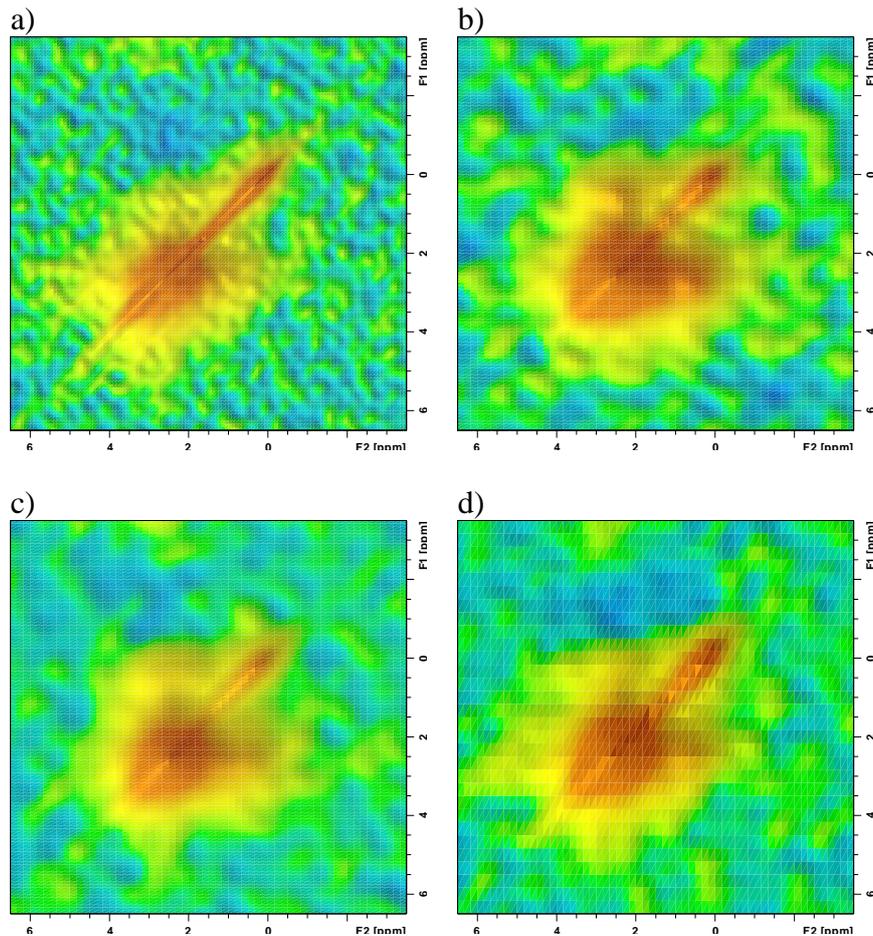


**Abbildung 61: Arrhenius-Plot.**

Bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie erhält man einen Wert von  $0,05 \pm 0,01$  eV. Diese Darstellung weist jedoch aufgrund der geringen Zahl an Messpunkten, keine diffusionsinduzierte Flanke d. h. einen Anstieg der  $1/T$ -Werte bei höheren Temperaturen auf. Dadurch wird der Untergrund wiedergegeben, so dass dieser Wert nur eine Näherung darstellt.

### *2 D NMR-Messungen*

Für die Probe mit einem Potential von 550 mV wurden im Anschluss 2 D NMR-Messungen durchgeführt. Die Messzeiten betragen 25, 500 und 100 ms (s. Abbildung 62). Dabei zeigte sich, dass bei einer Messzeit von 25 ms keine Austauschprozesse stattfinden, da keine Kopplungen im 2D-Spektrum zu erkennen sind. Bei den nachfolgenden Messungen bei Zeiten von 100 und 500 ms treten erste Kopplungen auf, so dass  $\text{SnO}_2$  aufgrund dieser Austauschzeiten zu den langsamen Ionenleitern gehört.



**Abbildung 62: 2D-Spektren für 550 mV (25 ms a), 500 ms b), 500 ms c), 100 ms d)).**

Anschließend wurden 2D-Spektren der Probe mit einem Potential von 1350 mV mit Messzeiten von 10 und 100 ms sowie 1 und 10 s aufgenommen (s. Abbildung 63). Dabei zeigte, dass mit ansteigender Messzeit immer mehr Kopplungen auftraten. Bei 10 ms traten wie schon in der vorherigen Messung bei 25 ms keine Kopplungen auf, so dass keine Austauschprozesse stattfinden. Bei 100 ms ist eine deutliche Entwicklung der Kopplungen zu erkennen wie schon bei einem Potential von 550 mV zu erkennen und bei Messzeiten von 1 und 10 s sind die Kopplungen sehr stark ausgeprägt. Hiermit wird die Annahme bestätigt, dass es sich bei  $\text{SnO}_2$  um einen langsamen Ionenleiter handelt.

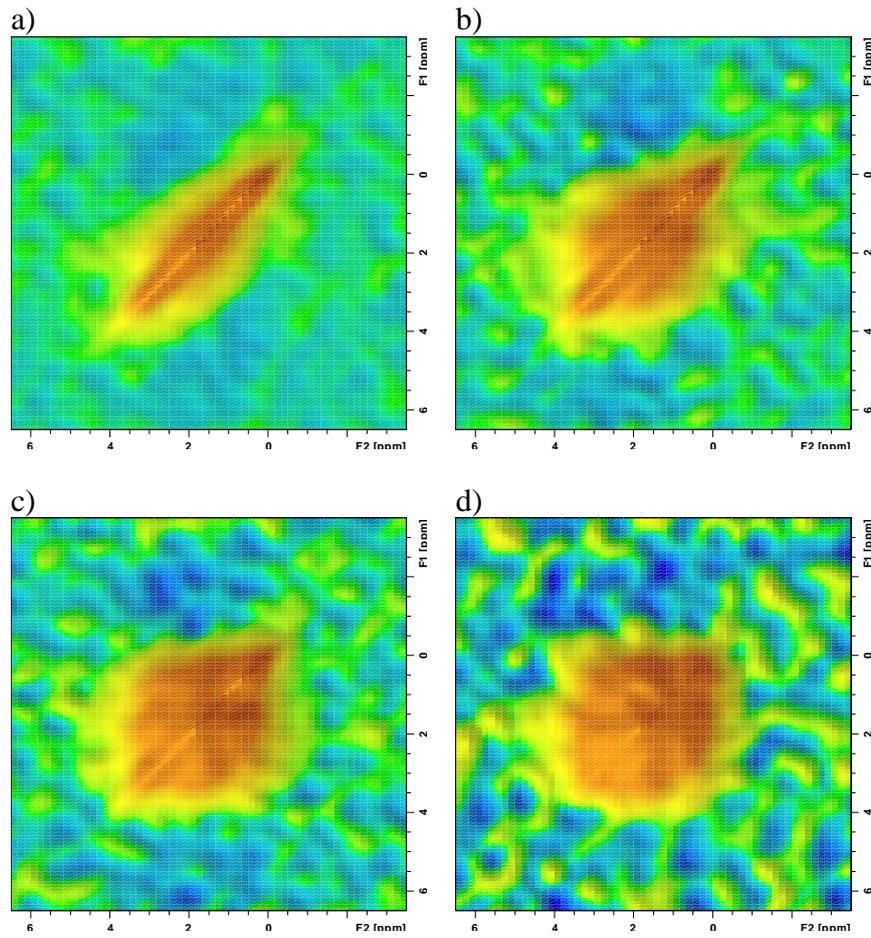


Abbildung 63: 2D-Spektren für 1350 mV (10 ms a), 100 ms b), 1 s c), 10 s d)).

### 4.3.6 Pulver-Röntgendiffraktometrie nach den elektrochemischen und NMR-Messungen

Nach den durchgeführten NMR-Messungen wurden die einzelnen Proben im Pulver-Röntgendiffraktometer auf ihre Zusammensetzung untersucht. Das Diffraktogramm der Probe mit einem voreingestellten Potential von 40 mV zeigt im Vergleich zum ursprünglichen Diffraktogramm (s. Abbildung 30) keine Reflexe, die auf das Vorhandensein von  $\text{SnO}_2$  schließen lassen. Stattdessen sind Reflexe erkennbar, die auf die Bildung von metallischem Zinn hindeuten, das während der Verwendung als Elektrode entstanden ist (s. Gleichung (7) und (7)). Das metallische Zinn liegt in seiner metallischen Form vor, so dass im XRD die Reflexe der metallischen Zinnphase zu sehen sind. Außerdem sind Reflexe zweier Nebenphasen zu erkennen, die auf die Bildung von  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  zurückzuführen sind, die ebenfalls während der Reaktion des  $\text{SnO}_2$  mit dem Elektrolyten (1M  $\text{LiPF}_6$  in EC:DMC) entstanden sind.

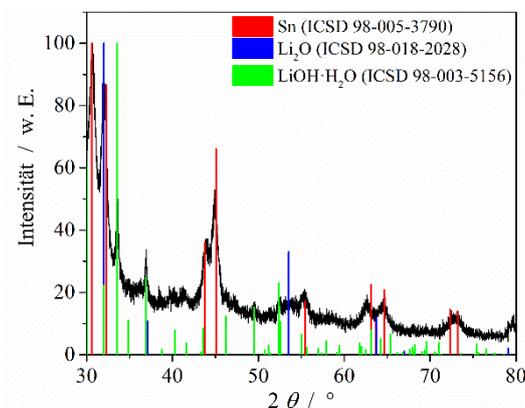


Abbildung 64: XRD nach Gebrauch als Elektrode 40 mV.

Bei der Untersuchung der beiden Proben mit den voreingestellten Potentialen von 550 und 1350 mV sind die Reflexe der Nebenphase von  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  nicht mehr vorhanden. Die Reflexe der beiden Reaktionsprodukte des metallischen Zinns und des  $\text{Li}_2\text{O}$  treten jedoch weiterhin auf und sind in beiden Proben annähernd gleich stark ausgeprägt.

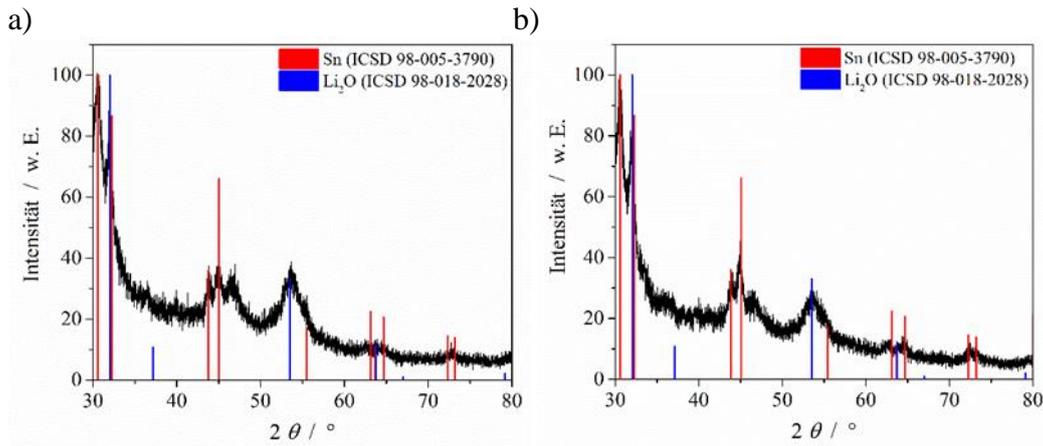


Abbildung 65: XRD nach Gebrauch als Elektrode bei 550 mV a) und 1350 mV b).

Durch diese Untersuchungen zeigt sich, dass das Anodenmaterial ( $\text{SnO}_2$ ) und der Elektrolyt (1  $\text{MLiPF}_6$  in EC:DMC) in einer irreversiblen Reaktion zu metallischem Zinn und vor allem  $\text{Li}_2\text{O}$  reagieren.

Bei allen drei Potentialen wird in einer irreversiblen Reaktion metallisches Zinn gebildet, das während der elektrochemischen Untersuchung mit dem Lithium aus dem Elektrolyten zu  $\text{Li}_x\text{Sn}$  reagiert. Allerdings ist im Diffraktogramm die Bildung des ursprünglichen Anodenmaterials  $\text{SnO}_2$  durch die Reaktion des metallischen Zinns mit Sauerstoff nicht zu erkennen. Entweder ist die Untersuchung mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie nicht sensibel genug, um das restliche  $\text{SnO}_2$  zu detektieren oder die Reaktion von  $\text{SnO}_2$  zu metallischem Zinn ist vollständig abgeschlossen. Einen Hinweis auf die vollständige Bildung metallischen Zinns und der daraus resultierende Kapazitätsabfall durch Bildung von Zinnclustern, wodurch Struktur und Stabilität der Elektrode verringert werden, wurde auch schon in Kapitel 4.3.4 beobachtet.

### 4.3.7 XPS-Untersuchungen nach elektrochemischen und NMR-Messungen

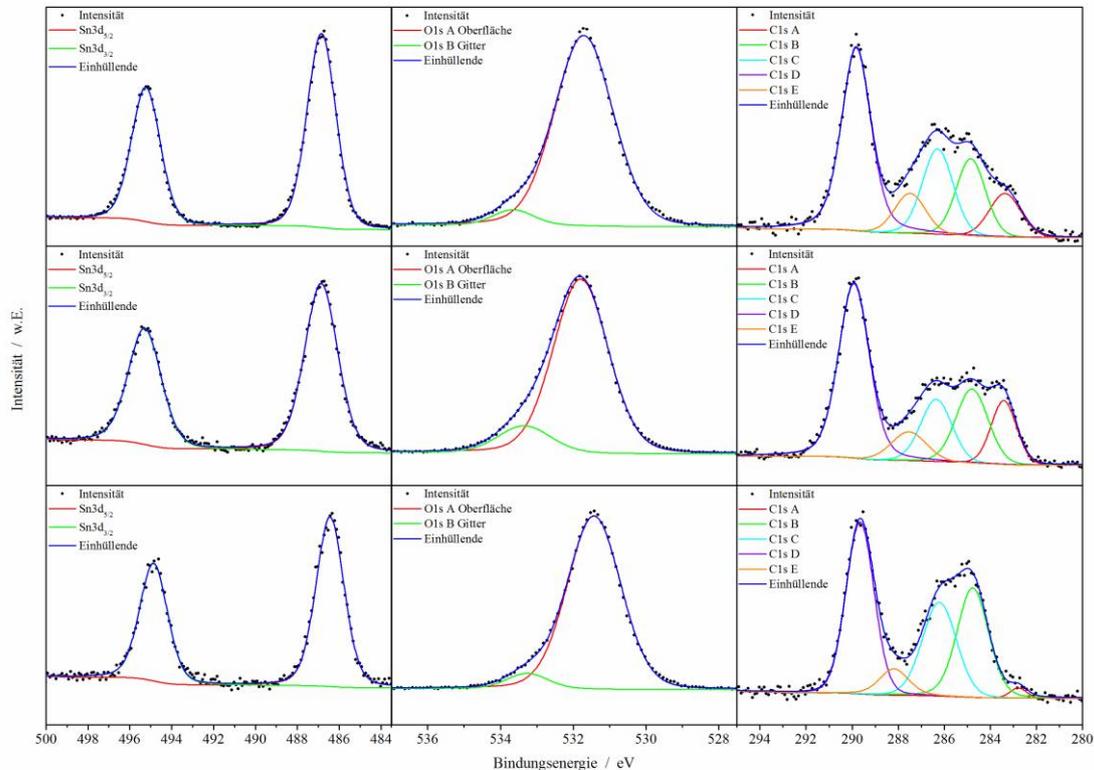
Das Elektrodenmaterial bestehend aus SnO<sub>2</sub>, Leitfähigkeitsadditiv (CB) und Binder (CMC) wurden nach Verwendung in der Swagelok-Zelle mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie charakterisiert. Dabei zeigte sich, dass Bindungsenergien gemessen werden, die für das Vorhandensein von SnO<sub>2</sub> sprechen.

**Tabelle 24: Bindungsenergien der Sn 3d<sub>5/2</sub>, Sn 3d<sub>3/2</sub>, O 1s, C 1s-Signale der Elektrodenmaterialien nach Verwendung in der Swagelok-Zelle.**

Element / Übergang	Bindungsenergie / eV	Bindungsenergie / eV	Bindungsenergie / eV
	SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O + CTAB	SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O + SDS	SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O + PVP
Sn 3d <sub>5/2</sub>	486,8	486,8	486,4
Sn 3d <sub>3/2</sub>	495,2	495,3	494,8
O 1s	531,6	531,8	531,4
C 1s A	283,4	283,4	282,8
C 1s B	284,9	284,8	284,8
C 1s C	286,3	286,3	286,2
C 1s D	289,8	289,8	289,6
C 1s E	287,5	287,5	288,2

Die gemessenen C 1s-Signale entstehen durch die Verwendung des Leitfähigkeitsadditivs, das ausschließlich aus Kohlenstoff besteht und durch den auf Cellulose basierendem Binder sowie aus den Reaktionsprodukten der beiden Additive und des Elektrolyts. Das Signal bei 283,4 eV bzw. 282,8 eV steht für die Bildung von Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub> (Lithiumcarbid)<sup>[175]</sup> und das Signal bei 289,8 eV bzw. 289,6 eV für die Bildung von Lithiumcarbonat (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).<sup>[73,176]</sup> Die Signale bei 284,8 und bei 284,9 eV können den C–C-Bindungen zugeordnet werden, die sowohl in CB und CMC vorkommen. Die Bindungsenergien von 286,2 und 286,3 eV stehen für die C–OH-Bindungen und die Bindungsenergien 287,5 und 288,1 eV für die O–C=O-Bindungen, die beide in der Struktur des CMC zu finden sind.<sup>[177-180]</sup> Bindungsenergien, die ausschließlich auf Sauerstoffatome in der Struktur des

CMC zurückzuführen sind, werden vom Signal des Sauerstoffs im  $\text{SnO}_2$  überlagert und sind somit nicht einzeln differenzierbar.



**Abbildung 66: XPS-Analyse der verwendeten Elektrodenmaterialien nach Verwendung in der Swagelok-Zelle -  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und CTAB (oben), aus  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und SDS (mittig) und aus  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und PVP (unten).**

Im Vergleich zu den Messdaten aus den röntgendiffraktometrischen Messungen (s. 4.3.6) kann das Vorhandensein von metallischem Zinn nicht bestätigt werden. Eine mögliche Ursache könnte die unterschiedliche Eindringtiefe der beiden Methoden sein. Während die Eindringtiefe für die XPS-Analysen bei wenigen Nanometern liegt, können die Röntgenstrahlen aus der XRD-Analyse materialabhängig bis zu 1  $\mu\text{m}$  tief in die Probe eindringen. Die Signalintensität der Sn-Signale sowie der O-Signale des  $\text{SnO}_2$  nimmt im Vergleich zu den reinen Proben  $\text{SnO}_2$  jedoch auf einen Bruchteil des Ursprungswertes ab (s. Tabelle 25). Allerdings kann durch die Abnahme der Signalintensität keine qualitative Aussage zu  $\text{SnO}_2$  getroffen werden.

**Tabelle 25: Vergleich der Signalintensitäten des Sn3d<sub>5/2</sub>- und Sn3d<sub>3/2</sub>-Signals zwischen SnO<sub>2</sub> und SnO<sub>2</sub> nach Verwendung als Elektrodenmaterial.**

Element / Übergang	Signalintensität / counts		Signalintensität / counts		Signalintensität / counts	
	SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O + CTAB		SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O + SDS		SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O + PVP	
	SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub> in der Elektrode	SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub> in der Elektrode	SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub> in der Elektrode
<b>Sn 3d<sub>5/2</sub></b>	71926	12411	47400	5892	33412	2604
<b>Sn 3d<sub>3/2</sub></b>	52743	9279	33864	4586	22949	2016

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

### 5.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde mesoporöses  $\text{SnO}_2$  synthetisiert und als Anodenmaterial in Swagelok- und Pouch-Zellen verwendet (s. 3.2 und 3.3). Dabei wurden eine *soft templating*-Methode angewandt, bei der CTAB, SDS und PVP als Tensid und  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SnSO}_4$  als Präkursor verwendet wurden. Die Lösungen wurden in einem bestimmten Verhältnis, das vorher durch Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) festgelegt wurde (s. 4.1), miteinander gemischt und bei  $90\text{ }^\circ\text{C}$  für 15 min in einem Mikrowellenofen erhitzt (s. 4.2). Durch die anschließende Bestimmung der Oberflächen mit Hilfe von  $\text{N}_2$ -Sorption wurden Oberflächen von 0 bis  $218\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  erhalten. Die Reaktion des Präkursors  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  mit den beiden Tensiden CTAB und SDS lieferte hierbei die größten Oberflächen mit einer gleichmäßig mesoporösen Struktur. Bei der Verwendung von  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  als Präkursor und PVP als Tensid wurden ebenfalls die größten spez. Oberflächen gebildet, jedoch in einer zweidimensionalen nicht mesoporösen Struktur. Beide Strukturen sind auch bis zu Temperaturen von  $500\text{ }^\circ\text{C}$  stabil.

Diese mesoporösen bzw. nicht mesoporösen Strukturen konnten mit Hilfe von  $\text{N}_2$ -Sorption und TEM gemessen bzw. dargestellt werden (s. 4.3.2). Die Überprüfung der Phasenreinheit wurde mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie durchgeführt und zeigte eine hohe Übereinstimmung mit einer  $\text{SnO}_2$ -Referenzprobe aus der ICSD-Datenbank (s. 4.3.1). Weiterführende XPS-Messungen zeigten, dass bei der Reaktion von  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und CTAB reines  $\text{SnO}_2$  gebildet wurde. Dies wurde ebenfalls durch das Valenzbandspektrum bestätigt. Bei der Reaktion von  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und SDS weist das atomare Verhältnis neben der Bildung von  $\text{SnO}_2$  auch auf die Bildung von SnO hin. Dieses Ergebnis spiegelt sich jedoch nicht im Valenzbandspektrum wider. Die gemessenen Bindungsenergien sowie das Valenzbandspektrum des  $\text{SnO}_2$ , das durch die Reaktion von  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und PVP synthetisiert wurde, weisen beide auf die Bildung von  $\text{SnO}_2$  und SnO hin (s. 4.3.3 und 6.5).

In den nachfolgenden elektrochemischen Messungen zeigt sich, dass sich Proben mit höheren spezifischen Oberflächen besser als Elektrodenmaterial eignen als Proben mit niedrigeren Oberflächen. Dabei stellte sich heraus, dass sich das reine  $\text{SnO}_2$

( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{CTAB}$ ) trotz ähnlicher spez. Oberflächen und Porengrößen, als besseres Elektrodenmaterial erweist als ein Gemisch aus  $\text{SnO}_2$  und  $\text{SnO}$ , wie es durch die Reaktionen von  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{SDS}$  oder  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{PVP}$  entsteht. Sowohl Kapazität als auch Coulombeffizienz des reinen  $\text{SnO}_2$  ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{CTAB}$ ) fallen deutlich höher aus als bei den anderen beiden Proben (s. 4.3.4).

Für die NMR-Messungen wurde ausschließlich das  $\text{SnO}_2$ , das aus der Reaktion von  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und SDS entstanden ist, verwendet. Dieses  $\text{SnO}_2$  war in größeren Mengen vorhanden als das  $\text{SnO}_2$  aus der Reaktion von  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und CTAB und stand dadurch als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Pouch-Zellen noch zur Verfügung. Durch die NMR-Messungen konnte das Vorhandensein von  $\text{SnO}_2$  und  $\text{SnO}$  in der Probe bestätigt werden. Außerdem zeigten 2 D NMR-Messungen, dass das  $\text{SnO}_2$  aufgrund seiner Austauschzeiten zu den langsamen Ionenleitern gehört (s. 4.3.5).

Um Strukturveränderungen nach dem Gebrauch als Elektrode zu detektieren, wurde das Elektrodenmaterial ( $\text{SnO}_2 + \text{Leitfähigkeitsadditiv} + \text{Binder}$ ) der einzelnen Elektroden mittels XRD und XPS untersucht. Dabei zeigt sich im Pulver-Röntgendiffraktogramm, dass durch elektrochemische Zyklisierung metallisches Zinn und  $\text{Li}_2\text{O}$  gebildet wird. Da die Reflexe in ihrer rel. Intensität konstant bleiben, ist davon auszugehen, dass diese Reaktion grundsätzlich irreversibel verläuft und somit zum Kapazitätsabfall der Elektrode beiträgt. Durch die XPS-Untersuchungen kann jedoch gezeigt werden, dass  $\text{SnO}_2$  nach den elektrochemischen Untersuchungen noch vorhanden ist. Durch die Abnahme der Signalintensität auf einen Bruchteil des Ursprungswertes der Sn-Signale sowie der O-Signale des reinen  $\text{SnO}_2$  (s. Tabelle 25), kann allerdings keine qualitative Aussage zum  $\text{SnO}_2$ -Anteil in den zyklisierten Anoden getroffen werden. Das Vorhandensein von  $\text{SnO}_2$  wird jedoch nicht mehr durch die XRD-Untersuchungen bestätigt (s. 4.3.6 und 4.3.7). Die unterschiedlichen Analyseergebnisse lassen darauf schließen, dass hauptsächlich metallisches Zinn vorliegt. Der Nachweis von  $\text{SnO}_2$  mittels XPS-Analyse lässt darauf schließen, dass oberflächlich noch geringe Anteile von  $\text{SnO}_2$  vorhanden sind, die durch Reaktion des Sauerstoffs mit dem metallischen Zinn entstanden sind. Die XRD-Untersuchungen spiegeln dieses Verhältnis jedoch nicht wider, da das Signal für das oberflächliche  $\text{SnO}_2$  im Vergleich zum metallischen Zinn zu gering ausfällt, um es zu detektieren.

## 5.2 Ausblick

Zur weiteren Entwicklung und Charakterisierung von SnO<sub>2</sub> als Anodenmaterial sollten weitergehende Untersuchungen über den Einfluss von Temperatur und Reaktionsdauer auf die Bildung von mesoporös strukturiertem SnO<sub>2</sub> durchgeführt werden. Der Einsatz von Tensiden, mit z. B. variierenden aliphatischen Kettenlängen oder verschiedenen Kopfgruppen, ist ein weiterer Synthesansatz aus dem elektrochemisch stabiles SnO<sub>2</sub> für die Verwendung in Lithium-Ionen-Batterien hergestellt werden könnte. Ebenso könnte die Wahl des Lösungsmittels variiert werden, in dem man z. B. kurz- und langkettige Alkohole zur Synthese verwendet und die Unterschiede im Vergleich zu Wasser dokumentiert. Außerdem sollten für die Herstellung von Pouch-Zellen und die spätere Charakterisierung im Festkörper-NMR größere Reaktionsansätze durchgeführt werden, um die benötigten Mengen an SnO<sub>2</sub> zur Verfügung zu haben.

Zur besseren elektrochemischen Charakterisierung sollten in Zukunft Elektrolyten verwendet werden, die mit SnO<sub>2</sub> eine stabile SEI bilden z. B. durch Zugabe eines Additivs wie Fluor-Ethylencarbonat (FEC)<sup>[181,182]</sup>, so dass ausschließlich die Alterungsprozesse des SnO<sub>2</sub> untersucht werden können und die Zersetzung des SnO<sub>2</sub> minimiert werden kann. In diesem Zusammenhang könnten cyclovoltammetrische Messungen mit Scanraten kleiner als die langsamste in dieser Arbeit verwendete Scanrate von 0,1 mV·s<sup>-1</sup> weitergehende Erkenntnisse über die Einlagerungsprozesse im SnO<sub>2</sub> geben. Kapazitätsmessungen bei kleineren C-Raten und höheren Zyklenzahlen stellen außerdem eine Möglichkeit dar, die Langlebigkeit von SnO<sub>2</sub>-Anoden zu untersuchen.

Umfassende Festkörper-NMR-Messungen könnten außerdem zur Aufklärung der strukturellen Eigenschaften von SnO<sub>2</sub> beitragen, wie z. B. der Geschwindigkeit von Li-Ionenaustauschprozessen bei verschiedenen Temperaturen und bei verschiedenen Beladungszuständen. Außerdem könnte dadurch der Grad der Reversibilität bei der Ein- und Auslagerung des Lithiums in die Elektrodenstruktur bestimmt werden.

## 6 Anhang

### 6.1 XRD einer kommerziellen SnO<sub>2</sub>-Probe

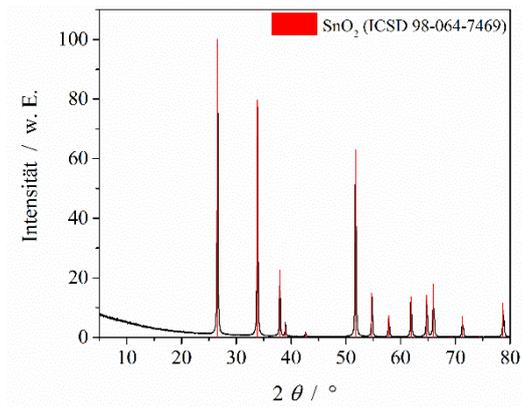


Abbildung A 1: XRD einer kommerziellen SnO<sub>2</sub>-Probe (s. Chemikalienverzeichnis).

### 6.2 TEM-Bilder einer kommerziellen SnO<sub>2</sub>-Probe

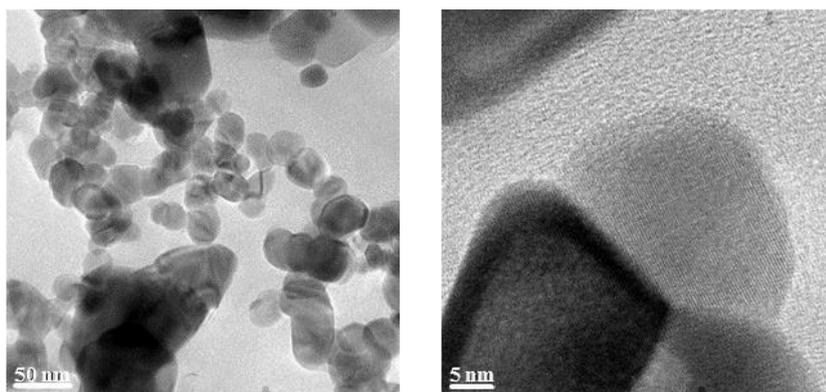


Abbildung A 2: TEM-Bilder einer kommerziellen SnO<sub>2</sub>-Probe mit der spez. Oberfläche von 6,5 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> (s. Chemikalienverzeichnis).

### 6.3 Zusatzinformationen zu Kapitel 3.2.1

Tabelle A 1: Schichtdicken der präparierten Elektroden.

Messpunkt Nr.	SnCl <sub>4</sub> + CTAB		SnCl <sub>4</sub> + SDS		SnCl <sub>4</sub> + PVP	
	Schichtdicke / $\mu\text{m}$		Schichtdicke / $\mu\text{m}$		Schichtdicke / $\mu\text{m}$	
1	14	15	14	16	21	18
2	19	15	17	14	16	18
3	14	18	19	14	17	18
4	15	15	15	13	15	16
5	14	15	14	15	14	17
6	16	14	14	13	14	17
$\emptyset$	15,3	15,3	15,5	14,2	16,2	17,3

### 6.4 Zusatzinformationen zu Kapitel 4.3.1

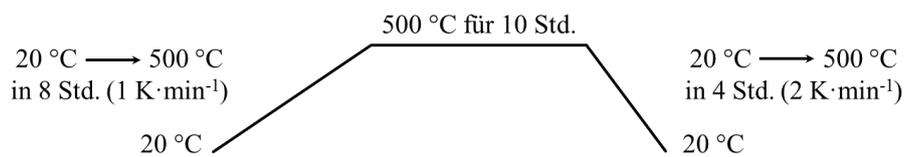


Abbildung A 3: Kalzinierprogramm.

## 6.5 Zusatzinformationen zu Kapitel 4.3.3

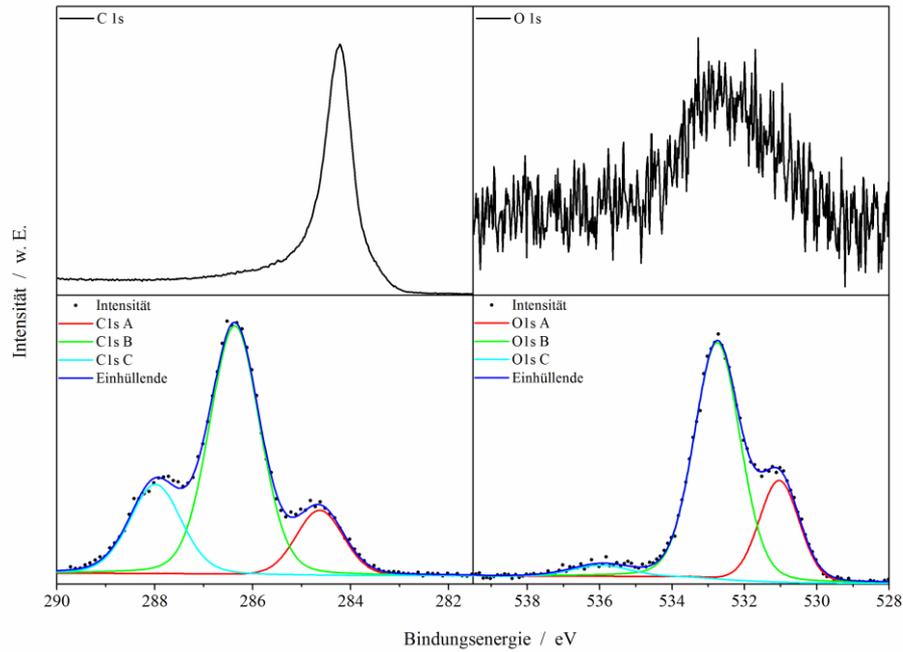


Abbildung A 4: XPS-Analyse des Leitfähigkeitsadditivs (oben) und des Binders (unten).

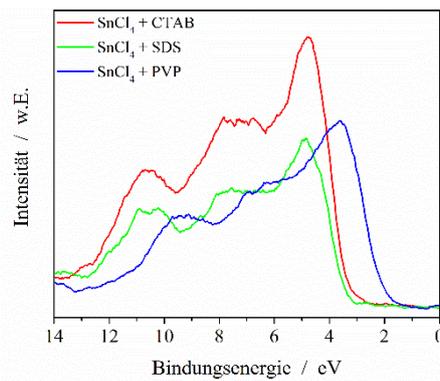


Abbildung A 5: Valenzbandspektrum der  $\text{SnO}_2$ -Proben aus den Versuchen  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{CTAB}$  (blau),  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{SDS}$  (grün) und  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{PVP}$  (blau).

## 6.6 Zusatzinformationen zu Kapitel 4.3.5

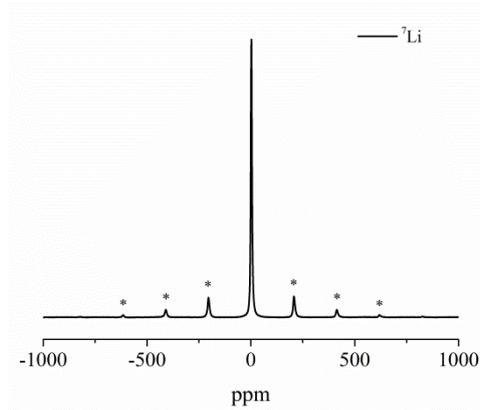


Abbildung A 6:  ${}^7\text{Li}$ -Spektrum bei einer Rotationsfrequenz von 40 kHz und einer Temperatur von 300 K, Rotationsseitenbanden mit \* gekennzeichnet.

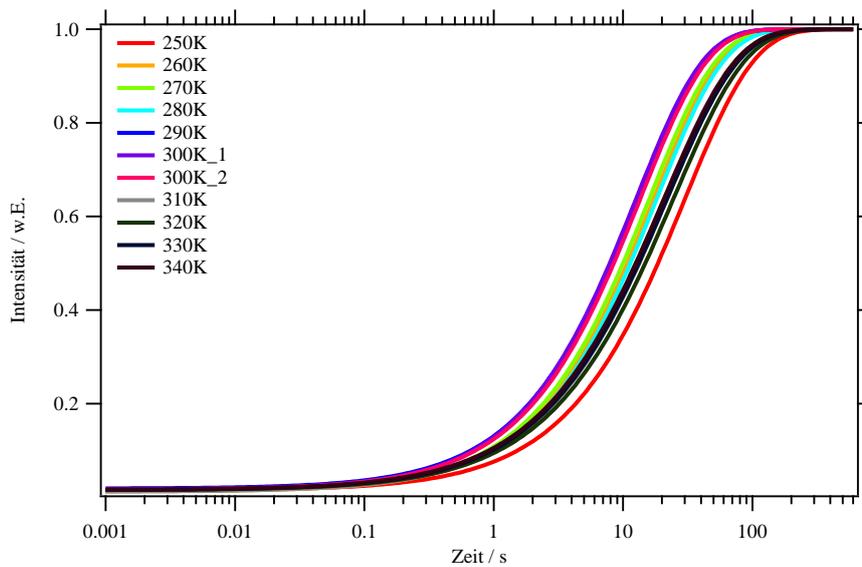


Abbildung A 7:  $T_1$ -Graphen bei einem Potential von 550 mV.

## Chemikalienverzeichnis

Name, Summenformel	CAS- Num- mer	Molekular- gewicht / g·mol <sup>-1</sup>	Rein- heit / %	Lieferant
<b>Zinn(IV)-chlorid Pentahydrat,</b> <b>SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O</b>	10026- 06-9	350,60	98+ extra pure	Acros Or- ganics
<b>Zinn(II)-chlorid Dihydrat,</b> <b>SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O</b>	10025- 69-1	225,63	101	VWR Che- micals
<b>Kaliumstannat Trihydrat,</b> <b>K<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O</b>	12125- 03-0	298,95	99,9 trace metals basis	Sigma Ald- rich
<b>Zinn(II)-sulfat, SnSO<sub>4</sub></b>	7488-55- 3	214,77	95,5 min	Alfa Aesar
<b>Zinn(IV)-oxid, SnO<sub>2</sub></b> <b>(&lt; 10 µm powder)</b>	18282- 10-5	150,69	99,9 metals basis	Alfa Aesar
<b>Cetyltrimethylammoniumbro- mid, C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>BrN</b>	57-09-0	364,45	≥98	Sigma Ald- rich
<b>Natriumdodecylsulfat,</b> <b>C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NaO<sub>4</sub>S</b>	151-21-3	288,37	≥99	Carl Roth
<b>Polyvinylpyrrolidon (PVP10),</b> <b>C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO</b>	9003-39- 8	111,14	keine Angabe	Sigma Ald- rich
<b>Carboxymethylcellulose, Natri- umsalz (CMC)</b>	9004-32- 4	262,19	keine Angabe	MTI Cor- poration
<b>Carbon Black (CB)</b>	1333-86- 4	12,01	99	abcr
<b>Lithium-Folie</b>	7439-93- 2	6,94	99,9 (metals basis)	Alfa Aesar

---

<b>Lithiumhexafluorid</b>	21324- 40-3	151,91	keine Angabe	Solvionic
---------------------------	----------------	--------	-----------------	-----------

---

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Batterie <sup>[6]</sup> .....	3
Abbildung 2: Lithiumdiffusion entlang der <i>ab</i> -Ebene [110]-Richtung und parallel zur <i>c</i> -Achse [001]-Richtung (Kugeln: blau = Zinn, rot = Sauerstoff, pink = Lithium) <sup>[60]</sup> .....	14
Abbildung 3: Phasendiagramm von Li, Sn und O <sub>2</sub> <sup>[66]</sup> .....	15
Abbildung 4: Schematischer Aufbau der SEI auf Graphitelektroden <sup>[72]</sup> .....	18
Abbildung 5: Elektromagnetisches Spektrum <sup>[78]</sup> .....	21
Abbildung 6: Wärmeerzeugung der Mikrowellenstrahlung durch: Anregung von Dipolen (oben), Ionenleitung (unten) <sup>[81]</sup> .....	22
Abbildung 7: Änderung der Lösungseigenschaften mit der Tensidkonzentration, in Rot sind die verwendeten Methoden hervorgehoben <sup>[92]</sup> .....	26
Abbildung 8: Arbeitselektrode. ....	29
Abbildung 9: Schematischer Aufbau einer 3-Elektroden-Swagelok-Zelle nach [93]. ....	30
Abbildung 10: Pouch-Zelle, Kantenlänge 6 cm mal 6 cm. ....	32
Abbildung 11: Potentiale für Festkörper-NMR-Messungen. ....	33
Abbildung 12: Potentialverlauf eines Cyclovoltammogramms zwischen den Potentialgrenzen $E_1$ und $E_2$ und dem Startpotential $E_0$ nach [96]. ....	35
Abbildung 13: (a) Konzentrationsprofil für die Reduktion in der Cyclovoltammetrie (b) Ausbildung des Peakpotentials bei einer reversiblen Reaktion <sup>[6]</sup> . ....	36
Abbildung 14: Cyclovoltammogramme für einen reversible a), irreversible b) und eine quasireversible Reaktion c) <sup>[6]</sup> .....	37
Abbildung 15: Galvanostatische Messungen (a) Potentialkurve (b) angelegter Strom...38	
Abbildung 16: (a) Einteilung der Adsorptionsisothermen (b) Einteilung der Hysteresereformen <sup>[101]</sup> . ....	42
Abbildung 17: Beugung („Reflexion“) eines Röntgenstrahlbündels an einer Netzebenenschar <sup>[110]</sup> . ....	46
Abbildung 18: Wechselwirkungen des Primärelektronenstrahls mit dem Probenmaterial <sup>[116]</sup> . ....	49
Abbildung 19: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops <sup>[116]</sup> ..	50
Abbildung 20: Schematische Darstellung des XPS-Prozesses <sup>[121]</sup> .....	51

Abbildung 21: Schematische Darstellung der Probenanordnung im MAS-Experiment <sup>[129]</sup> .....	53
Abbildung 22: Schematische Darstellung der Saturation-Recovery-Methode <sup>[133]</sup> .....	54
Abbildung 23: Schematische Darstellung eines 2D EXSY-Experiments <sup>[135]</sup> .....	55
Abbildung 24: Pulssequenz für ein 2D EXSY-Experiment, schwarze Rechtecke stehen für die 90°-Pulse nach [135]. .....	56
Abbildung 25: Schematische Darstellung eines 2D EXSY-Spektrums für ein Material mit drei Austauschpositionen, A, B und C. Signale in der Diagonalen wurden zum Zeitpunkt $t_1$ aufgenommen (blauer, gelber und roter Punkt). Durch Austauschprozesse zwischen A-C und B-C hervorgerufene Kopplungen sind als grüne und lila Punkte dargestellt.....	57
Abbildung 26: Graphische Darstellung der Leitfähigkeitsmessung von 0,01 M $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und CTAB. ....	60
Abbildung 27: Graphische Darstellung der Leitfähigkeitsmessung von 0,01 M $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und SDS. ....	61
Abbildung 28: Graphische Darstellung der Oberflächenspannungsmessung von 0,01 M $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und PVP. ....	62
Abbildung 29: Thermogramm des Reaktionsproduktes aus $\text{SnCl}_4$ und CTAB und XRD der kalzinierten Probe. ....	69
Abbildung 30: Thermogramm des Reaktionsproduktes aus $\text{SnCl}_4$ und SDS und XRD der kalzinierten Probe. ....	70
Abbildung 31: Thermogramm des Reaktionsproduktes aus $\text{SnCl}_4$ und PVP und XRD der kalzinierten Probe. ....	71
Abbildung 32: $\text{N}_2$ -Sorptionsisothermen (links) und BJH-Porenverteilungen (rechts) für $\text{SnO}_2$ aus der Reaktion von $\text{SnCl}_4$ und CTAB. ....	74
Abbildung 33: $\text{N}_2$ -Sorptionsisothermen für $\text{SnO}_2$ aus der Reaktion von $\text{SnCl}_2$ und CTAB.....	75
Abbildung 34: $\text{N}_2$ -Sorptionsisothermen für $\text{SnO}_2$ aus der Reaktion von $\text{K}_2\text{SnO}_3$ und CTAB.....	76
Abbildung 35: $\text{N}_2$ -Sorptionsisothermen für $\text{SnO}_2$ aus der Reaktion von $\text{SnSO}_4$ und CTAB.....	77
Abbildung 36: TEM-Bild von mesoporösem $\text{SnO}_2$ <sup>[47]</sup> .....	77
Abbildung 37: Kleinwinkel-Pulverröntgendiffraktometrie von Probe Nr. 5 (s. Tabelle 15, oben) und TEM-Bilder (unten). ....	78

Abbildung 38: N <sub>2</sub> -Sorptionsisothermen (links) und BJH-Porenverteilungen (rechts) für SnO <sub>2</sub> aus der Reaktion von SnCl <sub>4</sub> und SDS.....	81
Abbildung 39: N <sub>2</sub> -Sorptionsisothermen für SnO <sub>2</sub> aus der Reaktion von SnCl <sub>2</sub> und SDS. .....	82
Abbildung 40: N <sub>2</sub> -Sorptionsisothermen für SnO <sub>2</sub> aus der Reaktion von K <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub> und SDS. ....	83
Abbildung 41: N <sub>2</sub> -Sorptionsisothermen für SnO <sub>2</sub> aus der Reaktion von SnSO <sub>4</sub> und SDS. .....	84
Abbildung 42: Kleinwinkel-Pulverröntgendiffraktometrie von Probe Nr. 1 (s. Tabelle 16, oben) und TEM-Bilder (unten). ....	84
Abbildung 43: N <sub>2</sub> -Sorptionsisothermen und BJH-Porenverteilungen für SnO <sub>2</sub> aus der Reaktion von SnCl <sub>4</sub> und PVP. ....	87
Abbildung 44: N <sub>2</sub> -Sorptionsisothermen für SnO <sub>2</sub> aus der Reaktion von SnCl <sub>2</sub> und PVP. .....	88
Abbildung 45: N <sub>2</sub> -Sorptionsisothermen für SnO <sub>2</sub> aus der Reaktion von K <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub> und SDS. ....	89
Abbildung 46: N <sub>2</sub> -Sorptionsisothermen für SnO <sub>2</sub> aus der Reaktion von SnSO <sub>4</sub> und SDS. .....	89
Abbildung 47: Niedrigwinkel Pulverröntgendiffraktometrie von Probe Nr. 3 (s. Tabelle 17) und TEM-Bilder. ....	90
Abbildung 48: XPS-Analyse der SnO <sub>2</sub> -Proben, SnO <sub>2</sub> aus SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O und CTAB (oben), aus SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O und SDS (mittig) und aus SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O und PVP (unten). ....	93
Abbildung 49: Cyclovoltammogramme bei variierenden Scanraten a) und die auftretende Peakseparation b). ....	94
Abbildung 50: Cyclovoltammogramm bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,7 mV·s <sup>-1</sup> . ....	95
Abbildung 51: Kapazitätsmessungen (oben) und TEM-Bilder der Elektrode (unten). ...	96
Abbildung 52: Cyclovoltammogramme bei variierenden Scanraten a) und die auftretende Peakseparation b). ....	98
Abbildung 53: Cyclovoltammogramm bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,7 mV·s <sup>-1</sup> . ....	99
Abbildung 54: Kapazitätsmessungen (oben) und TEM-Bilder der Elektrode (unten)..	100

Abbildung 55: Cyclovoltammogramme bei variierenden Scanraten (links) und die auftretende Peakseparation (rechts). .....	101
Abbildung 56: Cyclovoltammogramm bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,7 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . .....	102
Abbildung 57: Kapazitätsmessungen a) und TEM-Bilder der Elektrode b). .....	102
Abbildung 58: Vergleich der drei verwendeten Elektrodenmaterialien (Spannungsprofil der Lithiumextraktion im 50. Zyklus bei 1C). .....	104
Abbildung 59: $^{119}\text{Sn}$ -NMR der nicht lithiierten Probe. ....	106
Abbildung 60: Spannungsprofil einer Elektrode a) und $^6\text{Li}$ -Spektren bei 40, 550 und 1350 mV b). .....	107
Abbildung 61: Arrhenius-Plot. ....	109
Abbildung 62: 2D-Spektren für 550 mV (25 ms a), 500 ms b), 500 ms c), 100 ms d)). .....	110
Abbildung 63: 2D-Spektren für 1350 mV (10 ms a), 100 ms b), 1 s c), 10 s d)). .....	111
Abbildung 64: XRD nach Gebrauch als Elektrode 40 mV. ....	112
Abbildung 65: XRD nach Gebrauch als Elektrode bei 550 mV a) und 1350 mV b). ...	113
Abbildung 66: XPS-Analyse der verwendeten Elektrodenmaterialien nach Verwendung in der Swagelok-Zelle - $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und CTAB (oben), aus $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und SDS (mittig) und aus $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und PVP (unten). .....	115
Abbildung A 1: XRD einer kommerziellen $\text{SnO}_2$ -Probe (s. Chemikalienverzeichnis). .....	120
Abbildung A 2: TEM-Bilder einer kommerziellen $\text{SnO}_2$ -Probe mit der spez. Oberfläche von $6,5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (s. Chemikalienverzeichnis). .....	120
Abbildung A 3: Kalzinierprogramm. ....	121
Abbildung A 4: XPS-Analyse des Leitfähigkeitsadditivs (oben) und des Binders (unten). .....	122
Abbildung A 5: Valenzbandspektrum der $\text{SnO}_2$ -Proben aus den Versuchen $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + CTAB (blau), $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + SDS (grün) und $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + PVP (blau). .....	122
Abbildung A 6: $^7\text{Li}$ -Spektrum bei einer Rotationsfrequenz von 40 kHz und einer Temperatur von 300 K, Rotationsseitenbanden mit * gekennzeichnet. ..	123
Abbildung A 7: $\text{T}_1$ -Graphen bei einem Potential von 550 mV. ....	123

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Wiederaufladbare Batterien im Vergleich <sup>[7]</sup> .....	4
Tabelle 2: Auswahl an Anodenmaterialien <sup>[15]</sup> .....	7
Tabelle 3: Arbeitsspannung und Energiedichte ausgewählter Kathodenmaterialien <sup>[5]</sup> ...	10
Tabelle 4: Physikalisch chemische Eigenschaften ausgewählter Lösungsmittel <sup>[6,67-69]</sup> ..	16
Tabelle 5: Verlusttangens ( $\tan\delta$ ) verschiedener Lösungsmittel (2,45 GHz, 20 °C) <sup>[82]</sup> ....	23
Tabelle 6: Verwendete Materialien zum Bau einer Swagelok-Zelle.....	28
Tabelle 7: Masse und Volumen der Pastenbestandteile. ....	29
Tabelle 8: Materialien für den Bau einer Pouch-Zelle. ....	32
Tabelle 9: Bestimmung der Leitfähigkeit von 0,01 M $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und CTAB.....	59
Tabelle 10: Bestimmung der Leitfähigkeit von 0,01 M $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und SDS.....	60
Tabelle 11: Bestimmung der Oberflächenspannung von 0,01 M $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und PVP. .....	62
Tabelle 12: Durchgeführte Mikrowellenversuche: Präkursor + CTAB. ....	66
Tabelle 13: Durchgeführte Mikrowellenversuche: Präkursor + SDS.....	67
Tabelle 14: Durchgeführte Mikrowellenversuche: Präkursor + PVP.....	68
Tabelle 15: Spezifische Oberflächen und Porendurchmesser bei der Verwendung von CTAB als Tensid (Kalzinierungstemperatur: 500 °C).....	72
Tabelle 16: Spezifische Oberflächen und Porendurchmesser bei der Verwendung von SDS als Tensid (Kalzinierungstemperatur: 500 °C).....	79
Tabelle 17: Spezifische Oberflächen und Porendurchmesser bei der Verwendung von PVP als Tensid (Kalzinierungstemperatur: 500 °C).....	85
Tabelle 18: Bindungsenergien der Sn $3d_{5/2}$ und Sn $3d_{3/2}$ , O 1s-Signale für $\text{SnO}_2$ aus den Versuchen Nr. 5 und Nr. 1 (s. Tabelle 15 und Tabelle 16).....	92
Tabelle 19: Bindungsenergien der Sn $3d_{5/2}$ und Sn $3d_{3/2}$ , O 1s-Signale für $\text{SnO}_2$ aus dem Versuch Nr. 3 (s. Tabelle 17).....	93
Tabelle 20: Entlade- ( $Q_{\text{Entladen}}$ ), Ladekapazitäten ( $Q_{\text{Laden}}$ ) und Coulombeffizienzen der Elektrode mit $\text{SnO}_2$ aus Versuch Nr. 5. ....	97
Tabelle 21: Entlade- ( $Q_{\text{Entladen}}$ ), Ladekapazitäten ( $Q_{\text{Laden}}$ ) und Coulombeffizienzen der Elektrode mit $\text{SnO}_2$ aus Versuch Nr. 1. ....	100

---

Tabelle 22: Entlade- ( $Q_{\text{Entladen}}$ ), Ladekapazitäten ( $Q_{\text{Laden}}$ ) und Coulombeffizienzen der Elektrode mit $\text{SnO}_2$ aus Versuch Nr. 3. ....	103
Tabelle 23: $T_1$ -Zeiten bei einem Potential von 40 mV und unterschiedlichen Temperaturen. ....	108
Tabelle 24: Bindungsenergien der Sn $3d_{5/2}$ , Sn $3d_{3/2}$ , O 1s, C 1s-Signale der Elektrodenmaterialien nach Verwendung in der Swagelok-Zelle. ....	114
Tabelle 25: Vergleich der Signalintensitäten des Sn $3d_{5/2}$ - und Sn $3d_{3/2}$ -Signals zwischen $\text{SnO}_2$ und $\text{SnO}_2$ nach Verwendung als Elektrodenmaterial. ....	116
Tabelle A 1: Schichtdicken der präparierten Elektroden.....	121

## Literaturverzeichnis

- [1] Deng, D. Li-ion batteries: basics, progress, and challenges. *Energy Sci Eng* **2015**, 3 (5), 385. doi: 10.1002/ese3.95.
- [2] Mitteilung (EG) Nr. 2/2007 der Kommission vom 10. Januar 2007 zur Begrenzung des globalen Klimawandels auf 2 Grad Celsius. Der Weg in die Zukunft bis 2020 und darüber hinaus.
- [3] Verordnung (EG) Nr. 856/2007 der Kommission vom 19. Dezember 2007 zur Festsetzung von Emissionsnormen für neue Personenkraftwagen im Rahmen des Gesamtkonzepts der Gemeinschaft zur Verringerung der CO<sub>2</sub>-Emissionen von Personenkraftwagen und leichten Nutzfahrzeugen.
- [4] Thielmann, A.; Sauer, A.; Wietschel, M. *Gesamt-Roadmap Lithium-Ionen-Batterien 2030*, Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung, **2015**.
- [5] Korthauer, R. *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, 1. Aufl., Springer Berlin, Heidelberg, **2013**. ISBN: 9783642306532.
- [6] Reddy, T. B.; Linden, D. *Linden's handbook of batteries*, 4. Aufl., McGraw-Hill, New York, NY [u.a.], **2011**. ISBN: 9780071624213.
- [7] Besenhard, J. O.; Winter, M. Advances in battery technology: Rechargeable magnesium batteries and novel negative-electrode materials for lithium ion batteries. *Chemphyschem* **2002**, 3 (2), 155. doi: 10.1002/1439-7641(20020215)3:2<155::Aid-Cphc155>3.0.Co;2-S.
- [8] Faraday, M. Experimental Researches in Electricity. Seventh Series. *Philos Trans R Soc London* **1834**, 124 (0), 77. doi: 10.1098/rstl.1834.0008.
- [9] Gladyshevskii, E. I.; Oleksiv, G. I.; Kripyakevich, P. I. New examples of the structural type Li<sub>22</sub>Pb<sub>5</sub>. *Kristallografiya* **1964**, 9, 338.
- [10] Gladyshevskii, E. I.; Oleksiv, G. I.; Kripyakevich, P. I. New examples of the structural type Li<sub>22</sub>Pb<sub>5</sub>. *Sov Phys Cryst* **1964**, 9, 269.
- [11] Goward, G. R.; Taylor, N. J.; Souza, D. C. S.; Nazar, L. F. The true crystal structure of Li<sub>17</sub>M<sub>4</sub> (M=Ge, Sn, Pb)-revised from Li<sub>22</sub>M<sub>5</sub>. *J Alloy Compd* **2001**, 329 (1-2), 82. doi: 10.1016/S0925-8388(01)01567-5.
- [12] Lupu, C.; Mao, J. G.; Rabalais, J. W.; Guloy, A. M.; Richardson, J. W. X-ray and neutron diffraction studies on "Li<sub>4.4</sub>Sn". *Inorg Chem* **2003**, 42 (12), 3765. doi: 10.1021/ic026235o.
- [13] Reichmann, T. L.; Gebert, C.; Cupid, D. M. Investigation of the Li solubility in the intermediate phase Li<sub>17</sub>Sn<sub>4</sub> relevant to understanding lithiation mechanisms in Sn-based anode materials. *J Alloy Compd* **2017**, 714, 593. doi: 10.1016/j.jallcom.2017.04.232.
- [14] Atkins, P. W.; De Paula, J. *Physical chemistry*, 9. Aufl., Freeman, New York, **2010**. ISBN: 9780199543373.
- [15] Zhang, W. J. A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. *J Power Sources* **2011**, 196 (1), 13. doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.07.020.
- [16] Mao, O.; Turner, R. L.; Courtney, I. A.; Fredericksen, B. D.; Buckett, M. I.; Krause, L. J.; Dahn, J. R. Active/inactive nanocomposites as anodes for Li-ion batteries. *Electrochem Solid St* **1999**, 2 (1), 3. doi: 10.1149/1.1390715.
- [17] Zeng, Z. Y.; Tu, J. P.; Yang, Y. Z.; Xiang, J. Y.; Huang, X. H.; Mao, F.; Ma, M. Nanostructured Si/TiC composite anode for Li-ion batteries. *Electrochim Acta* **2008**, 53 (6), 2724. doi: 10.1016/j.electacta.2007.09.006.
- [18] Yang, J.; Takeda, Y.; Imanishi, N.; Yamamoto, O. Ultrafine Sn and SnSb<sub>0.14</sub> powders for lithium storage matrices in lithium-ion batteries. *J Electrochem Soc* **1999**, 146 (11), 4009. doi: 10.1149/1.1392584.
- [19] Yoon, S.; Manthiram, A. Sb-MO<sub>x</sub>-C (M = Al, Ti, or Mo) Nanocomposite Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Chem Mater* **2009**, 21 (16), 3898. doi: 10.1021/cm901495h.

- [20] Yang, J.; Wachtler, M.; Winter, M.; Besenhard, J. O. Sub-microcrystalline Sn and Sn-SnSb powders as lithium storage materials for lithium-ion batteries. *Electrochem Solid St* **1999**, 2 (4), 161. doi: 10.1149/1.1390769.
- [21] Chen, Z. H.; Chevrier, V.; Christensen, L.; Dahn, J. R. Design of amorphous alloy electrodes for Li-ion batteries - A big challenge. *Electrochem Solid St* **2004**, 7 (10), A310. doi: 10.1149/1.1792262.
- [22] Saint, J.; Morcrette, M.; Larcher, D.; Laffont, L.; Beattie, S.; Peres, J. P.; Talaga, D.; Couzi, M.; Tarascon, J. M. Towards a fundamental understanding of the improved electrochemical performance of silicon-carbon composites. *Adv Funct Mater* **2007**, 17 (11), 1765. doi: 10.1002/adfm.200600937.
- [23] Jiang, C. H.; Zhou, Y.; Honma, I.; Kudo, T.; Zhou, H. S. Preparation and rate capability of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> hollow-sphere anode material. *J Power Sources* **2007**, 166 (2), 514. doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.01.065.
- [24] Wang, D. H.; Choi, D. W.; Yang, Z. G.; Viswanathan, V. V.; Nie, Z. M.; Wang, C. M.; Song, Y. J.; Zhang, J. G.; Liu, J. Synthesis and Li-Ion insertion properties of highly crystalline mesoporous rutile TiO<sub>2</sub>. *Chem Mater* **2008**, 20 (10), 3435. doi: 10.1021/cm8002589.
- [25] Hamaguchi, S.; Yoshitake, H. Amorphous Mesoporous Titania with High Surface Area for High-Capacity Lithium Storage. *Electrochemistry* **2009**, 77 (5), 373. doi: 10.5796/electrochemistry.77.373.
- [26] Haetge, J.; Hartmann, P.; Brezesinski, K.; Janek, J.; Brezesinski, T. Ordered Large-Pore Mesoporous Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Spinel Thin Film Electrodes with Nanocrystalline Framework for High Rate Rechargeable Lithium Batteries: Relationships among Charge Storage, Electrical Conductivity, and Nanoscale Structure. *Chem Mater* **2011**, 23 (19), 4384. doi: 10.1021/cm202185y.
- [27] Shiva, K.; Asokan, S.; Bhattacharyya, A. J. Improved lithium cyclability and storage in a multi-sized pore ("differential spacers") mesoporous SnO<sub>2</sub>. *Nanoscale* **2011**, 3 (4), 1501. doi: 10.1039/c0nr00998a.
- [28] Whittingham, M. S. Lithium batteries and cathode materials. *Chem Rev* **2004**, 104 (10), 4271. doi: 10.1021/cr020731c.
- [29] Thackeray, M. M.; David, W. I. F.; Bruce, P. G.; Goodenough, J. B. Lithium Insertion into Manganese Spinels. *Mater Res Bull* **1983**, 18 (4), 461. doi: 10.1016/0025-5408(83)90138-1.
- [30] Ohzuku, T.; Brodd, R. J. An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries. *J Power Sources* **2007**, 174 (2), 449. doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.154.
- [31] Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Masquelier, C.; Okada, S.; Goodenough, J. B. Effect of structure on the Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> redox couple in iron phosphates. *J Electrochem Soc* **1997**, 144 (5), 1609. doi: 10.1149/1.1837649.
- [32] Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *J Electrochem Soc* **1997**, 144 (4), 1188. doi: 10.1149/1.1837571.
- [33] Armand, M.; Goodenough, J. B.; Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Masquelier, C. **2003**, *Cathode materials for secondary (rechargeable) lithium batteries*, US6514640 B1. 4. Febr. 2003.
- [34] Holleman, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. stark umgearb. u. verb. Aufl., de Gruyter, Berlin [u.a.], **2007**. ISBN: 9783110206845.
- [35] Batzill, M.; Diebold, U. The surface and materials science of tin oxide. *Prog Surf Sci* **2005**, 79 (2-4), 47. doi: 10.1016/j.progsurf.2005.09.002.
- [36] Idota, Y.; Kubota, T.; Matsufuji, A.; Maekawa, Y.; Miyasaka, T. Tin-based amorphous oxide: A high-capacity lithium-ion-storage material. *Science* **1997**, 276 (5317), 1395. doi: 10.1126/science.276.5317.1395.
- [37] Demir-Cakan, R.; Hu, Y. S.; Antonietti, M.; Maier, J.; Titirici, M. M. Facile one-pot synthesis of mesoporous SnO<sub>2</sub> microspheres via nanoparticles assembly and lithium storage properties. *Chem Mater* **2008**, 20 (4), 1227. doi: 10.1021/cm7031288.

- [38] Kim, H.; Cho, J. Hard templating synthesis of mesoporous and nanowire SnO<sub>2</sub> lithium battery anode materials. *J Mater Chem* **2008**, *18* (7), 771. doi: 10.1039/b714904b.
- [39] Lou, X. W.; Wang, Y.; Yuan, C. L.; Lee, J. Y.; Archer, L. A. Template-free synthesis of SnO<sub>2</sub> hollow nanostructures with high lithium storage capacity. *Adv Mater* **2006**, *18* (17), 2325. doi: 10.1002/adma.200600733.
- [40] Lytle, J. C.; Yan, H. W.; Ergang, N. S.; Smyrl, W. H.; Stein, A. Structural and electrochemical properties of three-dimensionally ordered macroporous tin(IV) oxide films. *J Mater Chem* **2004**, *14* (10), 1616. doi: 10.1039/b401890g.
- [41] Qi, L. M.; Ma, J. M.; Cheng, H. M.; Zhao, Z. G. Synthesis and characterization of mesostructured tin oxide with crystalline walls. *Langmuir* **1998**, *14* (9), 2579. doi: 10.1021/la971077c.
- [42] Yan, H. W.; Sokolov, S.; Lytle, J. C.; Stein, A.; Zhang, F.; Smyrl, W. H. Colloidal-crystal-templated synthesis of ordered macroporous electrode materials for lithium secondary batteries. *J Electrochem Soc* **2003**, *150* (8), A1102. doi: 10.1149/1.1590324.
- [43] Fuller, M. J.; Warwick, M. E. Catalytic-Oxidation of Carbon-Monoxide on Tin(Iv) Oxide. *J Catal* **1973**, *29* (3), 441. doi: 10.1016/0021-9517(73)90251-0.
- [44] Gaggiotti, G.; Galdikas, A.; Kaciulis, S.; Mattogno, G.; Setkus, A. Surface-Chemistry of Tin Oxide-Based Gas Sensors. *J Appl Phys* **1994**, *76* (8), 4467. doi: 10.1063/1.357277.
- [45] Nasr, C.; Kamat, P. V.; Hotchandani, S. Photoelectrochemistry of composite semiconductor thin films. Photosensitization of the SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> coupled system with a ruthenium polypyridyl complex. *J Phys Chem B* **1998**, *102* (49), 10047. doi: 10.1021/jp983021c.
- [46] Park, C. O.; Akbar, S. A. Ceramics for chemical sensing. *J Mater Sci* **2003**, *38* (23), 4611. doi: 10.1023/A:1027402430153.
- [47] Wagner, T.; Kohl, C. D.; Froba, M.; Tiemann, M. Gas sensing properties of ordered mesoporous SnO<sub>2</sub>. *Sensors* **2006**, *6* (4), 318. doi: 10.3390/s6040318.
- [48] Wang, Y. D.; Ma, C. L.; Sun, X. D.; Li, H. D. Synthesis of mesoporous structured material based on tin oxide. *Micropor Mesopor Mat* **2001**, *49* (1-3), 171. doi: 10.1016/S1387-1811(01)00415-2.
- [49] Zhu, J.; Tay, B. Y.; Ma, J. Synthesis of mesoporous tin oxide on neutral surfactant templates. *Mater Lett* **2006**, *60* (8), 1003. doi: 10.1016/j.matlet.2005.10.065.
- [50] Jia, Y.; He, L. F.; Guo, Z.; Chen, X.; Meng, F. L.; Luo, T.; Li, M. Q.; Liu, J. H. Preparation of Porous Tin Oxide Nanotubes Using Carbon Nanotubes as Templates and Their Gas-Sensing Properties. *J Phys Chem C* **2009**, *113* (22), 9581. doi: 10.1021/jp9001719.
- [51] Tatsuda, N.; Nakamura, T.; Yamamoto, D.; Yamazaki, T.; Shimada, T.; Inoue, H.; Yano, K. Synthesis of Highly Monodispersed Mesoporous Tin Oxide Spheres. *Chem Mater* **2009**, *21* (21), 5252. doi: 10.1021/cm902247k.
- [52] Shin, H. C.; Dong, J.; Liu, M. L. Porous tin oxides prepared using an anodic oxidation process. *Adv Mater* **2004**, *16* (3), 237. doi: 10.1002/adma.200305660.
- [53] Srivastava, D. N.; Chappel, S.; Palchik, O.; Zaban, A.; Gadanken, A. Sonochemical synthesis of mesoporous tin oxide. *Langmuir* **2002**, *18* (10), 4160. doi: 10.1021/la015761+.
- [54] Ba, J. H.; Polleux, J.; Antonietti, M.; Niederberger, M. Non-aqueous synthesis of tin oxide nanocrystals and their assembly into ordered porous mesostructures. *Adv Mater* **2005**, *17* (20), 2509. doi: 10.1002/adma.200501018.
- [55] Li, G. J.; Kawi, S. High-surface-area SnO<sub>2</sub>: a novel semiconductor-oxide gas sensor. *Mater Lett* **1998**, *34* (1-2), 99. doi: 10.1016/S0167-577x(97)00142-0.
- [56] Liu, J. H.; Liu, X. W. Two-Dimensional Nanoarchitectures for Lithium Storage. *Adv Mater* **2012**, *24* (30), 4097. doi: 10.1002/adma.201104993.
- [57] Chen, J. S.; Ng, M. F.; Wu, H. B.; Zhang, L.; Lou, X. W. Synthesis of phase-pure SnO<sub>2</sub> nanosheets with different organized structures and their lithium storage properties. *Crystengcomm* **2012**, *14* (16), 5133. doi: 10.1039/C2ce25349f.

- [58] Reddy, M. V.; Rao, G. V. S.; Chowdari, B. V. R. Metal Oxides and Oxysalts as Anode Materials for Li Ion Batteries. *Chem Rev* **2013**, *113* (7), 5364. doi: 10.1021/Cr3001884.
- [59] Winter, M.; Besenhard, J. O.; Spahr, M. E.; Novak, P. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Adv Mater* **1998**, *10* (10), 725. doi: 10.1002/(Sici)1521-4095(199807)10:10<725::Aid-Adma725>3.0.Co;2-Z.
- [60] Sensato, F. R.; Gracia, L.; Beltran, A.; Andres, J.; Longo, E. Structural and Electronic Properties of Lithiated SnO<sub>2</sub>. A Periodic DFT Study. *J Phys Chem C* **2012**, *116* (30), 16127. doi: 10.1021/jp301677y.
- [61] Courtney, I. A.; Dahn, J. R. Electrochemical and in situ x-ray diffraction studies of the reaction of lithium with tin oxide composites. *J Electrochem Soc* **1997**, *144* (6), 2045. doi: 10.1149/1.1837740.
- [62] Brousse, T.; Retoux, R.; Herterich, U.; Schleich, D. M. Thin-film crystalline SnO<sub>2</sub>-lithium electrodes. *J Electrochem Soc* **1998**, *145* (1), 1. doi: 10.1149/1.1838201.
- [63] Deng, D.; Lee, J. Y. Hollow core-shell mesospheres of crystalline SnO<sub>2</sub> nanoparticle aggregates for high capacity Li<sup>+</sup> ion storage. *Chem Mater* **2008**, *20* (5), 1841. doi: 10.1021/Cm7030575.
- [64] Park, M. S.; Wang, G. X.; Kang, Y. M.; Wexler, D.; Dou, S. X.; Liu, H. K. Preparation and electrochemical properties of SnO<sub>2</sub> nanowires for application in lithium-ion batteries. *Angew Chem Int Edit* **2007**, *46* (5), 750. doi: 10.1002/anie.200603309.
- [65] Wang, Z. Y.; Luan, D. Y.; Boey, F. Y. C.; Lou, X. W. Fast Formation of SnO<sub>2</sub> Nanoboxes with Enhanced Lithium Storage Capability. *J Am Chem Soc* **2011**, *133* (13), 4738. doi: 10.1021/ja2004329.
- [66] Cheng, Y. C.; Nie, A. M.; Gan, L. Y.; Zhang, Q. Y.; Schwingenschlogl, U. A global view of the phase transitions of SnO<sub>2</sub> in rechargeable batteries based on results of high throughput calculations. *J Mater Chem A* **2015**, *3* (38), 19483. doi: 10.1039/c5ta03521j.
- [67] McEwen, A. B.; McDevitt, S. F.; Koch, V. R. Nonaqueous electrolytes for electrochemical capacitors: Imidazolium cations and inorganic fluorides with organic carbonates. *J Electrochem Soc* **1997**, *144* (4), L84. doi: 10.1149/1.1837561.
- [68] McEwen, A. B.; Ngo, H. L.; LeCompte, K.; Goldman, J. L. Electrochemical properties of imidazolium salt electrolytes for electrochemical capacitor applications. *J Electrochem Soc* **1999**, *146* (5), 1687. doi: 10.1149/1.1391827.
- [69] Nakamura, H.; Komatsu, H.; Yoshio, M. Suppression of electrochemical decomposition of propylene carbonate at a graphite anode in lithium-ion cells. *J Power Sources* **1996**, *62* (2), 219. doi: 10.1016/S0378-7753(96)02417-2.
- [70] Goodenough, J. B.; Kim, Y. Challenges for Rechargeable Li Batteries. *Chem Mater* **2010**, *22* (3), 587. doi: 10.1021/cm901452z.
- [71] Scrosati, B.; Garche, J. Lithium batteries: Status, prospects and future. *J Power Sources* **2010**, *195* (9), 2419. doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.048.
- [72] Peled, E.; Golodnitsky, D.; Ardel, G. Advanced model for solid electrolyte interphase electrodes in liquid and polymer electrolytes. *J Electrochem Soc* **1997**, *144* (8), L208. doi: 10.1149/1.1837858.
- [73] Seo, D. M.; Nguyen, C. C.; Young, B. T.; Heskett, D. R.; Woicik, J. C.; Lucht, B. L. Characterizing Solid Electrolyte Interphase on Sn Anode in Lithium Ion Battery. *J Electrochem Soc* **2015**, *162* (13), A7091. doi: 10.1149/2.0121513jes.
- [74] Lucas, I. T.; Pollak, E.; Kostecki, R. In situ AFM studies of SEI formation at a Sn electrode. *Electrochem Commun* **2009**, *11* (11), 2157. doi: 10.1016/j.elecom.2009.09.019.
- [75] Zhang, S. S. A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries. *J Power Sources* **2007**, *164* (1), 351. doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.10.065.
- [76] Arora, P.; Zhang, Z. M. Battery separators. *Chem Rev* **2004**, *104* (10), 4419. doi: 10.1021/cr020738u.
- [77] Myung, S. T.; Hitoshi, Y.; Sun, Y. K. Electrochemical behavior and passivation of current collectors in lithium-ion batteries. *J Mater Chem* **2011**, *21* (27), 9891. doi: 10.1039/c0jm04353b.

- [78] Dunbar, B. **2013**, *The Electromagnetic Spectrum*. [aufgerufen am 5. Mai 2017]. URL: [https://imagine.gsfc.nasa.gov/Images/science/EM\\_spectrum\\_compare\\_level2\\_lg.jpg](https://imagine.gsfc.nasa.gov/Images/science/EM_spectrum_compare_level2_lg.jpg).
- [79] Hull, A. W. The Measurement of Magnetic Fields of Medium Strength by Means of a Magnetron. *Phys Rev* **1923**, 22 (3), 279. doi: 10.1103/PhysRev.22.279.
- [80] Bilecka, I.; Niederberger, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. *Nanoscale* **2010**, 2 (8), 1358. doi: 10.1039/B9nr00377k.
- [81] Kappe, C. O.; Dallinger, D.; Murphree, S. *Practical microwave synthesis for organic chemists strategies, instruments, and protocols*, 1. Aufl., WILEY-VCH, Weinheim **2009**. ISBN: 9783527623914.
- [82] Hayes, B. L. *Microwave synthesis chemistry at the speed of light*, 1. Aufl., CEM Pub, Matthews, NC, **2002**. ISBN: 9780972222907.
- [83] Alvarez, H. M.; Barbosa, D. P.; Fricks, A. T.; Aranda, D. A. G.; Valdes, R. H.; Antunes, O. A. C. Production of piperonal, vanillin, and p-anisaldehyde via solventless supported iodobenzene diacetate oxidation of isosafrol, isoeugenol, and anethol under microwave irradiation. *Org Process Res Dev* **2006**, 10 (5), 941. doi: 10.1021/op060117t.
- [84] Leadbeater, N. E.; Marco, M. Ligand-free palladium catalysis of the Suzuki reaction in water using microwave heating. *Org Lett* **2002**, 4 (17), 2973. doi: 10.1021/ol0263907.
- [85] Walla, P.; Kappe, C. O. Microwave-assisted Negishi and Kumada cross-coupling reactions of aryl chlorides. *Chem Commun* **2004**, (5), 564. doi: 10.1039/b313887a.
- [86] Kappe, C. O. Controlled microwave heating in modern organic synthesis. *Angew Chem Int Edit* **2004**, 43 (46), 6250. doi: 10.1002/anie.200400655.
- [87] Langa, F.; Delacruz, P.; DelaHoz, A.; DiazOrtiz, A.; DiezBarra, E. Microwave irradiation: more than just a method for accelerating reactions. *Contemp Org Synth* **1997**, 4 (5), 373. doi: 10.1039/co9970400373.
- [88] Perreux, L.; Loupy, A. A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations. *Tetrahedron* **2001**, 57 (45), 9199. doi: 10.1016/S0040-4020(01)00905-X.
- [89] Westaway, K. C.; Gedye, R. N. The question of specific activation of organic reactions by microwaves. *J Microwave Power Ee* **1995**, 30 (4), 219. doi: 10.1080/08327823.1995.11688280.
- [90] Kuhnert, N. Microwave-assisted reactions in organic synthesis - Are there any nonthermal microwave effects? *Angew Chem Int Edit* **2002**, 41 (11), 1863. doi: 10.1002/1521-3773(20020603)41:11<1863::Aid-Anie1863>3.0.Co;2-L.
- [91] Strauss, C. R. Microwave-assisted reactions in organic synthesis - Are there any nonthermal microwave effects? Response. *Angew Chem Int Edit* **2002**, 41 (19), 3589. doi: 10.1002/1521-3773(20021004)41:19<3589::Aid-Anie3589>3.0.Co;2-Q.
- [92] Tadros, T. F. *Applied surfactants principles and applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**. ISBN: 9783527604814.
- [93] Wittich, O. *Elektrochemische Charakterisierung von lithiierten Titandioxid-Nanoröhren*, Dissertation, Universität Hannover, **2015**.
- [94] McNaught, A. D.; Wilkinson, A. *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology - The Gold book*, 2. Aufl., Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**. doi: 10.1351/goldbook.R05230.
- [95] Murphy, C. B. Thermal-Analysis. *Anal Chem* **1974**, 46 (5), R451. doi: 10.1021/ac60341a028.
- [96] Wang, J. *Analytical electrochemistry*, 3rd ed, Wiley-VCH, Hoboken, N.J., **2006**. ISBN: 9780471790303.
- [97] Heinze, J. Cyclovoltammetrie — die „Spektroskopie“ des Elektrochemikers. *Angew Chem* **1984**, 23 (11), 831. doi: 10.1002/ange.19840961104.
- [98] Speiser, B. Elektroanalytische Methoden I: Elektrodenreaktionen und Chronoamperometrie. *Chem Unserer Zeit* **1981**, 15 (1), 21. doi: 10.1002/ciuz.19810150105.
- [99] Speiser, B. Elektroanalytische Methoden II: Cyclische Voltammetrie. *Chem Unserer Zeit* **1981**, 15 (2), 62. doi: 10.1002/ciuz.19810150206.

- [100] Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface-Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl Chem* **1985**, *57* (4), 603. doi: 10.1351/pac198557040603.
- [101] Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem* **2015**, *87* (9-10), 1051. doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [102] Keller, J. U.; Staudt, R. *Gas Adsorption Equilibria Experimental Methods and Adsorptive Isotherms*, Springer Science + Business Media, Boston, MA, **2005**. ISBN: 9780387235981.
- [103] Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A.; Thommes, M. *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*, Springer Netherlands, **2004**. ISBN: 9781402023033.
- [104] Rouquerol, F. *Adsorption by powders and porous solids principles, methodology and applications*, Second edition, Academic Press, Kidlington, Oxford, **2014**. ISBN: 9780080970356.
- [105] Langmuir, I. The Constitution and fundamental Properties of Solids and Liquids. *J Am Chem Soc* **1916**, *38* (11), 2221. doi: 10.1021/ja02268a002.
- [106] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases im Multimolecular Layers. *J Am Chem Soc* **1938**, *60* (2), 309. doi: 10.1021/ja01269a023.
- [107] Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances .1. Computations from Nitrogen Isotherms. *J Am Chem Soc* **1951**, *73* (1), 373. doi: 10.1021/ja01145a126.
- [108] Thommes, M. Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials. *Chem Ing Tech* **2010**, *82* (7), 1059. doi: 10.1002/cite.201000064.
- [109] Groen, J. C.; Peffer, L. A. A.; Perez-Ramirez, J. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. *Micropor Mesopor Mat* **2003**, *60* (1-3), 1. doi: 10.1016/S1387-1811(03)00339-1.
- [110] Borchardt-Ott, W.; Sowa, H. *Kristallographie - Eine Einführung für Naturwissenschaftler*, 8. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, **2013**. ISBN: 9783642348112.
- [111] Dinnebier, R. E.; Billinge, S. J. L.; Le Bail, A.; Madsen, I.; Cranswick, L. M. D.; Cockcroft, J. K.; Norby, P.; Zuev, A. D.; Fitch, A.; Rodriguez-Carvajal, J. et al. *Powder Diffraction Theory and Practice*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2008**. ISBN: 9781847558237.
- [112] Massa, W. *Kristallstrukturbestimmung*, 8., überarb. Aufl., Springer Spektrum, [Wiesbaden], **2015**. ISBN: 9783658094126.
- [113] Spieß, L.; Teichert, G.; Schwarzer, R.; Behnken, H.; Genzel, C. *Moderne Röntgenbeugung Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, 2., überarbeitete und erweiterte Auflage, Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, **2009**. ISBN: 9783834994349.
- [114] Fultz, B.; Howe, J. *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, 4th, Springer, Berlin ;Heidelberg, **2013**. ISBN: 9783642297618.
- [115] Kalinin, S.; Gruverman, A. *Scanning probe microscopy electrical and electromechanical phenomena at the nanoscale*, Springer, New York, NY, **2007**. ISBN: 9780387286686.
- [116] Niemantsverdriet, J. W. *Spectroscopy in catalysis an introduction*, 3. komplett überab. und erw. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2007**. ISBN: 9783527316519.
- [117] Thomas, J.; Gemming, T. *Analytische Transmissionselektronenmikroskopie eine Einführung für den Praktiker*, Springer, Wien [u.a.], **2013**. ISBN: 9783709114407.
- [118] Hertz, H. Über einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electriche Entladung. *Ann Phys* **1887**, *267* (8), 983. doi: 10.1002/andp.18872670827.

- [119] Hallwachs, W. Über den Einfluss des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper. *Ann Phys* **1888**, 269 (2), 301. doi: 10.1002/andp.18882690206.
- [120] Einstein, A. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Ann Phys* **1905**, 322 (6), 132. doi: 10.1002/andp.19053220607.
- [121] Watts, J. F.; Wolstenholme, J. *An introduction to surface analysis by XPS and AES*, Wiley, Chichester [u.a.], **2003**. ISBN: 9780470867938.
- [122] Van der Heide, P. *X-ray photoelectron spectroscopy an introduction to principles and practices*, 1. Aufl., Wiley, Hoboken, NJ, **2012**. ISBN: 9781118062531.
- [123] Bloch, F.; Hansen, W. W.; Packard, M. Nuclear Induction. *Phys Rev* **1946**, 69 (3-4), 127. doi: 10.1103/PhysRev.69.127.
- [124] Purcell, E. M.; Torrey, H. C.; Pound, R. V. Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid. *Phys Rev* **1946**, 69 (1-2), 37. doi: 10.1103/PhysRev.69.37.
- [125] Ernst, R. R.; Anderson, W. A. Application of Fourier Transform Spectroscopy to Magnetic Resonance. *Rev Sci Instrum* **1966**, 37 (1), 93. doi: 10.1063/1.1719961.
- [126] Andrew, E. R.; Bradbury, A.; Eades, R. G. Nuclear Magnetic Resonance Spectra from a Crystal Rotated at High Speed. *Nature* **1958**, 182 (4650), 1659. doi: 10.1038/1821659a0.
- [127] Andrew, E. R.; Bradbury, A.; Eades, R. G. Removal of Dipolar Broadening of Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Solids by Specimen Rotation. *Nature* **1959**, 183 (4678), 1802. doi: 10.1038/1831802a0.
- [128] Lowe, I. J. Free Induction Decays of Rotating Solids. *Phys Rev Lett* **1959**, 2 (7), 285. doi: 10.1103/PhysRevLett.2.285.
- [129] Matsuoka, S.; Inoue, M. Application of REDOR NMR in natural product chemistry. *Chem Commun* **2009**, (38), 5664. doi: 10.1039/B910230B.
- [130] Friebolin, H. *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie eine Einführung*, 4., vollst. überarb. und aktualisierte Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [131] Günther, H. *NMR spectroscopy basic principles, concepts, and applications in chemistry*, Third, completely revised and updated edition, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2013**. ISBN: 9783527674756.
- [132] Heise, H.; Matthews, S. *Modern NMR methodology*, Springer, Berlin [u.a.], **2013**. ISBN: 9783642379918.
- [133] Sanders, J. K. M.; Hunter, B. K. *Modern NMR spectroscopy a guide for chemists*, 1. Aufl., Oxford University Press, Oxford New York Tokyo, **1987**. ISBN: 0198551916.
- [134] Kumar, A.; Welti, D.; Ernst, R. R. Nmr Fourier Zeugmatography. *J Magn Reson* **1975**, 18 (1), 69. doi: 10.1016/0022-2364(75)90224-3.
- [135] Aue, W. P.; Bartholdi, E.; Ernst, R. R. 2-Dimensional Spectroscopy - Application to Nuclear Magnetic-Resonance. *J Chem Phys* **1976**, 64 (5), 2229. doi: 10.1063/1.432450.
- [136] Jeener, J.; Meier, B. H.; Bachmann, P.; Ernst, R. R. Investigation of Exchange Processes by 2-Dimensional NMR-Spectroscopy. *J Chem Phys* **1979**, 71 (11), 4546. doi: 10.1063/1.438208.
- [137] Verhoeven, V. W. J.; de Schepper, I. M.; Nachtegaal, G.; Kentgens, A. P. M.; Kelder, E. M.; Schoonman, J.; Mulder, F. M. Lithium dynamics in LiMn2O4 probed directly by two-dimensional Li-7 NMR. *Phys Rev Lett* **2001**, 86 (19), 4314. doi: 10.1103/PhysRevLett.86.4314.
- [138] Cahill, L. S.; Chapman, R. P.; Britten, J. F.; Goward, G. R. Li-7 NMR and two-dimensional exchange study of lithium dynamics in monoclinic Li3V2(PO4)(3). *J Phys Chem B* **2006**, 110 (14), 7171. doi: 10.1021/jp057015+.
- [139] Davis, L. J. M.; Heinmaa, I.; Goward, G. R. Study of Lithium Dynamics in Monoclinic Li3Fe2(PO4)(3) using Li-6 VT and 2D Exchange MAS NMR Spectroscopy. *Chem Mater* **2010**, 22 (3), 769. doi: 10.1021/cm901402u.
- [140] Tadros, T. F. *An Introduction to Surfactants*, 1. Aufl., de Gruyter, Berlin [u.a.], **2014**. ISBN: 9783110312133.

- [141] Wang, Y. D.; Ma, C. L.; Sun, X. D.; Li, H. D. Synthesis of supramolecular-templated mesostructured tin oxide. *Inorg Chem Commun* **2001**, *4* (5), 223. doi: 10.1016/S1387-7003(01)00149-6.
- [142] Wang, Y. D.; Ma, C. L.; Wu, X. H.; Sun, X. D.; Li, H. D. Electrical and gas-sensing properties of mesostructured tin oxide-based H-2 sensor. *Sensor Actuat B-Chem* **2002**, *85* (3), 270. doi: 10.1016/S0925-4005(02)00131-4.
- [143] Tan, L.; Wang, L. H.; Wang, Y. D. Hydrothermal Synthesis of SnO<sub>2</sub> Nanostructures with Different Morphologies and Their Optical Properties. *J Nanomater* **2011**. doi: 10.1155/2011/529874.
- [144] Zeng, W.; Wu, M. Y.; Li, Y. Q.; Wu, S. F. Hydrothermal synthesis of different SnO<sub>2</sub> nanosheets with CO gas sensing properties. *J Mater Sci-Mater El* **2013**, *24* (10), 3701. doi: 10.1007/s10854-013-1306-z.
- [145] Xi, G. C.; He, Y. T.; Zhang, Q.; Xiao, H. Q.; Wang, X.; Wang, C. Synthesis of crystalline microporous SnO<sub>2</sub> via a surfactant-assisted microwave heating method: A general and rapid method for the synthesis of metal oxide nanostructures. *J Phys Chem C* **2008**, *112* (31), 11645. doi: 10.1021/jp802180z.
- [146] Zhu, Y. Q.; Guo, H. Z.; Zhai, H. Z.; Cao, C. B. Microwave-Assisted and Gram-Scale Synthesis of Ultrathin SnO<sub>2</sub> Nanosheets with Enhanced Lithium Storage Properties. *ACS Appl Mater Interfaces* **2015**, *7* (4), 2745. doi: 10.1021/am507826d.
- [147] Wang, H. K.; Wang, Y.; Xu, J.; Yang, H. H.; Lee, C. S.; Rogach, A. L. Polyvinylpyrrolidone-Assisted Ultrasonic Synthesis of SnO Nanosheets and Their Use as Conformal Templates for Tin Dioxide Nanostructures. *Langmuir* **2012**, *28* (28), 10597. doi: 10.1021/La301827p.
- [148] Huo, Q. S.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Feng, P. Y.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Leon, R.; Petroff, P. M.; Schuth, F.; Stucky, G. D. Generalized Synthesis of Periodic Surfactant Inorganic Composite-Materials. *Nature* **1994**, *368* (6469), 317. doi: 10.1038/368317a0.
- [149] Chen, F. L.; Liu, M. L. Preparation of mesoporous tin oxide for electrochemical applications. *Chem Commun* **1999**, (18), 1829. doi: 10.1039/A904142g.
- [150] Xi, L. J.; Qian, D.; Tang, X. C.; Chen, C. J. High surface area SnO<sub>2</sub> nanoparticles: Synthesis and gas sensing properties. *Mater Chem Phys* **2008**, *108* (2-3), 232. doi: 10.1016/j.matchemphys.2007.09-023.
- [151] Krishna, M.; Komarneni, S. Conventional- vs microwave-hydrothermal synthesis of tin oxide, SnO<sub>2</sub> nanoparticles. *Ceram Int* **2009**, *35* (8), 3375. doi: 10.1016/j.ceramint.2009.06.010.
- [152] Ramimoghadam, D.; Bin Hussein, M. Z.; Taufiq-Yap, Y. H. The Effect of Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) and Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) on the Properties of ZnO Synthesized by Hydrothermal Method. *Int J Mol Sci* **2012**, *13* (10), 13275. doi: 10.3390/ijms131013275.
- [153] Rozynek, Z.; Wang, B.; Fossum, J. O.; Knudsen, K. D. Dipolar structuring of organically modified fluorohectorite clay particles. *Eur Phys J E* **2012**, *35* (1). doi: 10.1140/epje/i2012-12009-x.
- [154] Song, K. C.; Kang, Y. Preparation of high surface area tin oxide powders by a homogeneous precipitation method. *Mater Lett* **2000**, *42* (5), 283. doi: 10.1016/S0167-577x(99)00199-8.
- [155] Zeng, Y. H.; Fan, C. Y.; Do, D. D.; Nicholson, D. Evaporation from an Ink-Bottle Pore: Mechanisms of Adsorption and Desorption. *Ind Eng Chem Res* **2014**, *53* (40), 15467. doi: 10.1021/ie500215x.
- [156] Chepik, L. F.; Troshina, E. P.; Mashchenko, T. S.; Romanov, D. P.; Maksimov, A. I.; Lutskaya, O. F. Crystallization of SnO<sub>2</sub> produced by sol-gel technique from salts of tin in different oxidation states. *Russ J Appl Chem* **2001**, *74* (10), 1617. doi: 10.1023/A:1014880413346.
- [157] Jiao, Z.; Chen, D. D.; Jiang, Y.; Zhang, H. J.; Ling, X. T.; Zhuang, H.; Su, L.; Cao, H.; Hou, M.; Zhao, B. Synthesis of nanoparticles, nanorods, and mesoporous SnO<sub>2</sub> as anode materials for lithium-ion batteries. *J Mater Res* **2014**, *29* (5), 609. doi: 10.1557/Jmr.2014.32.

- [158] Chandra, D.; Mukherjee, N.; Mondal, A.; Bhaumik, A. Design and Synthesis of Nanostructured Porous SnO<sub>2</sub> with High Surface Areas and Their Optical and Dielectric Properties. *J Phys Chem C* **2008**, *112* (23), 8668. doi: 10.1021/jp800846v.
- [159] Alothman, Z. A. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials* **2012**, *5* (12), 2874. doi: 10.3390/ma5122874.
- [160] Liu, H. D.; Huang, J. M.; Li, X. L.; Liu, J.; Zhang, Y. X. Green synthesis of SnO<sub>2</sub> nanosheets and their electrochemical properties. *Ceram Int* **2013**, *39* (3), 3413. doi: 10.1016/j.ceramint.2012.09.048.
- [161] Zhang, X.; Jiang, B.; Guo, J. X.; Xie, Y. P.; Tang, L. Large and stable reversible lithium-ion storages from mesoporous SnO<sub>2</sub> nanosheets with ultralong lifespan over 1000 cycles. *J Power Sources* **2014**, *268*, 365. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.06.077.
- [162] Wang, C.; Zhou, Y.; Ge, M. Y.; Xu, X. B.; Zhang, Z. L.; Jiang, J. Z. Large-Scale Synthesis of SnO<sub>2</sub> Nanosheets with High Lithium Storage Capacity. *J Am Chem Soc* **2010**, *132* (1), 46. doi: 10.1021/Ja909321d.
- [163] Jensen, K. M. O.; Christensen, M.; Juhas, P.; Tyrsted, C.; Bojesen, E. D.; Lock, N.; Billinge, S. J. L.; Iversen, B. B. Revealing the Mechanisms behind SnO<sub>2</sub> Nanoparticle Formation and Growth during Hydrothermal Synthesis: An In Situ Total Scattering Study. *J Am Chem Soc* **2012**, *134* (15), 6785. doi: 10.1021/Ja300978f.
- [164] Caetano, B. L.; Meneau, F.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.; Magnani, M.; Briois, V. Mechanisms of SnO<sub>2</sub> Nanoparticles Formation and Growth in Acid Ethanol Solution Derived from SAXS and Combined Raman–XAS Time-Resolved Studies. *Chem Mater* **2014**, *26* (23), 6777. doi: 10.1021/cm5032688.
- [165] Barreca, D.; Garon, S.; Tondello, E.; Zanella, P. SnO<sub>2</sub> Nanocrystalline Thin Films by XPS. *Surf Sci Spectra* **2000**, *7* (2), 81. doi: 10.1116/1.1288177.
- [166] Stranick, M. A.; Moskwa, A. SnO<sub>2</sub> by XPS. *Surf Sci Spectra* **1993**, *2* (1), 50. doi: 10.1116/1.1247724.
- [167] Stranick, M. A.; Moskwa, A. SnO by XPS. *Surf Sci Spectra* **1993**, *2* (1), 45. doi: 10.1116/1.1247723.
- [168] Zhao, X. Y.; Liu, B.; Hu, C. W.; Cao, M. H. In Situ Growth of Hierarchical SnO<sub>2</sub> Nanosheet Arrays on 3D Macroporous Substrates as High-Performance Electrodes. *Chem-Eur J* **2014**, *20* (2), 467. doi: 10.1002/chem.201303548.
- [169] Courtney, I. A.; McKinnon, W. R.; Dahn, J. R. On the aggregation of tin in SnO composite glasses caused by the reversible reaction with lithium. *J Electrochem Soc* **1999**, *146* (1), 59. doi: 10.1149/1.1391565.
- [170] Chao, S.-C.; Song, Y.-F.; Wang, C.-C.; Sheu, H.-S.; Wu, H.-C.; Wu, N.-L. Study on Microstructural Deformation of Working Sn and SnSb Anode Particles for Li-Ion Batteries by in Situ Transmission X-ray Microscopy. *J Phys Chem C* **2011**, *115* (44), 22040. doi: 10.1021/jp206829q.
- [171] Rehnlund, D.; Lindgren, F.; Bohme, S.; Nordh, T.; Zou, Y. M.; Pettersson, J.; Bexell, U.; Boman, M.; Edstrom, K.; Nyholm, L. Lithium trapping in alloy forming electrodes and current collectors for lithium based batteries. *Energy Environ Sci* **2017**, *10* (6), 1350. doi: 10.1039/c7ee00244k.
- [172] Yin, X. M.; Chen, L. B.; Li, C. C.; Hao, Q. Y.; Liu, S. A.; Li, Q. H.; Zhang, E. D.; Wang, T. H. Synthesis of mesoporous SnO<sub>2</sub> spheres via self-assembly and superior lithium storage properties. *Electrochim Acta* **2011**, *56* (5), 2358. doi: 10.1016/j.electacta.2010.11.072.
- [173] Zhang, H. J.; He, Q. Q.; Wei, F. J.; Tan, Y. J.; Jiang, Y.; Zheng, G. H.; Ding, G. J.; Jiao, Z. Ultrathin SnO nanosheets as anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Mater Lett* **2014**, *120*, 200. doi: 10.1016/j.matlet.2014.01.044.
- [174] Quesnel, E.; Roux, F.; Emieux, F.; Faucherand, P.; Kymakis, E.; Volonakis, G.; Giustino, F.; Martin-Garcia, B.; Moreels, I.; Gürsel, S. A. et al. Graphene-based technologies for energy applications, challenges and perspectives. *2D Mater* **2015**, *2* (3). doi: 10.1088/2053-1583/2/3/030204.
- [175] Aurbach, D.; Weissman, I.; Schechter, A.; Cohen, H. X-ray photoelectron spectroscopy studies of lithium surfaces prepared in several important electrolyte solutions. A

- comparison with previous studies by Fourier transform infrared spectroscopy. *Langmuir* **1996**, *12* (16), 3991. doi: 10.1021/la9600762.
- [176] Delpuech, N.; Mazouzi, D.; Dupre, N.; Moreau, P.; Cerbelaud, M.; Bridel, J. S.; Badot, J. C.; De Vito, E.; Guyomard, D.; Lestriez, B. et al. Critical Role of Silicon Nanoparticles Surface on Lithium Cell Electrochemical Performance Analyzed by FTIR, Raman, EELS, XPS, NMR, and BDS Spectroscopies. *J Phys Chem C* **2014**, *118* (31), 17318. doi: 10.1021/jp503949y.
- [177] Muller, J. O.; Su, D. S.; Wild, U.; Schlogl, R. Bulk and surface structural investigations of diesel engine soot and carbon black. *Phys Chem Chem Phys* **2007**, *9* (30), 4018. doi: 10.1039/b704850e.
- [178] Yen, J.-P.; Lee, C.-M.; Wu, T.-L.; Wu, H.-C.; Su, C.-Y.; Wu, N.-L.; Hong, J.-L. Enhanced High-Temperature Cycle-Life of Mesophase Graphite Anode with Styrene-Butadiene Rubber/Carboxymethyl Cellulose Binder. *ECS Electrochem Lett* **2012**, *1* (6), A80. doi: 10.1149/2.008206eel.
- [179] Miyama, T.; Yonezawa, Y. Photoinduced formation and aggregation of silver nanoparticles at the surface of carboxymethylcellulose films. *J Nanopart Res* **2004**, *6* (5), 457. doi: 10.1007/s11051-004-1716-1.
- [180] Mosch, H. L. K. S.; Hoppener, S.; Paulus, R. M.; Schroter, B.; Schubert, U. S.; Ignaszak, A. The correlation of the binding mechanism of the polypyrrole-carbon capacitive interphase with electrochemical stability of the composite electrode. *Phys Chem Chem Phys* **2015**, *17* (20), 13323. doi: 10.1039/C5CP01406A.
- [181] Wang, A. P.; Kadam, S.; Li, H.; Shi, S. Q.; Qi, Y. Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries. *Npj Comput Mater* **2018**, *4*. doi: 10.1038/s41524-018-0064-0.
- [182] Yang, Z. Z.; Gewirth, A. A.; Trahey, L. Investigation of Fluoroethylene Carbonate Effects on Tin-based Lithium-Ion Battery Electrodes. *ACS Appl Mater Interfaces* **2015**, *7* (12), 6557. doi: 10.1021/am508593s.

## Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Des Weiteren erkläre ich, dass die Dissertation weder in ihrer Gesamtheit noch in Teilen einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorliegt oder vorgelegen hat.

Oldenburg, den 25. November 2019

(Florian Meyer)