



Bildungsmechanismus von nanostrukturierten  
Vanadium-Oxid-Rollen sowie Verwendung dieser als  
Kathodenmaterial in Natrium-Ionen-Batterien

Der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Carl von Ossietzky Universität  
Oldenburg zur Erlangung des Grades und Titels eines Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.) angenommene Dissertation

von

Lennard Hardenberg

geboren am 31.12.1992 in Oldenburg (Oldb.)

Oldenburg, 03.12.2024

Betreuender Gutachter:

Prof. Dr. Michael Wark, Universität Oldenburg

Zweitbegutachtung:

Prof. Dr. Carsten Agert, Universität Oldenburg

Tag der Disputation: 08.05.2025



# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b>	<b>6</b>
<b>Danksagung</b>	<b>7</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>8</b>
<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>9</b>
<b>1. Einleitung und Motivation</b>	<b>10</b>
<b>2. Grundlagen</b>	<b>12</b>
2.1. Unterschied Primär-/ Sekundärzelle/ Batterie	12
2.2. Verschiedene Arten von elektrochemischen Energiespeichern	12
2.3. Elektrochemische Spannungsreihe/ Kapazitätsvergleich	14
2.4. Vergleich von Lithium-Ionen-Batterien (LIB) und Natrium-Ionen-Batterien (NIB)	15
2.5. Vanadium-Oxid ( $V_2O_5$ -Shcherbinait)	18
2.6. Elektrolyt & Passivierende Grenzschicht	18
2.7. Separator & Stromableiter	19
2.8. Pouch-Zellen/Swagelok-Zellen	20
2.9. Wirkungsgrad	21
2.10. Mikrowellen-Synthese	22
<b>3. Methodik</b>	<b>23</b>
3.1. Entstehung von Röntgenstrahlung	23
3.2. Röntgen-Diffraktometrie (XRD)	24
3.3. Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)	25
3.3.1. Aufbau eines XPS Geräts	25
3.3.2. Qualitative Analyse	26
3.4. Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (XANES)	27
3.5. Rasterelektronenmikroskopie (REM)	28
3.6. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	28
3.7. Thermogravimetrie (TGA)	29
3.8. Oberflächenbestimmung mittels Stickstoffsorption	30
3.9. Messung der Leerlaufspannung	30
3.10. Zyklovoltammetrie	30
3.11. Laden/Entladen	30
<b>4. Experimententeil</b>	<b>31</b>
4.1. Synthese	31
4.2. Charakterisierung des getrockneten Syntheseprodukts	35
4.2.1. Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM)	35
4.2.2. Röntgenbeugung (XRD)	36
4.2.3. Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie)	38
4.2.4. Untersuchung der Elektroden mittels XPS	38
4.3. Fertigung der Elektroden	39
4.4. Zellfertigung	42

4.5. Elektrochemische Messung der Zellen	44
<b>5. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>45</b>
5.1. Charakterisierung der VO <sub>x</sub> -Nanorollen	45
5.1.1. Morphologie-Analyse der Partikel mittels TEM	46
5.1.2. TEM-Querschnittsaufnahmen	50
5.1.3. TEM-EDX	51
5.1.4. Vanadiumoxid-Nanorollen-Entstehungsprozess	53
5.1.5. Thermogravimetrie (TGA)	58
5.1.6. IR-Spektroskopie	60
5.1.7. Stickstoffsorptionsmessung	62
5.1.8. Kristallstrukturanalyse der VO <sub>x</sub> -Nanorollen mittels XRD	64
5.1.9. XANES	67
5.1.10. UV-Vis Messungen	70
5.2. Postulierter Bildungsmechanismus von Vanadium-Oxid-Nanorollen	71
5.3. Charakterisierung der hergestellten Elektroden mittels REM	74
5.4. Elektrochemische Charakterisierung der VO <sub>x</sub> -Nanorollen	76
5.4.1. Zyklovoltammetrie	76
5.4.2. Vanadiumpentoxid vs. VO <sub>x</sub> -Nanorollen als Kathodenmaterial	77
5.4.3. Kapazität und Effizienz der Halbzellen	78
5.4.4. Langzeitstabilität des Kathodenmaterials	80
5.4.5. Konzentrationsabhängigkeit	80
5.4.6. Temperaturabhängigkeit	81
5.5. Post-Mortem-Analyse der VO <sub>x</sub> -Elektroden	82
5.5.1. Post-Mortem REM	82
5.5.2. Post-Mortem XRD	88
5.5.3. Post-Mortem XPS	89
<b>6. Zusammenfassung</b>	<b>93</b>
<b>7. Fazit &amp; Ausblick</b>	<b>95</b>
<b>Anhang</b>	<b>97</b>
<b>Chemikalienverzeichnis</b>	<b>108</b>
<b>Geräteverzeichnis</b>	<b>109</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>110</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>115</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>116</b>
<b>Erklärung der eigenständigen Arbeit</b>	<b>120</b>
<b>Curriculum Vitae</b>	<b>121</b>

## Zusammenfassung

Aufgrund der immer größeren Anforderungen und Belastungen der internationalen Stromnetze (u.a. durch Schwankungen aufgrund von flexibler Erzeugung von Wind- und Sonnenstrom) geht der Trend der Forschung und Entwicklung in Richtung von Speichertechnologien, die in der Lage sind, flexibel auf Fluktuationen der Stromerzeugung einzugehen. Beispielsweise können neben Pumpspeicherkraftwerken (Wasserkraft) auch elektrische Energiespeicher wie Lithium-Ionen-Batterien diese Fluktuationen kompensieren. Durch den stetigen Anstieg des Absatzes von Speichern (Li-Ion und LFP) steigt jedoch der Bedarf an kommerziell verfügbarem Lithium deutlich an. Aufgrund der Tatsache, dass Lithium ein rares Element darstellt und in nur wenigen Regionen der Erde großtechnisch gewonnen wird (zur Kostendeckung), rücken vermehrt auch umweltfreundlichere Nachfolgetechnologien der Lithium-Ionen-Batterie wie beispielsweise Zink-Ionen-Batterien, Magnesium-Ionen-Batterien oder Natrium-Ionen-Batterien in den Fokus. Im Rahmen dieser Arbeit soll ein mögliches Kathodenmaterial für den Einsatz in Natrium-Ionen-Batterien betrachtet werden.

Für die gezielte Anwendung als Kathodenmaterial eignen sich aus  $V_2O_5$ -bulk-Material synthetisierte  $VO_x$ -Nanorollen in einem 1M NaPF<sub>6</sub> (1:1 wt% Ethylencarbonat/Propylencarbonat) System gegenüber metallischem Natrium. Die hergestellten  $VO_x$ -Nanorollen werden mittels eines zeitabhängigen Mikrowellenprozesses synthetisiert. Während dieses Syntheseverlaufs bilden sich Plättchen aus, die ab einer kritischen Zeit von  $t_{kritisch} \approx 2$  h zum „Aufwickeln“ neigen. Die synthetisierten Nanoröhren weisen eine Länge  $L \approx 1000$  nm, Durchmesser  $D \approx 100$  nm und eine Anzahl von  $N = 11$  Wicklungen auf.

Weiterführende Analysemethoden (Stickstoffsorption, TGA, IR-Spektroskopie) belegen, dass sich zwischen den einzelnen Schichten der Vanadiumoxid-Nanorollen eine Amin-Stützstruktur befindet. Nur durch das Vorhandensein dieser notwendigen Stützstruktur existiert diese nanostrukturierte Form.

Trotz vorhandener Stützstruktur innerhalb des Schichtaufbaus weist das hergestellte Aktivmaterial eine spezifische Kapazität von  $c_{spezifisch} \approx 70$  mAh/g auf. Rasterelektronenmikroskopie-Analysen (REM) weisen auf eine sich ausbildende passivierende Feststoffphasengrenze (SEI) auf der Kathode hin. XPS-Messungen liefern Erkenntnisse über die Zusammensetzung der  $VO_x$ -Nanorollen.

Ziel meiner Arbeit ist es, den Bildungsmechanismus der Vanadiumoxid-Nanorollen zu skizzieren und anhand des Mechanismus eine Möglichkeit aufzuzeigen, wie zukünftig der Syntheseablauf derart geändert werden kann, dass eine Langzeitstabilität und eine höhere spezifische Kapazität (durch beispielsweise gezieltes Doping) erreicht werden kann.

## Danksagung

Hiermit möchte ich mich recht herzlich bei Herrn Prof. Dr. Wark bedanken, der mir ermöglicht hat, innerhalb seiner Arbeitsgruppe (Technische Chemie I) meiner Forschung nachzugehen. Vielen Dank für den wissenschaftlichen Austausch und unsere vielen wissenschaftlichen Diskussionen.

Herzlichen Dank an Herrn Prof. Dr. Agert. für die Übernahme der Zweitbegutachtung.

Ebenfalls möchte ich mich bei Herrn Prof Dr. Parisi bedanken, der mir die Möglichkeit gab, eine Dissertation anzufertigen. Ein großes Dankeschön für all unsere vertieften Gesprächsrunden.

Bedanken möchte ich mich darüber hinaus bei den Mitarbeitern der Technischen Chemie (insbesondere bei Herrn Dr. Bottke) und der ehemaligen Energie- & Halbleiterforschung für die fachliche Expertise und den wissenschaftlichen Austausch. Vielen Dank an Frau Dr. Kolny-Olesiak für die Unterstützung bei den XANES-Messungen.

Björn Müller, vielen Dank für unsere regelmäßigen Diskussionen im Fachgebiet der Batterien. Danke auch an Dr. Heinrich Vocke und die Abteilung der Elektronenmikroskopie der Universität Oldenburg, die mich bei den TEM-Aufnahmen unterstützt haben. Vielen Dank auch an Frau Dr. Julia Müller-Hüllstede, die mich bei den TGA-Messungen im DLR-Institut unterstützte.

Herzlichen Dank an meine liebe Ehefrau Jenny und meine Familie, die mir immer zur Seite stehen.

## Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
Akku	Akkumulator
CC	<i>Cconstant current</i>
CCCV	<i>Constant current constant voltage</i>
CV	<i>Constant voltage</i>
DOD	Entladungstiefe ( <i>Depth of discharge</i> )
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
PVDF	Polyvinylidenfluorid
SOC	Ladungszustand ( <i>state of charge</i> )
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgen-Diffraktometer
EC	Ethylencarbonat
PC	Propylencarbonat
SEI	<i>Solid electrolyte interface</i> (passive Grenzschicht)
DMC	Dimethylcarbonat
VO <sub>x</sub>	Vanadiumoxid
ZV	Zyklovoltammetrie

## Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung
$A$	Fläche
$D$	Durchmesser
$I$	Strom
$L$	Länge
$M$	Drehmoment
$P$	Leistung
$S$	Schichtabstand
$U$	Spannung
$i$	Stromdichte

## 1. Einleitung und Motivation

Durch das anhaltende Wachstum der Weltbevölkerung (Cohen, 2003) steigt gleichermaßen der weltweite Bedarf an Energie stetig an. Diese Energie (thermisch sowie elektrisch) wird und wurde bisher hauptsächlich durch konventionelle Energieträger wie Braunkohle, Erdöl, Erdgas oder nukleare Energie bereitgestellt. Da Energieträger wie beispielsweise Erdöl und Braunkohle endlich sind (Campbell, C. J., & Laherrère, J. H., 1998) oder nukleare Energieträger derzeit nicht lösbare Probleme, wie die Endlagerung des Atommülls, darstellen (Röhlig et al., 2012), wird seit Anfang der 90iger Jahre zunehmend auf alternative Energieträger gesetzt. Zu den bekanntesten alternativen Energien zählen die Energieumwandlung<sup>1</sup> durch Sonne (Photovoltaik<sup>2</sup>), Windkraft und Wasserkraft. Durch Marktanreizprogramme, wie z.B. das Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) (Mennel, 2012) sollen alternative Energieträger konkurrenzfähig zu konventionellen Energieträgern sein. Durch diese und andere Programme strebt die deutsche Bundesregierung bis 2030 eine Reduktion der gegenwärtigen Treibhausgasemissionen um mindestens 55 Prozent im Vergleich zu 1990 an (Wirtschaft und Energie, Bundesministerium für, 2021).

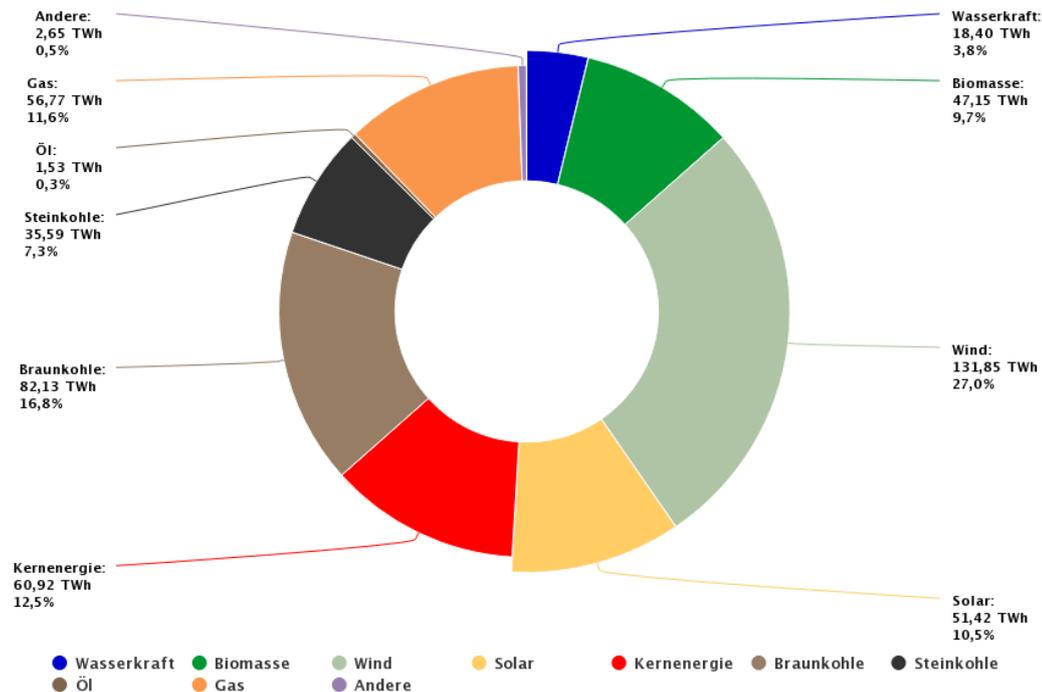
Trotz des guten Images der Reduktion von Treibhausgasen (CO<sub>2</sub>) durch die Abschaltung von Kohlekraftwerken, stellt auch die klimaneutrale Stromerzeugung neue Anforderungen und Herausforderungen dar, die es zu lösen gilt. Die konventionellen Stromnetze werden z.B. durch den wachsenden Markt an Erneuerbaren Energien stärker belastet (Flauger, Stratmann, 2012). Eine hohe Belastung der deutschen Stromnetze liegt beispielsweise nachts bei geringem Stromverbrauch und starkem Wind vor. Ebenso speisen Photovoltaikanlagen mehrere Terrawattstunden Energie in sonnigen Monaten ( $\approx 7,99$  TWh im Juni 2021) in die deutschen Stromnetze ein. Um einem Kollaps der Netze entgegenzuwirken, muss die erzeugte elektrische Energie zwischengespeichert werden. Abbildung 1 zeigt, dass im Jahr 2020 die deutsche Nettostromerzeugung zu mehr als 50 Prozent durch den Einsatz von Erneuerbaren Energien bewerkstelligt wird.

Gängige Stromspeichertypen wie Bleisäure-Akkumulatoren oder Lithium-Ionen-Batterien sind in der Lage, die Erzeugungsspitzen von Wind und Sonne „abzupuffern“. Jedoch führen heutige Bleisäure-Batterien und Lithium-Ionen-Batterien zur gravierenden Umweltfolgen. Beispielsweise findet Blei durch illegale in der Umwelt entsorgte Bleisäure-Batterien den Weg u.a. in die menschliche Nahrungskette, indem Pflanzen, Tiere und Wasser Blei aufnehmen (Batterieforum Deutschland, 2021). Aufgrund der Toxizität sind beispielsweise Bleirohre in Trinkwasserinstallationen ab dem 12.01.2026 in Deutschland stillzulegen (Bundesamt für Justiz, 2024). Bei der Produktion von Lithium-Ionen-Batterien kommt es ebenfalls zu negativen Auswirkungen auf die Umwelt. Da das benötigte Lithium in der Erdrinde nur zu etwa 0,006 Gewichtsprozent vorkommt (Breuer, 1981), müssen große Erdmassen bewegt werden (einschließlich Zerstörung Umwelt). Die begrenzte Verfügbarkeit von Lithium spiegelt sich ebenfalls in den Marktpreisen des Lithium-Rohmaterials wider und somit wirkt sich somit auch auf den Endkundenpreis der Lithium-Ionen-Batterien aus.

---

<sup>1</sup> Umgangssprachlich oft Energieerzeugung; Energie kann jedoch nicht erzeugt oder entwertet werden. Energie kann lediglich von einer Energieform in eine andere Energieform umgewandelt werden.

<sup>2</sup> Das Wort Photovoltaik setzt sich aus dem griechischen Wort „photos“ für Licht und „voltaik“ für die elektrische Spannung zusammen.



**Abbildung 1:** Nettostromerzeugung in Deutschland im Jahr 2020 (Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, 2021).

In Zukunft muss an umweltfreundlichen, günstigen und verfügbaren Energiespeichern gearbeitet werden, die mit keinen oder deutlichen geringeren Auswirkungen auf die Umwelt einhergehen. Neue Speichertechnologien basieren zum Beispiel auf Magnesium, Zink oder Natrium. Eine vielversprechende Speichertechnologie, die als Nachfolger der Lithium-Ionen-Batterie gilt, sind die Natrium-Ionen-Batterien (Breuer, 2018). Natrium-Schwefel-Batterien sind beispielsweise bereits kommerziell im Einsatz (Garies, 2018). Der größte Vorteil von Natrium liegt in seiner Verfügbarkeit (Gewinnung aus Meersalz in Europa) und der damit einhergehenden Kostenreduktion. Natrium-Ionen-Batterien besitzen das Potential, als stationärer, umweltfreundlicher Energiespeicher die Energiewende maßgeblich zu unterstützen und voranzutreiben. Im Juli 2021 wurde eine neue Hybridbatterie der Firma CATL vorgestellt, die sowohl Lithium-Ionen-Zellen als auch Natrium-Ionen-Zellen in einem Batteriepack beinhalten (Contemporary Amperex Technology Co., Ltd., 2021).

Im Rahmen meiner Arbeit wird eine Form von nanostrukturiertem Vanadiumoxid untersucht, die sich als Kathodenmaterial in Natrium-Ionen-Batterien eignet. In Kapitel 2 wird auf die Grundlagen von elektrochemischen Energiespeichern eingegangen. Die Syntheseroute (Mikrowelle) der nanostrukturierten Vanadiumoxid-Rollen ( $\text{VO}_x$ -Nanorollen) wird in Abschnitt 4.1 erläutert. Die Verarbeitung der  $\text{VO}_x$ -Nanorollen zu nutzbaren Batterieelektroden ist in Abschnitt 4.3 beschrieben. Die Eignung des Syntheseprodukts als Kathodenmaterial wird in Kapitel 5 dargestellt und diskutiert. Kapitel 7 gibt einen weiteren Ausblick im Themengebiet der alternativen Energiespeichertechnologien.

## 2. Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Hintergründe zum besseren Verständnis der vorliegenden Forschungsarbeit näher erläutert und vertieft. Zu Beginn wird auf die verschiedenen elektrischen Energiespeicher und deren Vor- und Nachteile eingegangen. Anschließend werden die Vorteile der Natrium-Ionen-Batterie weiter herausgearbeitet und der Fokus auf die Verwendung von Vanadiumoxiden als Kathodenmaterial gelegt.

### 2.1. Unterschied Primär-/ Sekundärzelle/ Batterie

Die im heutigen Sprachgebrauch verwendete Bezeichnung „Batterie“ ist eine Reihenschaltung galvanischer Elemente, die auf die Forschungsarbeiten von Alessandro Volta (voltaische Säule) im 19. Jahrhundert zurückzuführen sind (Volta, Banks, 1800). Volta beschreibt in seinen Forschungsarbeiten das Elektrizitätsverhalten beim Kontakt unterschiedlicher Substanzen und bildet damit die Grundlagen heutiger gängiger Batterietechnologien.

Traditionell wird zwischen den nicht wieder aufladbaren Primärzellen und den wieder aufladbaren Sekundärzellen unterschieden. Die Primärzelle ist der ursprüngliche Typ einer Batterie. Primärzellen können nur Entladen werden (Betrieb nur in einer Richtung - irreversibel - Bezeichnung Batterie). Es ist nicht möglich, diesen Zelltyp erneut zu laden. Dieser Zelltyp stellt demnach einen Einwegartikel dar. Sekundärzellen (auch als Akkumulatoren - kurz: Akku bezeichnet) hingegen können sowohl geladen als auch entladen werden (Betrieb in zwei Richtungen - reversibel). Bei richtiger Handhabung und Lagerung (Einhaltung des maximal zulässigen Stroms, Temperatur) kann eine Sekundärzelle viele Primärzellen ersetzen. Daher weisen Primärzellen eine schlechtere Umweltbilanz als Sekundärzellen auf (vgl. Umweltbundesamt, 2021). Tabelle 1 zeigt die Vor- und Nachteile von Primär- und Sekundärzellen. Batterien sind ebenfalls aus Batteriezellen aufgebaut. Der Unterschied zwischen einer Zelle und einer Batterie liegt in der Anzahl der miteinander verschalteten Zellen. Eine Batterie besteht beispielsweise aus mehreren einzelnen Zellen. Eine Autobatterie (Bleisäure-Akkumulator) besitzt eine Ruhespannung ohne Strombelastung von  $U_{\text{Ruhespannung}} = 12,0 \text{ V}$ . Diese Spannung wird durch eine Reihenschaltung von sechs Zellen mit einer Einzelspannung von jeweils  $U_{\text{einzel}} = 2,0 \text{ V}$  erhalten (Jung et al., 2015). Je nach Anwendungsfall und Batterietechnologie kann so eine spätere gewünschte Arbeitsspannung ausgelegt werden (z.B. 24,0 V für den Automotive Sektor Nutzfahrzeuge).

**Tabelle 1:** Vergleich von Primär- und Sekundärzellen.

Primärzelle / Batterie	Sekundärzelle / Akku
- Einmalgebrauch	+ wiederverwendbar
- Abfall	+ Recycling/Wiederverwendbarkeit
+ gute Lagerungsfähigkeit	- bedingt lagerungsfähig
+ geringe Selbstentladung	- bedingte Selbstentladung

### 2.2. Verschiedene Arten von elektrochemischen Energiespeichern

Gängige Akkumulator-Typen sind beispielsweise Bleisäure, Nickel-Cadmium (NiCd), Nickel-Metallhydrid (NiMH) und Lithium-Ionen (Li-Ion). Aufgrund der Herausforderungen beim Recycling von NiCd-Akkus ist dieser Zelltyp seit 2017 in kabellosen Elektrowerkzeugen verboten (BattG

- Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Batterien und Akkumulatoren, 2009). Für ausgediente Batterien und Akkus existieren bereits bewährte Recyclingkreisläufe, die es jedoch noch weiter zu optimieren gilt (vgl. Heelan et al., 2016).

Akkumulatoren kommen in verschiedensten mobilen Geräten zum Einsatz, die einen hohen Strom- und Energiebedarf aufweisen. Ebenso werden hohe Anforderungen an die Mobilität und Kapazität von Energiespeichern gestellt. So werden zahlreiche kabellose Elektrowerkzeuge mit 18 V Lithium-Ionen-Batterien betrieben (z.B. Bosch (Abbildung 2), etc.). Lithium-Ionen-Batterien finden zudem in Smartphones, Notebooks oder E-Bikes Verwendung. Durch die fortschreitende Entwicklung der Elektromobilität (urbaner Verkehr) sind immer leistungsfähigere Akkus mit größerer Kapazität (spezifische Energiedichte) von Relevanz. Nutzende versprechen sich hiervon insbesondere eine höhere Reichweite von Elektroautos.



**Abbildung 2:** Bosch 18 V Lithium-Ionen-Akkusystem (Werkzeuge für Heim & Garten, 2021).

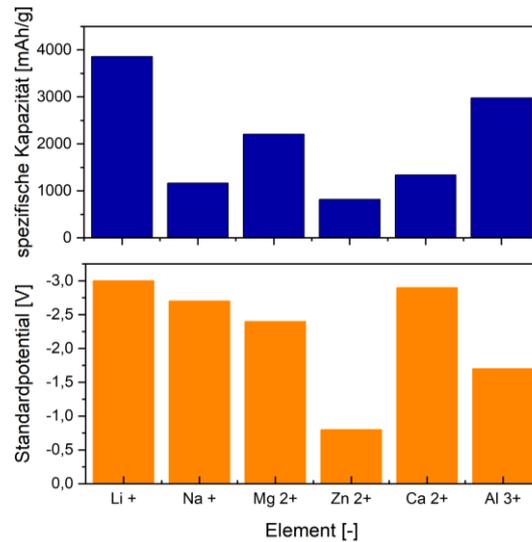
Aufgrund des steigenden Anteils an Erneuerbaren Energien in den Stromnetzen werden ebenfalls zunehmend mehr Energiespeicher für erzeugte Überschüsse aus Wind- und Solarstrom benötigt. Dieses Anforderungsprofil hat im Allgemeinen allerdings geringere Anforderungen an die Mobilität der verwendeten Speichertechnologie, da es sich oft um Großspeicher in räumlicher Nähe von Erzeugungsanlagen und Umspannwerken handelt (z.B.: Vanadium-Redox-Flow-Batterien oder Natrium-Schwefel-Akkumulatoren als große Stationär-Speicher). Diese werden u.a. in Windenergieparks oder Gezeitenkraftwerken als Speicher eingesetzt (Noack et al., 2015). Beispielsweise wurde 2020 ein Hybridspeicherkraftwerk aus Natrium-Schwefel-Akkumulatoren und Lithium-Ionen-Akkumulatoren in Varel errichtet. In dieser Hybridform ergänzen sich die einzelnen Vorteile beider Technologie gegenseitig (Garies, 2018). Die Lithium-Ionenbatterien liefern innerhalb weniger Sekunden sehr großer Leistungen wohingegen die Natrium-Schwefel-Batterien ein großes Energiespeichervermögen ausweisen.

Neben den Lithium-Ionen-Batterien gibt es eine weitere Speichertechnologie, die noch schneller elektrische Energien bereitstellen oder aufnehmen kann. Dabei handelt es sich um Superkondensatoren. Diese unterscheiden sich besonders im Hinblick auf ihre Spitzenleistung: Sie besitzen eine hohe Leistungsdichte, haben aber eine geringe Energiespeicherkapazität. Superkondensatoren können für einen sehr kurzen Zeitraum eine sehr hohe Leistung abgeben/aufnehmen (vgl. G Gautham Prasad et al., 2019). Sie eignen sich primär zur Netzglättung und Einhaltung der Netzfrequenz. Superkondensatoren finden hingegen Anwendung in der Netzstabilisierung (Erhaltung der Netzspannung und der in Deutschland üblichen Netzfrequenz von  $f = 50$  Hz). Die Erhaltung der Netzfrequenz spielt eine entscheidende Rolle im Rahmen des Ausbaus der Erneuerbaren Energien (vgl. Superkondensatoren als Puffer für das Stromnetz -- Kunststoff-Messe, 2021). Wird die Netzfrequenz von  $f = 50$  Hz nicht

gehalten, droht ein Kollaps der Übertragungsnetze (vgl. Next Kraftwerke GmbH, 2016). Aufgrund der kleinen Speicherkapazität eignen sich Superkondensatoren nur bedingt für den wachsenden Markt der Elektromobilität (immer höhere Reichweite bei immer kleineren Akkumulatoren). Die Kondensatoren weisen dabei nicht genug Kapazität auf, um damit angemessene Reichweiten eines Elektroautos zu ermöglichen.

### 2.3. Elektrochemische Spannungsreihe/ Kapazitätsvergleich

Aus der elektrochemischen Spannungsreihe können die Standardpotentiale verschiedener Elemente abgelesen werden. Sie geben das Potential gegenüber der Standard-Wasserstoffelektrode unter Normbedingungen bei  $T = 25 \text{ °C}$  an (vgl. Mortimer, Müller, 2010). Um eine möglichst große Systemspannung einer Zelle in einer Batterie zu erhalten, müssen die Potentiale der beteiligten Elemente (der Elektroden) möglichst weit voneinander entfernt liegen. Die Differenz  $\Delta E$  dieser beiden elementspezifischen Potentiale  $E^0$  beschreibt die spätere Spannung  $U$  der Zelle in einer Batterie. So weist beispielsweise das Element Lithium das geringste Standardpotential von  $E^0_{\text{Lithium}} = - 3,045 \text{ V}$  auf. Abbildung 3 zeigt den Vergleich spezifischer Kapazitäten und Standardpotentiale ausgewählter Mono-, Bi- und Multivalenter-Ionen. Hier ein kurzer Hinweis zur Nomenklatur: Das Element Lithium ist in der Lage ein Elektron aufzunehmen (mono). Aluminium ist beispielsweise in der Lage drei Elektronen aufzunehmen (multi). Die Abbildung zeigt deutlich, dass Lithium sowohl das höchste Standardpotential als auch die höchste spezifische Kapazität aufweist. Aufgrund dieser hohen Zellspannung und der hohen spezifischen Kapazität ( $c = 3829 \text{ mAh/g}$ , bezogen auf reines Metall - (Slater et al., 2013)) ist Lithium heute ein gängiges Element zur kommerziellen Fertigung von Batteriezellen. An zweiter Stelle der Abbildung steht das Aluminium mit der zweithöchsten spezifischen Kapazität von circa  $3000 \text{ mAh/g}$  mit einem Standardpotential von  $E^0_{\text{Aluminium}} = - 1,7045 \text{ V}$ . Da die Herstellung von Aluminium sehr energieintensiv ist (insbesondere Strom) und daher kostenintensiv ist, sind Aluminium-Batterien nicht weit verbreitet. Da Natrium jedoch ein vergleichbares Standardpotential wie Lithium oder Aluminium aufweist und Natrium aus Umweltaspekten von Vorteil ist (regionale Erzeugung, nicht toxisch), rücken alternative Ionen in den Fokus der Forschung und etablieren sich am Markt. Auch Magnesium-Batterien stellen einen vielversprechenden Entwicklungszeitpunkt dar (gutes Verhältnis aus Standardpotential und spezifischer Kapazität) (vgl. Huie et al., 2015).



**Abbildung 3:** Vergleich der spezifischen Kapazitäten und Standardpotentiale ausgewählter Mono-, Bi- und Multivalenter-Ionen (vgl. Gummow et al., 2018). Deutlich zu erkennen ist das hohe Standardpotential und die hohe spezifische Kapazität von Lithium. Dennoch weisen auch alternative Ionen (Natrium/Magnesium) u.a. hohe Standardpotentiale auf. Ein Diagramm mit unterschiedlichen Batterietechnologien und Energiedichten ist in Anhang 1 dargestellt. Dabei fällt besonders auf, dass die Li-Ion- und Li-Polymer-Technik den Schwerpunkt bilden.

## 2.4. Vergleich von Lithium-Ionen-Batterien (LIB) und Natrium-Ionen-Batterien (NIB)

Zu den heute bekanntesten und weit verbreitetsten Energiespeichern zählen die Lithium-Ionen-Batterien (LIB). Insbesondere die Paarung von dem hohen Standardpotential von reinem metallischem Lithium und der hohen spezifischen Kapazität sind ideal für batterietechnische Anwendungen. Ein Schema des Funktionsprinzips sowie entsprechende Reaktionsgleichungen sind in Abbildung 4 dargestellt. Bei der Oxidationsreaktion (Entladung) wird ein Elektron frei. Dieses freigewordene Elektron wird beispielsweise zur Erzeugung von Licht, Wärme oder den Antrieb von Motoren verwendet. Das einfach positiv geladene Lithium-Ion „wandert“ zur gegenüberliegenden Kathode und wird dort interkaliert (eingelagert). Durch die „mechanische“ Einlagerung von Lithium-Ionen und die dadurch einhergehende Strukturänderung zeigt das Material Ermüdungserscheinungen und altert. Die Elektroden und somit die gesamte Zelle verliert langfristig an Kapazität und wird schließlich am Ende ihres Lebenszyklus (hängt insbesondere von der Anwendung ab – meist bei einem SOH (*state of health*) von 50 %) ausgetauscht.



durch Mönche im Mittelalter an der atlantischen Küste - (Hocquet, 1990)). Nachteil der SIB ist jedoch die (im Vergleich zu Lithium) geringe spezifische stöchiometrische Kapazität bei der ersten Entladung von einem Natrium-Atom in Höhe von  $c = 380 \text{ Wh/kg}$  bei der beispielhaften Verwendung von  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$  als Kathodenmaterial in solid-state-SIB (West et al., 1988). Zum Vergleich werden an dieser Stelle gängige Kathodenmaterialien wie  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  oder  $\text{LiCoO}_2$  herangezogen. Bei der Verwendung von  $\text{LiMnO}_2$  als Kathodenmaterial ergibt sich eine spätere nominale Zellspannung von  $U_{\text{Zelle}} = 4,0 \text{ V}$  (Mauger, Julien, 2017). Das Kathodenmaterial  $\text{LiCoO}_2$  z.B. besitzt eine theoretische Kapazität von  $c = 274 \text{ mAh/g}$ . Die praktische Kapazität liegt bei  $c \approx 140 \text{ mAh/g}$ , da nur ein Teil des Lithiums dieser Struktur effektiv genutzt werden kann (Korthauer, 2013). Daher weisen Natrium-Ionen-Batterien tendenziell größere Massen und geometrische Ausmaße auf als beispielsweise Lithium-Ionen-Batterien, um die gleiche elektrische Energie (in Wh) zu speichern. Steht jedoch ein angemessener Raum zur Verfügung (abgelegene Standorte, Landwirtschaft, Mobilfunkmasten), ist die geringere Energiedichte zweitrangig. Hier spielt die NIB ihre Vorteile aus (geringer Preis, Umweltaspekte). Natrium-Ionen-Batterien können beispielsweise in Windparks oder in Groß-Photovoltaik-Anlagen als Energiespeicher eingesetzt werden. Die Anwendung im Bereich der Elektromobilität ist aufgrund der genannten Faktoren (geringe Energiedichte und somit geringe Reichweite) nur bedingt möglich. Die wirtschaftlichen und ökologischen Aspekte der NIB stellen die NIB als eine sinnvolle Alternative und Ergänzung zur traditionellen LIB dar.

Tabelle 2 zeigt einen Vergleich wichtiger Charakteristiken von Natrium- und Lithium-Ionen-Batterien. Die wichtigsten Merkmale der zu vergleichenden Ionen sind die Kapazität und der Preis. Obwohl die spezifische Kapazität des reinen Na-Metalls mit  $c_{\text{Na}} = 1165 \text{ mAh/g}$  geringer ausfällt als die Kapazität des reinen Lithium-Metalls mit  $c_{\text{Li}} = 3829 \text{ mAh/g}$ , stellt die Natrium-Ionen-Batterie eine kostengünstigere Alternative da. Der Vergleich der Kationen-Radien legt nahe, dass für einen erfolgreich reversibel ablaufenden Interkalationsprozess größere Schichtabstände/Tunnelstrukturen notwendig sind oder andernfalls ein hoher Materialstress aufgrund von einer Volumenexpansion auftritt. Dies betrifft das bekannte Alterungsphänomen von LIB. Ziel ist es ein geeignetes Wirtsmaterial zu finden, das den bei den Interkalation auftretenden Materialstress kompensieren kann. Nanostrukturierte Elektroden (Interkalationsmaterialien) besitzen das Potential die gewünschten Anforderungen an Langzeitstabilität gerecht zu werden. Um das Verhalten besser verstehen zu können ist das Verständnis des Aufbaus von hoher Wichtigkeit.

**Tabelle 2:** Vergleich der wichtigsten Kenndaten von Lithium-Ionen und Natrium-Ionen (Slater et al., 2013).

	<b>Natrium</b>	<b>Lithium</b>
<b>Kationen-Radius [Å]</b>	1,06	0,76
<b>Molare Masse [g/mol]</b>	23,0	6,9
<b><math>E^0</math> (vs. Li/Li<sup>+</sup>)</b>	0,0	0,3
<b>Kosten (Carbonate) [\$/t]</b>	150	5000
<b>Metall-Kapazität [mAh/g]</b>	1165	3829

## 2.5. Vanadium-Oxid (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> -Shcherbinait<sup>5</sup>)

Vanadium ist ein Übergangsmetall mit der Ordnungszahl 23. Es stellt ein wichtiges Element für die Industrie dar und kommt in Erzen und Mineralien (z.B. VS<sub>4</sub>) vor (Breuer, 1981). Übergangsmetalle wie das Vanadium besitzen die Eigenschaft, mehrere Oxidationszustände (V<sup>2+</sup> bis V<sup>5+</sup>) einzunehmen, neigen jedoch zu paramagnetischem Verhalten. Eine bekannte, stabile Verbindung ist beispielsweise Vanadiumoxid (V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Aufgrund der vielen möglichen Oxidationszustände<sup>6</sup> ist Vanadium bereits vielfach in Vanadium-Vanadium-Redox-Flow-Batterien im Einsatz. Da Vanadiumoxid in der kontinentalen Erdkruste häufiger als Lithium vorkommt (Anteil Erdkrinde 0,011 Gewichtsprozent, (Breuer, 1981)), in der Industrie bekannt ist und die Natrium-Ionen-Technologie als vielversprechende Nachfolgertechnologie der Lithium-Ionen-Technologie gilt (vgl. Monica Sawicki, Leon L. Shaw, 2015), beschäftigt sich diese Arbeit mit der gezielten Untersuchung von synthetisch hergestelltem VO<sub>x</sub>, das in Form von Nanorollen vorliegt. Ein Grund für die Verwendung von Vanadiumoxid liegt darin, dass mehrere Oxidationszustände möglich sind. Die Verwendung einer Nanostrukturierung des Vanadiumoxids gilt als vielversprechend, da Nanomaterialien andere Eigenschaften als bulk-Materialien aufweisen. Aufgrund dieser Tatsachen beschäftigt sich diese Arbeit mit nanostrukturiertem Vanadiumoxid (hier: Nanorollen) in Kombination mit einer spannenden zukunftssträchtigen Batterietechnologie (Natrium-Ionen-Batterie).

## 2.6. Elektrolyt & Passivierende Grenzschicht

Der Elektrolyt einer Lithium-Ionen-Batterie besteht aus einem Leitsalz und einem Lösungsmittel. Ein gängiges Leitsalz ist Lithiumhexafluorophosphat (LiPF<sub>6</sub>). Der Elektrolyt liegt häufig in Form von 1M LiPF<sub>6</sub> in 1:1 wt% EC/DMC vor. Die Verwendung eines reinen EC-Lösungsmittels ist nicht geeignet, da dies bei Raumtemperatur fest ist. Daher wird immer eine Mischung aus EC/DC oder EC/DMC verwendet. Dieses Lösungsmittel ist über einen großen Temperaturbereich flüssig. Ebenfalls sorgt die Lösungsmittelpaarung EC/DMC für Ausbildung der SEI innerhalb der ersten Lade-/Entladezyklen. Die SEI sorgt für eine hohe Langzeitstabilität der Kathoden durch Passivierung letzterer (VDE Verband der Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik e. V., 2015).

Generell wird ein Elektrolyt bevorzugt, der die folgenden Eigenschaften mitbringt (vgl. Ponrouch et al., 2015):

- Thermische & chemische Stabilität
- Nicht toxisch
- Geringer Preis
- Hydrophob
- Hohe Leitfähigkeit
- Nicht reaktiv gegenüber anderen Zellkomponenten (Stromableiter, Separator)
- Großes Potentialfenster

---

<sup>5</sup> Mineral aus der Gruppe „Oxide und Hydroxide“

<sup>6</sup> Vergleiche auch die Vanadium-Vanadium-Redox-Flow-Batterie. Es kommen folgende Oxidationszustände und Oxidationszahlen im Betrieb der Batterie vor : V<sup>2+</sup>, V<sup>3+</sup>, V<sup>4+</sup>, V<sup>5+</sup>

In Analogie zum Lithium-Elektrolyten wird nun auf den zu verwendenden Natrium-Elektrolyten eingegangen. In der Literatur wird häufig  $\text{NaClO}_4$  oder  $\text{NaPF}_6$  verwendet. Da  $\text{NaPF}_6$  ein größeres Potentialfenster als  $\text{NaClO}_4$  zulässt (3,4 V  $\text{Na}/\text{Na}^+$  anstatt 3,1 V vs.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ ) und keine hochentzündlichen Gemische bildet, wird im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich mit  $\text{NaPF}_6$  gearbeitet. In der Literatur ist dies der zweithäufig anzutreffende Elektrolyt in nicht-wässrigen Natrium-Ionen-Batterien (vgl. Bommier, Ji, 2018). Wie bereits bekannt ist, bildet sich im Betrieb der Lithium-Ionen-Batterie eine anodenseitig passivierende Feststoffphasengrenze (*englisch: solid electrolyte interface (SEI)*). Diese besteht im Falle der Verwendung von  $\text{LiPF}_6$  hauptsächlich aus Lithium-Alkylcarbonaten (Konarov et al., 2018). Die Art und die Qualität der sich ausbildenden SEI hängt maßgeblich von der Art, Mischungsverhältnis und Konzentration der verwendeten Lösungsmittel wie EC, DMC oder PC ab.

Die sich ausbildende SEI hat die Aufgabe, die Elektrode zu schützen und somit zu passivieren. Der Bildungsprozess der SEI ist innerhalb der ersten fünf Lade-/Entladezyklen zu beobachten. Auf handelsüblichen Li-Ion-Batterien ist vermerkt, dass die angegebene Nennkapazität erst nach etwa fünf vollständigen Lade-/Entladezyklen erreicht wird (Verhinderung von Gewährleistungsansprüchen). Somit wird gewährleistet, dass die Lithium-Ionen-Batterie den Kenndaten des Ausdrucks entspricht. Für Lithium-Ionen-Batterien führt der Einsatz von  $\text{LiPF}_6$  zu einer zuverlässigen und stabilen Ausbildung der SEI und nur zu einer geringfügigen Reduktion der Kapazität der Zelle. Bildet sich jedoch keine SEI oder nur partielle SEI aus, korrodieren entweder das Aktivmaterial auf der Elektrode oder die Stromableiter. Es ist ebenfalls möglich, dass sich während der Lade-/Entladezyklen die SEI wieder auflöst. Beide Prozesse führen zu einem deutlichen Kapazitätsverlust bis hin zum Versagen der Zelle.

## 2.7. Separator & Stromableiter

Ein Separator zwischen den Elektroden stellt sicher, dass es keine elektrische Kontaktierung (Kurzschluss) zwischen den beiden Elektroden gibt. Weiterhin sind die nachfolgenden Parameter erforderlich:

- Elektrischer Isolator
- Ionenleiter
- Thermische Stabilität
- Gleichmäßige Porenverteilung
- Gute Benetzung des Elektrolyten
- Geringe Ablösung von Fasern
- Nicht toxisch
- Verfügbarkeit
- Geringer Preis

In der Praxis haben sich Separatoren aus Glasfasern etabliert. Es werden ebenfalls Glasfaserseparatoren aus Borsilikatglas (Whatman – GF/A – Porengröße = 1,6  $\mu\text{m}$ , Dicke = 0,26 mm) in den Zellen dieser Arbeit verwendet. Um die elektrische Kontaktierung des Aktivmaterials der Batterie herzustellen, werden Ableitelektroden benötigt. Diese bestehen klassischerweise aus Aluminium und Kupfer (LIB). Auf der

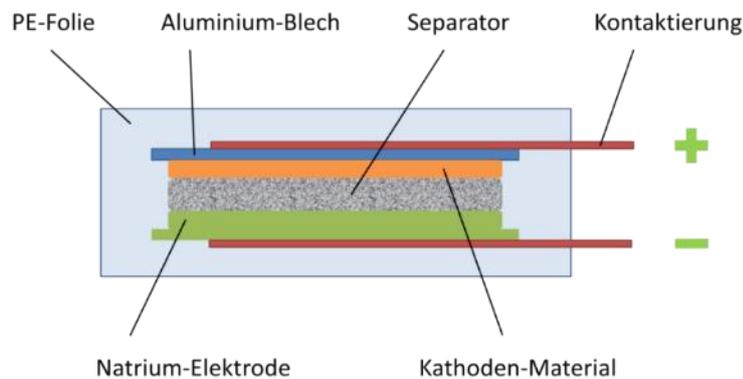
Kathodenseite wird Aluminium und auf der Anodenseite wird Kupfer verwendet<sup>7</sup>. Auf der Anodenseite wird Kupfer anstatt Aluminium verwendet, da es andernfalls zu unerwünschten Nebenreaktionen (Lithium-Aluminium-Legierungen) an der Anode kommt (Konarov et al., 2018).

## 2.8. Pouch-Zellen/Swagelok-Zellen

Um elektrochemische Messungen durchführen zu können, werden aus den gerakelten<sup>8</sup> Elektroden Batterien hergestellt. Im allgemeinen Sprachgebrauch bezeichnet eine Batterie eine Vollzelle. Eine Batterie besteht aus zwei Elektroden. Die beiden Elektroden werden als Anode und als Kathode bezeichnet. Daher resultiert die Bezeichnung „Vollzelle“.

Im Rahmen dieser Arbeit wird jedoch mit Halbzellen gearbeitet. Dies bedeutet, dass die zu analysierende Elektrode mit einer Referenz (hier: reines Natrium-Metall) elektrochemisch charakterisiert wird. Daher wird im Folgenden von Halbzellen gesprochen. Gängige Zellformen sind die Swagelok-Zelle (experimentell) sowie die Pouch-Zelle (kommerziell). Der Aufbau beider Zelltypen wird in den nächsten beiden Abschnitten näher erläutert. Weitere mögliche Bauformen sind Knopfzellen (z.B.: CR2032). Diese werden in der vorliegenden Arbeit nicht weiter erläutert oder verwendet.

Abbildung 5 zeigt den schematischen Aufbau des Innenlebens der Zelle sowie die zugehörigen Komponenten. Analog zu den Swagelok-Zellen ist es möglich, mit einem Zelldesign der Pouch-Zelle (auch *coffee-bag* Zelle genannt), größere Zellen (größere Elektrodenmaße) herzustellen.



**Abbildung 5:** Schematische Darstellung des Aufbaus einer Pouch-Zelle.

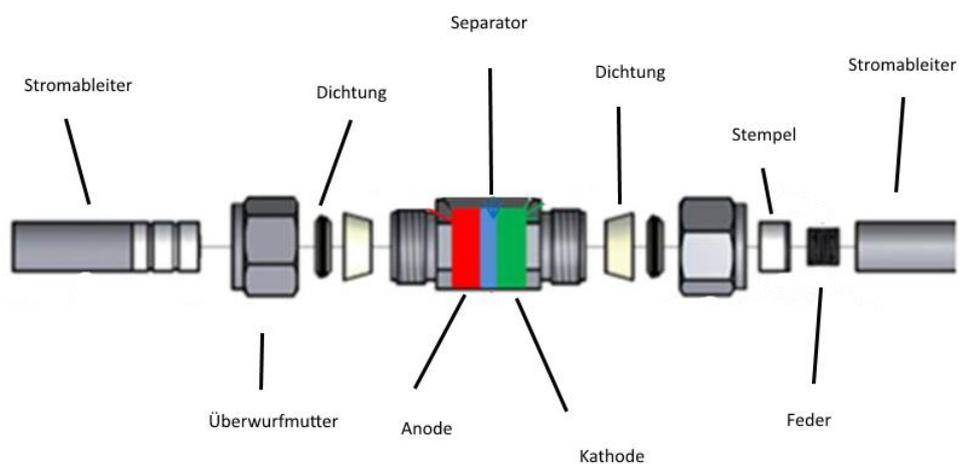
Da das „Zellgehäuse“ bei einer Pouch-Zelle aus einer Folie besteht, muss diese vor dem eigentlichen Bau der Zelle vor-verschweißt werden, sodass eine dreiseitig-verschweißter Beutel entsteht. Die Folie bzw. das verwendete Folienschweißgerät legt die maximale Größe der Pouch-Zelle fest. Durch den Einsatz von PE-Aluminium-Folien kann die Sauerstoff- und Wasserdiffusion in die Pouch-Zelle verhindert werden. Die Verwendung der Aluminium-Einlage macht das „Zellgehäuse“ diffusionsdicht. Da das vorhandene Schweißgerät nicht die notwendigen Schweißtemperaturen und -drücke nicht aufbringt, wird mit PE-Folien ohne Beschichtung und einer Inertgas-Atmosphäre gearbeitet.

---

<sup>7</sup> Als Kathode wird nach Batteriekonvention der + Pol und als Anode der – Pol der Batterie bezeichnet. Dies wird in dieser Arbeit auch für den Akkumulator beibehalten.

<sup>8</sup> Rakeln bezeichnet Materialauftrag.

Im Wesentlichen besteht die Swagelok-Zelle aus zwei Stromableitern sowie einem Separator. Abbildung 6 zeigt den schematischen Aufbau des Innenlebens einer Swagelok-Zelle<sup>9</sup>. Der Separator wird benötigt um einen elektrischen Kurzschluss innerhalb der Zelle zu verhindern. Üblicherweise besteht dieser Separator aus inertem Material wie beispielsweise Glasfasern. Um eine Gasdichtigkeit der Zelle und eine Zentrierung der Stromableiter-Stempel zu gewährleisten, werden konische Dichtungen aus Polyethylen (PE) verwendet. Um einen elektrischen Kurzschluss zwischen den Elektroden innerhalb der Zelle zu verhindern, wird eine dünne PE-Folie in das Zellgehäuse eingesetzt. Die Zelle wird mit den Überwurf-Verschraubungen verschlossen und handfest angezogen. Durch den Einsatz von reinem Natrium-Metall ist die beschriebene Gasdichtigkeit wichtig. Andernfalls würde die aus Natrium bestehende Gegenelektrode durch den Luftsauerstoff und die Luftfeuchtigkeit zu Natriumhydroxid (NaOH) oxidiert werden.



**Abbildung 6:** Schematischer Aufbau der verwendeten Zelle sowie entsprechender Komponenten (vgl. Hammer, 2012).

## 2.9. Wirkungsgrad

Um die Wirkungsgrade (Effizienzen) der Zellen zu beschreiben, wird der coulombsche Wirkungsgrad definiert. Der coulombsche Wirkungsgrad ist definiert als das Verhältnis zwischen Entladekapazität und Ladekapazität. Der coulombsche Wirkungsgrad beschreibt somit die Ladungseffizienz. Zur Berechnung letzteres werden lediglich die geflossenen Ströme  $I$  in und aus der Zelle betrachtet. Formel (1) beschreibt diesen Zusammenhang.

$$n_{\text{coulomb}} = \frac{C_{\text{Entladung}} [\text{Ah}]}{C_{\text{Ladung}} [\text{Ah}]} \quad (1)$$

Über die Ladungseffizienz lassen sich Aussagen über Verluste innerhalb der Batterie treffen. Beispielsweise gibt die Ladungseffizienz Aufschlüsse über Verluste durch Selbstentladung oder über das Ablaufen von Nebenreaktionen (z.B. Gasungsreaktionen). Es existiert eine weitere Kenngröße zur Beschreibung der Effizienz einer Zelle. Die Energieeffizienz einer Zelle betrachtet im Gegensatz zur

<sup>9</sup> Der Name Swagelok-Zelle wird auf den Hersteller Swagelok des Gehäuses zurückgeführt. Es wird ein 1/2"-Gehäuse verwendet.

Ladungseffizienz ebenfalls die anliegende Spannung an der Zelle. Somit werden bei der Energieeffizienz ebenfalls die Verluste durch auftretende Überspannungen der Zellen mit einbezogen. Mögliche Effekte durch Überspannungen sind beispielsweise ohmsche Innenwiderstände der Zellen. Gängige Fehler sind zum Beispiel die Korrosion der Stromableiter oder Übergangswiderstände durch mangelnde Verpressung oder durch eine mangelnde Kontaktierung. Formel (2) beschreibt diesen Zusammenhang.

$$n_{\text{energetisch}} = \frac{E_{\text{Entladung}} [\text{Wh}]}{E_{\text{Ladung}} [\text{Wh}]} \quad (2)$$

## 2.10. Mikrowellen-Synthese

Bei einer Mikrowellen-Synthese wird Mikrowellenstrahlung mit Wellenlängen von Millimetern bis hin zu einigen Zentimetern verwendet. Dies entspricht Frequenzen einer Größenordnung von  $f \approx 250$  MHz bis  $f \approx 250$  GHz. Durch die Verwendung der Mikrowellen werden die Atome der Reaktionslösung in Schwingung versetzt und durch diese Atombewegung entsteht Wärme.

Es existieren verschiedene Syntheserouten, um Vanadiumoxid-Nanorollen (kurz: VO<sub>x</sub>-Nanorollen) herzustellen. Es stehen beispielsweise folgenden Methoden zur Wahl:

1. Methode: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Pulver direkt mit Dodecylamin ansetzen
2. Methode: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Pulver mittels Wasserstoffperoxids (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) zu V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>\**n*H<sub>2</sub>O umsetzen und anschließend mit Dodecylamin vermischen (Kweon et al., 2007)

Da im Rahmen dieser Arbeit das Testen der VO<sub>x</sub>-Nanorollen im Vordergrund steht, wird in dieser Arbeit die erste Methode verwendet. In der Literatur ist am häufigsten die Autoklaven-Synthese vorzufinden (Kweon et al., 2007). Es besteht die Möglichkeit, eine hydrothermale Autoklaven-Synthese oder eine hydrothermale Mikrowellen-Synthese durchzuführen. Beide Methoden haben gewisse Vor- und Nachteile. Die Vor- und Nachteile beider Methoden sind in Tabelle 3 dargestellt. Aufgrund der Zeitersparnis wird ausschließlich mit der Mikrowellen-Synthese gearbeitet. Nachteilig ist jedoch, dass bei jedem Mikrowellen-Synthese-Durchgang nur eine geringe Masse an V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu VO<sub>x</sub>-Nanorollen umgesetzt werden kann.

**Tabelle 3:** Vergleich von Autoklaven- und Mikrowellen-Synthese

Mikrowellen-Synthese	Autoklaven-Synthese
+ schnell, Zeiteinsparung	- langsam, zeitaufwändig
+ bessere Kontrolle der Reaktionszeit	- Verzögerung der Reaktionszeit
+ einfache Druckmessung	- Druckmessung aufwändig
- kleine Reaktionsgefäße	+ großes Reaktorgefäß
+ geringe Masse	- schweres Gefäß

Beide Synthesemethoden werden im Rahmen dieser Arbeit kurz miteinander verglichen. Die dazu nötige Synthesevorbereitung ist für beide Methoden identisch. Da in dieser Arbeit hauptsächlich mit der Mikrowellen-Synthese gearbeitet wird, ist die Synthesevorschrift im Hinblick auf die Einwaagen auf die Mikrowellen-Synthese bezogen. Es werden die gleichen molaren Verhältnisse für die Autoklaven-Synthese verwendet.

### 3. Methodik

In diesem Kapitel werden die verwendete Methodik sowie die dazugehörigen Grundlagen kurz dargestellt. Da in dieser Art mit mehreren Methoden gearbeitet wurde, die Röntgenstrahlung zur Analyse nutzt, wird die Entstehung der Röntgenstrahlung kurz skizziert.

#### 3.1. Entstehung von Röntgenstrahlung

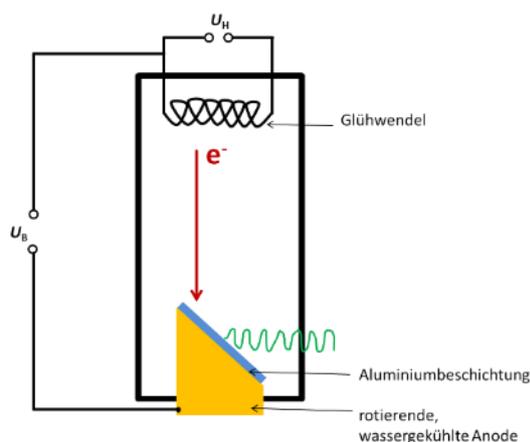
Abbildung 7 zeigt den schematischen Aufbau zur Erzeugung von Röntgenstrahlung. Es wird eine Heizspannung  $U_H$  an eine Glühwendel (Heizwendel) angelegt. Durch diese Spannung beginnt die Wendel zu glühen und Elektronen werden emittiert. Durch eine anzulegende Beschleunigungsspannung (Hochspannung im Bereich  $U \approx 80$  kV)  $U_B$  werden die von der Glühwendel emittierten Elektronen zur aluminiumbeschichteten Kupferanode beschleunigt. Es gilt folgender Zusammenhang:

$$E_{pot} = E_{kin}$$

$$eU = \frac{1}{2}mv^2.$$

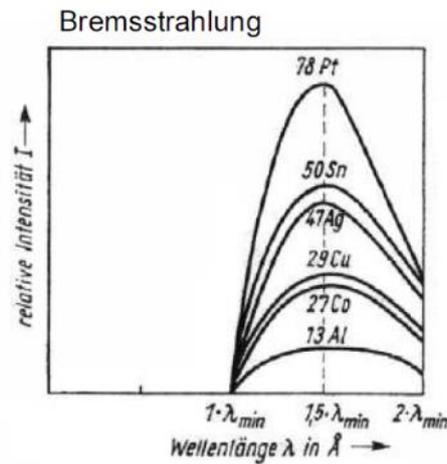
Daraus ergibt sich eine Elektronengeschwindigkeit von

$$v = \sqrt{\frac{2eU}{m}}.$$



**Abbildung 7:** Schematische Darstellung zur Erzeugung der Röntgenstrahlung. Die aus einer Glühwendel emittierten Elektronen werden zu einer wassergekühlten Anode hin beschleunigt und abgebremst. Durch die Abbremsung der Elektronen entsteht die charakteristische Bremsstrahlung. Diese verfälscht jedoch die eigentliche Analysemessung.

Beim Abbremsen der Elektronen auf der beschichteten Kupferanode entsteht die Bremsstrahlung. Die relative Intensität der Bremsstrahlung hängt jeweils vom Element der Bremsanode ab. Abbildung 8 zeigt die elementspezifische Intensität der Bremsstrahlung. Diese Bremsstrahlung stört die Messung und wird bei einem modernen Gerät wie dem Thermo Fischer ESCALAB 250 Xi Spektrometer durch einen Monochromator (siehe Abbildung 10 Bauteil 5) abgetrennt. Für die XPS-Messungen wird beispielsweise die charakteristische Strahlung, z.B.: Al K- $\alpha$ , verwendet.



**Abbildung 8:** Die relative Intensität der Bremsstrahlung hängt vom Element ab (Wittstock, 2019).

### 3.2. Röntgen-Diffraktometrie (XRD)

Eine Methode um die Partikelgröße zu bestimmen, ist die Verwendung von Röntgenstrahlung. Die Aufnahme eines Röntgen-Diffraktogramms liefert schnelle Erkenntnisse, ob beispielsweise eine durchgeführte Synthese erfolgsversprechend war oder nicht. Das Grundprinzip ist in Abbildung 9 dargestellt. Die Bragg-Gleichung ist gültig für die konstruktive Interferenz von monochromatischen Röntgenstrahlen (Verstärkung der Röntgenstrahlung). Sie liefert einen mathematischen Ausdruck um den Schichtabstand einer Probe bzw. Kristallstruktur zu beurteilen.

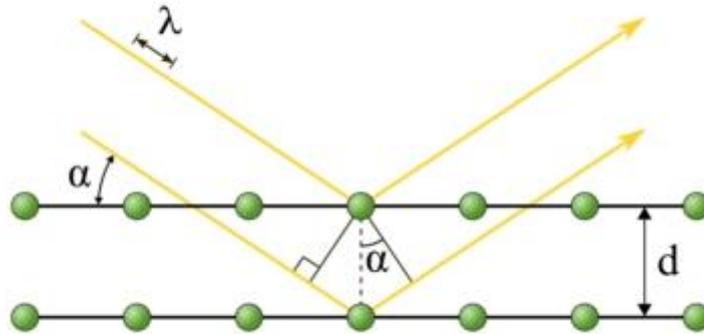
$$n * \lambda = 2 * d * \sin \Theta$$

bzw.:

$$d = \frac{n * \lambda}{2 * \sin \Theta}$$

mit  $n$  der Anzahl an beobachteten Maxima,  $\lambda$  der Röntgen-Wellenlänge, dem Einfallswinkel  $\Theta$  und dem Schichtabstand  $d$ .

Die gebeugten Röntgenstrahlen werden von einem Detektor detektiert, der im  $2\Theta$ -Winkel positioniert ist. Jede Atomschicht führt zu einer Interferenz der Röntgenstrahlung. Dies wiederum führt zu einem messbaren Signal am Detektor. Abbildung 9 verdeutlicht die einfallenden und gebeugten Röntgenstrahlen anhand von zwei Atomschichten. Gemäß obigem Zusammenhang bedeutet dies, dass kleine Schichtabstände  $d$  zu geringen Signalen am Detektor führen und große Schichtabstände  $d$  zu intensiven Signalen führen. Die Nanostrukturierung von Syntheseprobe führt daher regelmäßig zu geringen, unscharfen Signalen am Detektor.



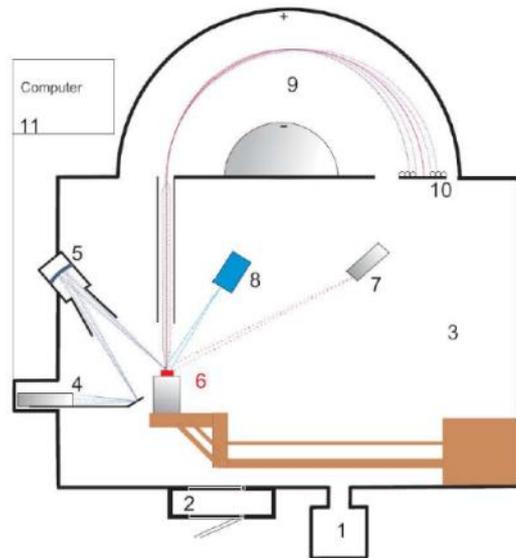
**Abbildung 9:** Grundlagen der Röntgenbeugung. Monochromatische Röntgenstrahlung trifft auf die einzelnen Atome. Wird die Bragg-Gleichung erfüllt, so kommt es zu konstruktiver Interferenz (Universität Göttingen, 2014).

### 3.3. Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Im nachfolgenden Abschnitt wird auf den Aufbau eines XPS-Geräts (*englisch: X-ray photoelectron spectroscopy*, kurz: XPS) und auf die experimentelle Datenaufnahme eingegangen. Mit dem XPS können Proben vermessen werden, die nicht flüchtig und stabil gegenüber Röntgenstrahlung sind. Die Probendicke liegt typischerweise bei  $d = 2$  mm. Bei Verwendung entsprechender Probenhalter sind auch Probendicken von bis zu  $d = 6$  mm möglich. Zum Beispiel können Fasern (beispielsweise Haare) oder Feststoffe mit dem XPS vermessen werden.

#### 3.3.1. Aufbau eines XPS Geräts

Nachfolgend wird der Aufbau eines XPS Gerätes beschrieben. Die Hauptkomponenten sind bei allen XPS-Geräten gleich. Exemplarisch wird an dieser Stelle das Gerät der Universität Oldenburg näher beschrieben. Eine Abbildung befindet sich in Anhang 11. In Abbildung 10 ist der übliche Aufbau eines XPS Geräts zu erkennen. Die einzelnen Komponenten sind in Tabelle 4 aufgeführt. Innerhalb einer Vakuumkammer (3) befinden sich die Hauptkomponenten des XPS Geräts. Das Vakuum wird mittels Vakuumpumpe (1) erzeugt. In der Präparationskammer (2) werden die zu analysierenden Proben vorbereitet. Mittels einer Röntgenquelle (4) wird Röntgenstrahlung erzeugt. Ein Monochromator (5) erzeugt eine diskrete Wellenlänge der Röntgenstrahlung. Die monochromatische Röntgenstrahlung trifft auf die Probe im Halter (6). Ein hemisphärischer Analysator (9) lenkt die Elektronen ab und die Strahlung trifft auf einen Detektor (10). Ein Computer (11) dient zur Regelung und Auswertung des Systems bzw. der Messdaten. Eine Argon Sputter-Ionenquelle (7) kann zum Reinigen einer Probe oder zum Messen eines Tiefenprofils verwendet werden. Eine flood gun (8) wird zur Ladungskompensation bei wenig leitfähigen Proben verwendet.



**Abbildung 10:** Schematischer Aufbau XPS Gerät (Wittstock, 2019).

**Tabelle 4:** Tabellierte Bestandteile des XPS-Geräts.

Nr #	Beschreibung
1	Vakuumpumpe
2	Präparationskammer
3	Vakuumkammer des Geräts
4	Röntgenquelle
5	Monochromator
6	Probe mit Probenhalter
7	Ar Sputter-Ionenquelle
8	Flood gun (Ladungskompensation)
9	Hemisphärischer Analysator
10	Detektor
11	Auswertecomputer

### 3.3.2. Qualitative Analyse

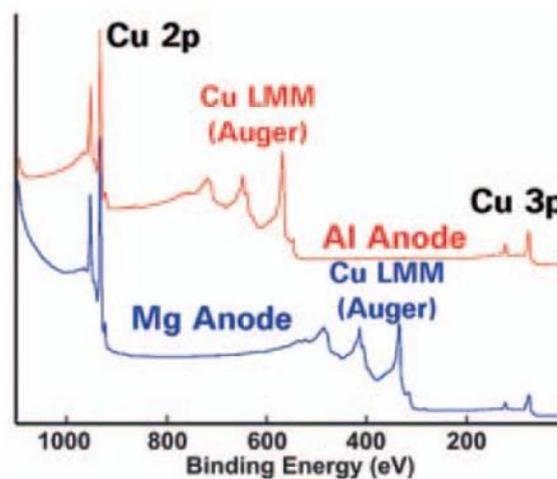
Zur Elementbestimmung mittels XPS ist das Peak-Fitting unabdingbar, um das vom XPS-Gerät aufgenommene Spektrum einer zu untersuchenden Probe interpretieren zu können. Das Ziel ist es, die chemische Zusammensetzung einer Probe quantifizieren zu können.

Zu Beginn wird nach dem Peak mit der größten Intensität gesucht. Es bedarf mindestens zwei eindeutige Treffer, um ein Element zu identifizieren. Dieser Schritt wird so oft wiederholt, bis alle Peaks des Spektrums einem Element zugeordnet wurden. Besondere Sorgfalt ist bei sich überlappenden Peaks nötig, denn mindestens zwei Peaks müssen eindeutig zugeordnet werden.

Im Anschluss an dieses Vorgehen werden die einzelnen Bindungen identifiziert sowie mit Literaturwerten verglichen. Generell ist es sinnvoll eine Referenzprobe zu vermessen. Dies dient zum einen zur Erlangung von gerätspezifischen Korrekturwerten und gibt zum anderen weitere Rückschlüsse auf die zu identifizierende Probe. So bietet es sich beispielsweise an, eine Goldprobe für die Kalibration zu verwenden und um Beispielpeaks aufzunehmen. Dies ist zum Beispiel interessant, wenn in einer Probe potentiell Goldphasen/Goldanteile vorhanden sind. Hilfreich bei der qualitativen Analyse ist ebenfalls, wenn Hintergrundinformationen zu möglichen Oberflächenschichten einer Probe bekannt sind.

Da es prinzipiell möglich ist, dass die Probe durch die Röntgenstrahlung verändert/ beschädigt wurde, ist es sinnvoll, nach Ende aller XPS-Messungen eine Kontrollmessung durchzuführen. Diese kann im Anschluss mit der Eingangsmessung verglichen werden. Zeigen sich keine Abweichungen, ist davon auszugehen, dass sich die Probe während der Messung nicht verändert hat.

Während der quantitativen Analyse können unter anderem Widersprüche auftreten, denn es treten unter Umständen Auger-Peaks auf. Auger-Peaks sind elementspezifische Peaks der jeweiligen Röntgenröhre. Um diese zuzuordnen, wird ein weiterer Scan mit beispielsweise einer Magnesium (Mg) Röntgenröhre aufgenommen. Die Auger-Peaks würden in diesem Falle eine Verschiebung von genau 233 eV erfahren. Wird diese Verschiebung nicht wahrgenommen, so sind die zu untersuchenden Peaks nicht auf Auger-Peaks des jeweiligen Elements zurückzuführen, sondern auf andere probenspezifische Peaks. Diese Methode wird auch bezeichnet als „*Testing for Auger-signals*“. Dieser Sachverhalt wird in Abbildung 11 dargestellt.



**Abbildung 11:** Auger Signale einer Mg-Anode und einer Al-Anode (Wittstock, 2019).

### 3.4. Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (XANES)

Die Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (XANES) ist eine gut etablierte Methode in der Materialwissenschaft, um die magnetischen, strukturellen sowie elektrischen Eigenschaften einer Probe näher zu untersuchen. Dadurch ist es möglich, Rückschlüsse auf die chemische Umgebung von Atomen und Strukturen zu ziehen. Es handelt sich um eine elementspezifische Analysemethode. Von der Probe wird hochenergetische Röntgenstrahlung absorbiert, sodass Elektronen ausgehend von ihrem Grundzustand angeregt werden. Die Elektronen gehen dabei in höhere Energiezustände über. Dies geschieht vorzugsweise an den Kanten (Nahkanten-Absorption). Durch eine schrittweise Erhöhung der

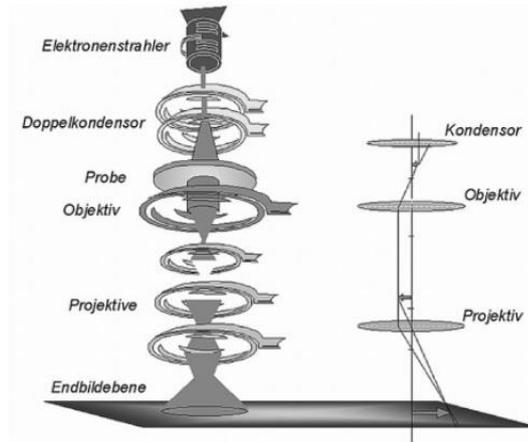
Intensität der Röntgenstrahlung können Absorptionsspektren aufgenommen werden, die die Bindungsenergien der entsprechenden Probe widerspiegeln. Dies wird auch als Feinstruktur bezeichnet (vgl. Grant S. Henderson et al., 2014).

### **3.5. Rasterelektronenmikroskopie (REM)**

Die Rasterelektronenmikroskopie stellt heutzutage eine hochauflösende, bildgebende Methodik dar, um eine Oberflächenanalyse von verschiedenen Materialien durchzuführen. Dazu wird auf mikroskopischer Ebene mittels eines Elektronenstrahls die zu untersuchende Probe abgerastert. Durch die induzierten Wechselwirkungen mit den Atomen der Probe werden Signale erzeugt, die wiederum detektiert und von einer Software zu einem hochauflösenden Bild der Probe zusammengesetzt werden. Es können Bilder mit einer Auflösung im Bereich von Nanometern erzeugt werden. Aufgrund dieser Auflösung eignet sich diese Analyseverfahren besonders, um dreidimensionale Nanostrukturen zu untersuchen. Anwendung findet die REM im Bereich der Materialwissenschaften, Biologie oder der Halbleiterforschung. Durch die Kombination der REM Technologie mit energiedispersiver Röntgenstrahlung (EDX) können nicht nur hochauflösende Bilder erzeugt werden, sondern auch Bildbereiche auf bestimmte Elementzusammensetzungen hin untersucht werden. So können Aussagen über die Probenstruktur als auch qualitativ über dessen Zusammensetzungen getätigt werden.

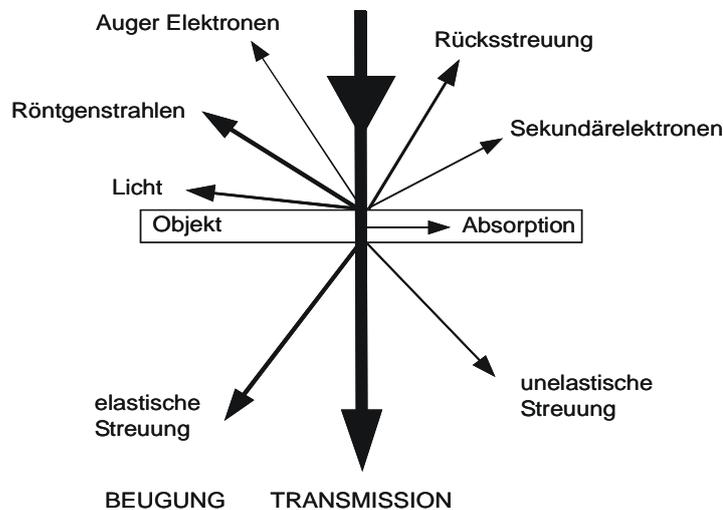
### **3.6. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)**

Der Grundlegende Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskop ist vergleichbar mit dem Aufbau eines gewöhnlichen Lichtmikroskops. Jedoch wird anstatt mit Licht mit Elektronen gearbeitet. Das Lichtmikroskop verwendet Glaslinsen und das Elektronenmikroskop verwendet elektromagnetische Felder zur Ablenkung des Lichts bzw. der Elektronen. Ein weiterer Unterschied stellt die Umgebungsbedingung dar. Das Lichtmikroskop kann in der Atmosphäre verwendet werden. Da jedoch bereits die Partikel und Moleküle in der Umgebungsluft durch Elektronen gestreut werden, wird bei der TEM mit einem Hochvakuum gearbeitet. Abbildung 12 zeigt den Vergleich eines Lichtmikroskops mit einem Transmissionselektronenmikroskop. Anstatt der Augen als „Empfänger“ der Lichtsignale beim Lichtmikroskop wird beim TEM mit einem fluoreszierenden Leuchtschirm (z.B. ZnS) zur Grobübersicht und mit CCD-Kameras (*charge coupled device*) zur eigentlichen Aufnahme der Signale gearbeitet.



**Abbildung 12:** Vergleich Elektronenmikroskop mit Lichtmikroskop (Thomas, Gemming, 2013). Links ist das Prinzip eines Elektronenmikroskops dargestellt.

Abbildung 13 verdeutlicht die Wechselwirkungen der einfallenden Strahlung mit der zu untersuchenden Probe. Die Probe muss dabei sehr dünn sein und wird üblicherweise auf ein mit Kohlenstoff beschichtetes Kupfernetz aufgebracht (Erhöhung der Leitfähigkeit). Insbesondere die transmittierten Elektronen werden in der Bildebene/CCD-Kamera registriert. Ebenfalls können Streuprozesse und Absorption stattfinden. Diese unerwünschten Randprozesse führen dazu, dass es einen diffusen Untergrund gibt. Entsprechend wird der Kontrast und die Auflösung verschlechtert.



**Abbildung 13:** Objektwechselwirkungen mit hochenergetischen Elektronen (vgl. Fortgeschrittenen Praktikum, 2017).

### 3.7. Thermogravimetrie (TGA)

Die Thermogravimetrie stellt eine Analysemethode des temperaturabhängigen Masseverlusts eines Stoffes dar. Dazu wird der zu untersuchende Stoff eingewogen und unter einer Atmosphäre erhitzt. Währenddessen wird die Massenänderung gemessen. Es kann beispielsweise mit einer Sauerstoffatmosphäre oder eine Inertgas-Atmosphäre gearbeitet werden. Soll gegebenenfalls die Oxidation von Kohlenstoff thermogravimetrisch untersucht werden, wird eine Sauerstoffatmosphäre

genutzt. Durch das Erhitzen findet die Oxidation von Kohlenstoff zu Kohlenstoffdioxid statt. Soll jedoch keine Oxidation des Kohlenstoffs stattfinden, wird mit einer Inertgas-Atmosphäre (z.B.: Stickstoff) gearbeitet. Die vom Gravimeter aufgezeichneten Masseänderungen sind auf die abgelaufenen Redoxreaktionen zurückzuführen. So können zum Beispiel Aussagen über die chemische Zusammensetzung des eingewogenen Stoffes getroffen werden.

### 3.8. Oberflächenbestimmung mittels Stickstoffsorption

Um die Oberfläche eines Pulvers oder eines porösen Materials zu bestimmen, kann beispielsweise eine Stickstoffsorptionsmessung als analytische Bestimmungsmethode eingesetzt werden. Diese Methode findet häufig in der Materialwissenschaft und Chemie Anwendung, um Adsorptionsvorgänge von Prozessen (z.B. Katalyse-Prozesse) besser bewerten und optimieren zu können. Zur Analyse einer Probe wird diese ausgeheizt, gewogen und evakuiert. Durch einen langen Evakuierungsvorgang wird die Probe entwässert. Ein weiterer Wiegevorgang bestimmt nachfolgend die effektive Masse der Probe. Anschließend wird Stickstoff über die Probe geleitet und anhand des Druckverlaufs und der hinzugewonnenen Masse an Stickstoff auf die Oberfläche und dessen Porosität geschlossen. Brunauer-Emmett-Teller (Abkürzung: BET) stellten eine Gleichung auf, um eine entsprechende spezifische Oberfläche einer Probe berechnen zu können (vgl. Dogan et al., 2006).

### 3.9. Messung der Leerlaufspannung

Um nach der Herstellung der Zelle, einen Überblick über die Güte der Zelle zu erhalten, wird die Leerlaufspannung gemessen. Beträgt  $U_{\text{Leerlauf}} \approx 0 \text{ V}$ , ist die Zelle defekt und wird aussortiert. Beim Anliegen einer Spannung von  $U_{\text{Leerlauf}} = 2 - 3 \text{ V}$  kann mit der Zelle weiter verfahren werden.

### 3.10. Zyklovoltammetrie

Die zyklische Voltammetrie (ZV) stellt ein Verfahren dar, um ein tiefgehendes Verständnis der ablaufenden Elektrodenprozesse zu erhalten. Dazu wird an einer Arbeitselektrode (die zu untersuchende Elektrode - *Englisch: working electrode (WE)*) in einem Elektrolyten ein linear ansteigendes oder abfallendes Potential alternierend angelegt (vgl. Sägezahnspannung). Befinden sich elektrochemisch aktive Spezies im Elektrolyten/ an der Elektrode, so werden diese bei einem anliegenden, charakteristischen Potential oxidiert oder reduziert. Aus dem charakteristischen Potential lassen sich Rückschlüsse auf die vorhandenen Spezies ziehen. Ebenfalls kann diese Methode herangezogen werden, um einen Überblick zu erhalten, ob elektrochemische Reaktionen in einem gewissen Spannungsfenster ablaufen. Dies kann zum Beispiel verwendet werden, um die Lade-/ Entladespannung der Batterie festzulegen.

### 3.11. Laden/Entladen

Aus den Ergebnissen der Zyklovoltammetrie kann auf ein Spannungsfenster für die Ladung/Entladung der Batterie geschlossen werden. Es gibt zwei gängige Lademethoden:

- Konstantstrom (CC - *constant current*)
- Konstantspannung (CV - *constant voltage*)

Ebenfalls ist eine Kombination dieser beiden Methoden geläufig (CCCV - *constant current constant voltage*). Bei Verwendung der galvanostatischen Betriebsweise (CC) wird die Zelle bis zu einem zuvor definierten Potential geladen bzw. entladen. Aufgrund von Begleitreaktionen oder der nicht ausreichend zur Verfügung stehenden Reaktionsspezies, wird eine Überspannung erreicht. Durch einen zu hoch gewählten Lade-/Entladestrom wird dies forciert. Dies resultiert ebenfalls in einer unvollständigen Ladung/Entladung der Batterie. So können beispielsweise mittels Konstantstrom-Verfahren nur circa 80 % des Ladezustands in Bezug auf die Gesamtkapazität der Batterie (*Englisch: state-of-charge* - SOC) erreicht werden. Dies deckt sich beispielsweise mit den Angaben der Ladedauer von Elektroautos, die 80 % ihrer Batterieladung in  $t = 30$  min erreichen. Gängige Ladegeräte für LIB in Smartphones und Notebooks verwenden die CCCV-Methode. Um höhere Ladezustände von bis zu 100 % zu erreichen, muss der Akku potentiostatisch (CV) geladen werden. Die Ladespannung wird bis zu einer festgelegten Abschaltspannung konstant gehalten, bis der Ladestrom auf beispielsweise  $1/10$  (entspricht einer Laderate von  $0,1$  C) des ursprünglichen Ladestroms gesunken ist. Eine generelle potentiostatische Ladung ist zu vermeiden, da direkt das Abfließen von unerwünschten Nebenreaktionen (z.B. Bildung von Wasserstoff) begünstigt wird.

## 4. Experimentaltteil

In diesem Abschnitt werden die verwendeten experimentellen Methoden näher erläutert. Weitere nennenswerte Informationen sind bei Bedarf dem Anhang zu entnehmen (als Hinweis ergänzt). Da der Fokus des Experimentaltteils auf dem Syntheseweg der Mikrowelle beruht, finden sich die Ausführungen zu einem alternativen Syntheseweg (Autoklave) im Anhang.

### 4.1. Synthese

Zur Synthese von Vanadiumoxid-Nanorollen werden Vanadiumpentoxid, Dodecylamin, Ethanol (rein) sowie destilliertes Wasser benötigt. Die verwendeten Chemikalien und deren Qualität sind im Chemikalienverzeichnis aufgelistet. Die Edukte Vanadiumpentoxid und Dodecylamin werden in einem molaren Verhältnis von 1:1 eingewogen und mit  $V = 5$  ml Ethanol vermischt und für eine Zeit  $t = 1$  h mit einem Magnetrührer bei  $r = 250$  rpm verrührt. Nach Ablauf der Rührzeit von  $t = 1$  h wird  $V = 15$  ml destilliertes Wasser aufgefüllt, sodass ein Gesamtvolumen der Syntheselösung von  $V_{\text{ges}} = 20$  ml entsteht.

Diese Syntheselösung wird für eine Zeitspanne von  $t = 48$  h bei Raumtemperatur ( $T = 20^\circ\text{C}$  und  $r = 250$  rpm) mit einem Magnetrührer gerührt. Um einer Verdunstung der Syntheselösung entgegenzuwirken, werden die Mikrowellen-Vails mit Parafilm (Markenname, dehnbare Maskierfolie) abgedeckt. Um eine möglichst große Ausbeute der Vanadiumoxid-Nanorollen-Synthese zu gewährleisten, werden die Syntheselösungen bereits in den Mikrowellen-Gefäßen (*engl. Vails*) ( $V = 30$  ml) angesetzt. Es ist zu beachten, dass die Mikrowellen-Vails nur maximal zu  $2/3$  ihres Gesamtvolumens befüllt werden dürfen. Andernfalls können die Mikrowellen-Vails aufgrund des hohen Synthesedrucks explodieren oder überlaufen (führt zur Verschmutzung und Beschädigung der Mikrowelle; ebenso wird die Probe ggf. kontaminiert). Abbildung 14 zeigt die befüllten Vails während des Rührvorgangs. Es wurde ein eigener Vail-Halter konstruiert und 3D gedruckt (orange).

Hinweis: Aufgrund des hohen Synthesedrucks und des Vorhandenseins von Ethanol (Lösungsmittel greift sehr wahrscheinlich Septum an; laut Beständigkeitstabelle bei Raumtemperatur und Normaldruck stellt dies keinen Nachteil dar, daher Vorsichtsmaßnahme) werden für jede neue Mikrowellen-Synthese, neue Septen zum Verschließen der Vails verwendet.



**Abbildung 14:** Vorbereitung der Vanadiumoxid-Nanorollen-Synthese in den entsprechenden Mikrowelle-Vails. Die Vails werden mit einem Septum verschlossen. Es wurde ein Vail-Halter selber konstruiert und mit einem 3D-Drucker angefertigt. Zu erkennen ist ein orangener Feststoff an der Gefäßwand sowie eine orange-roter Bodensatz.

### Mikrowellen-Synthese von $\text{VO}_x$ -Nanorollen

Es wird eine Mikrowelle vom Typ Discover der Firma CEM verwendet. Bauartbedingt können Mikrowellen-Vails der Größe  $V = 10$  ml und  $V = 30$  ml verwendet werden. Um eine möglichst große Ausbeute der Synthese (Hinweis: Überdurchschnittlich lange Syntheszeiten für eine Mikrowellensynthese; mündliche Anmerkung CEM-Vertriebsmitarbeiter) zu erhalten, werden nur Vails der Größe  $V = 30$  ml verwendet. Um die Bildung der Vanadiumoxid-Nanorollen zu begünstigen, wird während der Synthese nicht gerührt.

Für die Mikrowellen-Synthese der Vanadiumoxid-Nanorollen werden folgende Syntheseparameter eingestellt:

- $T = 180$  °C
- $t = 8$  h
- kein Rühren während der Synthese
- maximal zulässiger Druck  $p = 20$  Bar
- maximale Leistung  $P = 200$  W

Nach Ablauf der Syntheszeit von  $t = 8$  h wird das Mikrowellen-Vail mittels Druckluft heruntergekühlt. Der Kühlprozess stellt sicher, dass die angegebene Syntheszeit auch eingehalten werden kann. Würde das Vail nicht heruntergekühlt werden, ergäbe sich eine Unschärfe in der Syntheszeit (Nachreaktion

durch Temperatur ohne Mikrowelleneinwirkung). Das automatische, aktive Kühlen per Druckluft ist ein deutlicher Vorteil gegenüber der hydrothermalen Synthese in einem Stahl-Autoklaven. Die Autoklaven zur hydrothermalen Synthese sind aus speziellem Werkzeugstahl gefertigt, der eine hohe Masse aufweist. Da diese Eigenmasse bei jeder Synthese auf- und abgekühlt werden muss, verlängert die Eigenmasse die Auf- und Abkühlzeiten des Autoklaven und der Synthese und führt zu einer Unschärfe der Syntheseparameter (Zeit, Temperatur).

### **Synthese-Nachbereitung / Aufarbeitung der Syntheselösung**

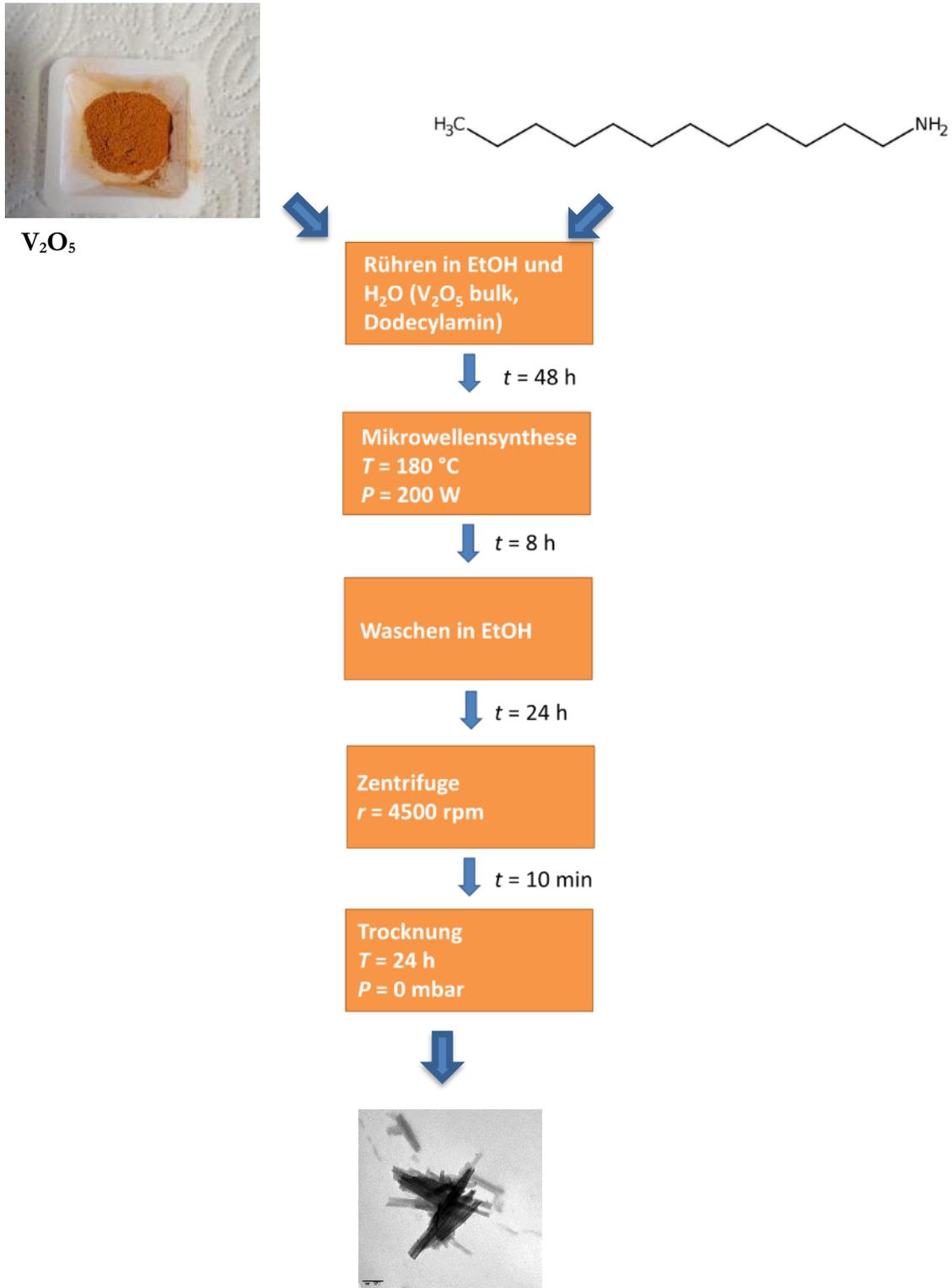
Beide Syntheseverfahren (Mikrowelle, Autoklave (s. Anhang)) werden auf die gleiche Art und Weise durch einen Ethanol Waschschrift aufgearbeitet. Dazu wird zu den Mikrowellen-Vails bzw. dem Autoklaven Ethanol (99,8%) hinzugefügt und bei  $r = 250$  rpm über Nacht gerührt.

Die Vanadiumoxid-Nanorollen werden mit einer Zentrifuge bei  $r = 4500$  rpm für  $t = 5$  min portionsweise abzentrifugiert. Nach jedem Zentrifugieren wird das Zentrifugen-Röhrchen erneut mit Ethanol aufgefüllt, um die restliche Reaktionslösung weiter abzuzentrifugieren (Erhöhung der Ausbeute).

Nach Abschluss des Zentrifugierens werden die Vanadiumoxid-Nanorollen über Nacht in einem Vakuumtrocknen bei  $T = 80^\circ\text{C}$  und  $p = 0$  mbar getrocknet. Im Anschluss an das Trocknungsverfahren wird das Syntheseprodukt mit einem Mörser zu einem feinen Pulver gemahlen und luftdicht abgefüllt.

Abbildung 15 zeigt den Syntheseweg beginnend bei der Synthesevorbereitung bis hin zur Trocknung der Vanadiumoxid-Nanorollen. Zur Synthese und Aufreinigung der Vanadium-Röhren wird eine Gesamtzeit von fünf Tagen benötigt.

Hinweis: Aufgrund der Nanostrukturierung sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass ein geeigneter Atemschutz (P3) beim Mörsern zu tragen ist. Studien zufolge, weisen Nanomaterial ähnliche Langzeitnebenwirkungen wie beispielsweise Asbestfasern auf. Asbestfasern sind heutzutage noch in nahezu allen Gebäuden vor Baujahr 1994 vorzufinden (Meier, 2012). Daher ist bei den verwendeten  $\text{VO}_x$ -Nanorollen auf die Einhaltung der Arbeitssicherheit (Atemschutzmaske P3) zu achten.



**Abbildung 15:** Herstellungsrouten der  $VO_x$ -Nanorollen, eigene Darstellung.

## 4.2. Charakterisierung des getrockneten Syntheseprodukts

Innerhalb dieses Kapitels soll näher auf die Charakterisierungen der Synthesen eingegangen werden. Die Synthesen werden sowohl mittels Röntgenbeugung (XRD) sowie mit der Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) analysiert. Weiterhin werden eine Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie) und eine thermogravimetrische Analyse (TGA) durchgeführt.

Es wird mit den visuellen Methoden begonnen. Anschließend werden die strukturellen Methoden eingesetzt.

### 4.2.1. Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM)

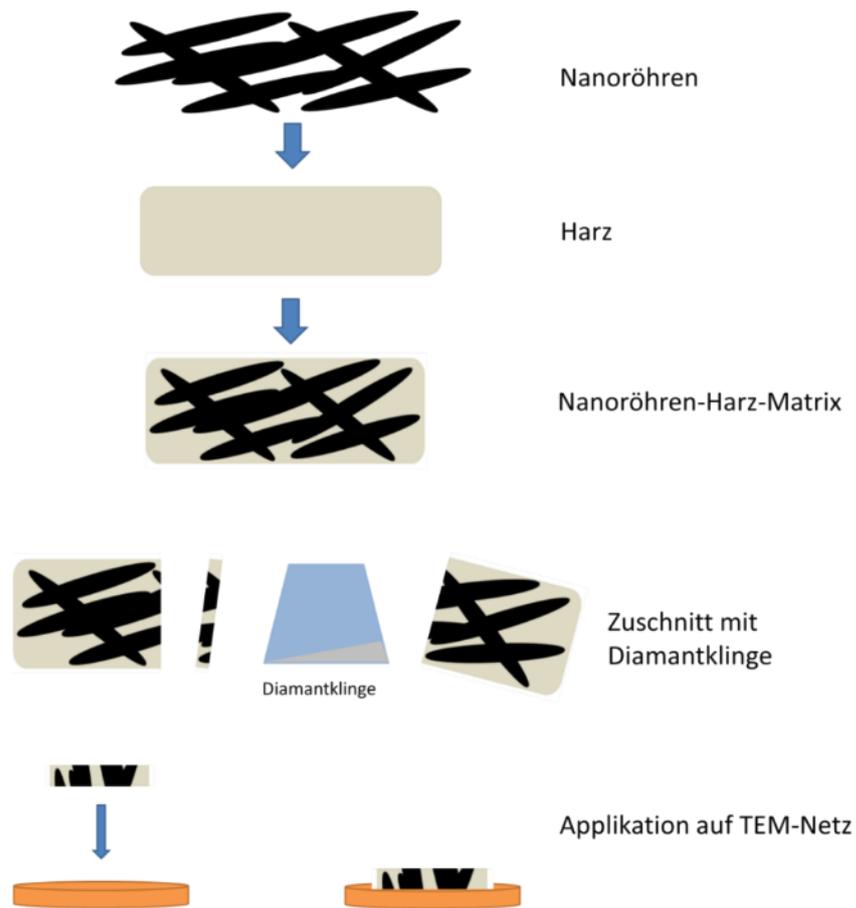
Die synthetisierten Vanadiumoxid-Nanorollen werden mit Hilfe des TEMs sowie HR-TEMs (*engl.: high resolution*) analysiert. Diese bildgebenden Verfahren werden zu Beginn zur Analyse der Morphologie verwendet.

#### Präparation

Zur Probenpräparation wird eine Spatelspitze der Vanadiumoxid-Nanorollen in einem Rollrandglas mit einem Ultraschallbad in Isopropanol für  $t = 10$  min fein dispergiert. Die mit Kohlenstoff beschichteten TEM Netze (Die Kohlenstoffbeschichtung der TEM-Grids dient der Erhöhung der Leitfähigkeit der TEM-Grids sowie applizierter Probe.) (*engl.: TEM-grids*) werden zwei Mal mit jeweils  $V = 10 \mu\text{L}$  mit einer Eppendorf-Pipette betropft und unter Raumbedingungen über Nacht in einer Petrischale getrocknet. Anhang 2 zeigt die fertig präparierten TEM-Grids in einer Petrischale.

#### Präparation Querschnitts-TEM

Zur Präparation einer *cross-sectional* TEM-Aufnahme wird das Vanadiumoxid-Nanorollen-Pulver in einer Harzmatrix fein dispergiert und zentrifugiert. Das Harz (Plano, LR WHITE) härtet nach einer Zeit von  $t = 24$  h aus. Um eine hochwertige Probe zu erhalten, werden 25 Schichten mithilfe einer Diamantklinge  $D_{\text{Schicht}} = (60 - 70) \mu\text{m}$  von dem Harz-Block mit den eingebetteten  $\text{VO}_x$ -Nanorollen abgetrennt. Die anfänglich 25 Schichten werden nicht weiter betrachtet, um eine gewisse Qualität der Schichten zu gewährleisten. Die 26. Schicht wird auf einem Kohlenstoff-TEM-Netz fixiert. Eine noch dünnere Schicht ist nicht möglich, da andernfalls die notwendige Stabilität nicht mehr gewährleistet ist. Eine zu dicke Schicht ist nicht mehr transparent genug, um daran TEM zu messen. Die notwendigen Prozessschritte zur Probenpräparation sind in Abbildung 16 dargestellt.



**Abbildung 16:** Schematische Darstellung Probenpräparation zur Querschnittsaufnahme, eigene Darstellung. Es werden 25 Schichten abgetragen und nicht weiter betrachtet. Die 26. Schicht wird auf dem TEM-Netz zur weiteren TEM Analyse fixiert; eigene Abbildung.

#### 4.2.2. Röntgenbeugung (XRD)

Mittels Röntgendiffraktometrie wird die Kristallstruktur der Syntheseprodukte untersucht. Weiterhin wird die Diffraktometrie verwendet, um die hergestellten Elektroden und die zyklisierten Elektroden hinsichtlich ihrer Kristallstruktur zu charakterisieren.

##### Pulver

Das fein gemahlene Vanadiumoxid-Nanorollen-Pulver wird zur Messung mittels Pulverdiffraktometer in einen Pulverprobenträger gefüllt (siehe Abbildung 17). Da zur Analyse des Pulvers nur eine geringe Menge verwendet wird, muss ein Abstandshalter aus Polymethylmethacrylat (PMMA, Handelsbezeichnung Acrylglas, *eng. spacer*) unter das Pulver gelegt werden. Anschließend wird mit einer handelsüblichen Cutter-Klinge das Pulver zu einer homogenen Fläche abgezogen und somit überschüssiges Material entfernt.

Hinweis: Staubbildung vermeiden (FFP3-Maske verwenden).



**Abbildung 17:** Objektträger zur Pulvermessung mittels XRD. Eigene Aufnahme. Es wird ein Abstandshalter (*spacer*) (Material PMMA) unter das Pulver gesetzt, um auch geringe Pulvervolumen messen zu können. Die orangefarbene Probe oben stellt das Eduktmaterial an Vanadiumoxid dar. Ein leichter Farbtrend über grün (mitte) hin zu schwarz (unten) ist zu erkennen.

### Elektroden

Die Probenpräparation des zyklisierten Batteriematerials funktioniert wie nachfolgend beschrieben. Aufgrund einer möglichen Oxidation der Batteriematerialien, werden die XRD-Proben in einer Handschuhbox (*engl. glove-box*) unter Inertgas (Argon) präpariert. Da das Diffraktometer nicht unter Inertgas steht, werden die Batterieproben zwischen zwei Kapton-Folien gespannt und in den Probenhalter eingesetzt. Dieser besteht aus drei Polyethylen-Ringen (PE-Ringe), die die Folien einspannen und somit die Probe fixieren und so vor der Luftatmosphäre schützen. Die PE-Ringe werden in einen Probenhalter eingelegt (ähnlich Probenhalter für Pulver; ohne Abbildung). Abbildung 18 zeigt die vorbereitete Batterie-Elektroden-Probe zwischen zwei Schichten Kapton-Folie.



**Abbildung 18:** Fertige, unter Argon präparierte Batterieelektrode. Zwei Kapton-Folien schützen die Probe vor einer möglichen Oxidation an Luft.

Die Präparate werden in ein Probenmagazin mit Probenwechsler des Diffraktometers eingelegt und mit folgenden Parametern vermessen:

- Spannung  $U = 40 \text{ kV}$
- Strom  $I = 40 \text{ mA}$
- Winkelbereich  $2\Theta = 2,5 - 50^\circ$
- Schrittweite (step-size) =  $0,013^\circ$

#### 4.2.3. Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie)

Die Infrarot-Spektroskopie soll Aufschlüsse über die vorhandenen Bindungen des Syntheseprodukts geben. Es wird das Edukt-Material mit dem Syntheseprodukt verglichen

#### 4.2.4. Untersuchung der Elektroden mittels XPS

Zur Untersuchung der zyklisierten Elektroden werden diese nach dem Laden bzw. Entladen unter Inertgas (Ar) zerlegt, in kleinere Stücke geschnitten und in einem Rollrandglas luftdicht verschlossen. Diese werden ausgeschleust und für die Vermessung im XPS weiter vorbereitet. Dazu werden die Elektroden mit einem fusselreien Tuch (z.B. Kimtech) getrocknet (Elektrolytreste) und auf einem Probenträger mit doppelseitigem Kohlenstoff-Klebeband befestigt. Dies sorgt für die notwendige elektrisch leitende Verbindung zwischen Probe und XPS-Gerät.

Es werden folgende Parameter des XPS-Geräts verwendet:

- Ladungskompensation über *flood-gun*
- Mono-Anode  $650 \mu\text{m}$
- Passenergie pro Multi-Spektrum:  $20 \text{ eV}$

Energiekanäle pro Multi-Spektrum  $\approx 1.000$  Kanäle

### 4.3. Fertigung der Elektroden

Um aus den VO<sub>x</sub>-Nanorollen fertige Elektroden für elektrochemische Anwendungen zu erhalten, müssen den VO<sub>x</sub>-Nanorollen weitere Additive hinzugefügt werden. Beispielsweise weisen die reinen VO<sub>x</sub>-Nanorollen eine geringe elektrische Leitfähigkeit ( $\sigma = 1,1 * 10^{-6} \mu\text{S}/\text{cm}$ ; bei Raumtemperatur; experimentell mittels Impedanzspektroskopie bestimmt) auf. Um jedoch eine hinreichend elektrische Kontaktierung zu den Stromableitern zu gewährleisten, werden den VO<sub>x</sub>-Nanorollen Leitruße hinzugefügt. Es gibt unterschiedliche Qualitäten an Leitrußen, je nach Anwendung.

Da die auf die Elektroden aufgerakelte Elektrodenmasse nach dem Trocknen der Elektroden zu spröde ist, wird der Elektrode ebenso ein Bindungsmittel (vergleichsweise wie Kleber) hinzugefügt. Dies sorgt für einen Verbund der Komponenten sowie für eine Flexibilität der Elektrodenmasse auf dem Stromableiter (eine Art Bettungsmatrix). Im Rahmen meiner Arbeit werden als Aktivmaterial VO<sub>x</sub>-Nanorollen, PVDF-Binder sowie Carbon Black SuperP 99% verwendet. Das Lösungsmittel ist N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP). Die verwendeten Qualitäten sind dem Chemikalienverzeichnis zu entnehmen.

Gemäß oben genannter Zusammensetzung wird folgendes prozentuales Masseverhältnis (wt% *weight %*) der Edukte eingestellt (ein gängiges Mischungsverhältnis 7:2:1 der Elektrodenpaste (Slurry) sieht wie folgt aus (vgl. Tang et al., 2019)):

- 70wt % synthetisierte V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Nanorollen je nach Parameter
- 20wt % PVDF
- 10wt % Carbon Black SuperP 99%
- NMP

Da die verwendete Rührmethode mit einem Rührfisch im Rollrandglas große Verluste (Rührfisch selber, Glaswand) aufweist, bietet es sich an, die Elektroden-Paste auf eine Gesamtmasse von  $m_{\text{ges}} = 1 \text{ g}$  ohne NMP auszulegen. Wird die Pasten-Menge zu klein, ist zu wenig Material nutzbar. Ebenfalls ist ein größerer Ansatz zu vermeiden, da eine homogene Vermischung nicht mehr sichergestellt werden kann. Gleichzeitig liefert die Mikrowellen-Synthese zu wenig Syntheseprodukt.

#### Ablauf der Pasten-Herstellung

Um die Elektroden-Paste zu erhalten, wird folgendermaßen vorgegangen:

1. Einwaage der Edukte
  - 700 mg synthetisierte V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Nanorollen
  - 200 mg PVDF
  - 100 mg Carbon Black SuperP 99%
2. Rollrandglas mit ca. der Hälfte an NMP füllen ( $V = 2 \text{ mL}$ )
3. Schrittweise Zugabe von PVDF-Binder, um eine kleberartige Matrix zu erhalten. Diese Matrix dient zur Aufnahme des Leitruß sowie des Aktivmaterials (hier: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).
4. Schrittweise Zugabe des Leitrußes
5. Schrittweise Zugabe des Aktivmaterials

Um eine homogene Verteilung der Partikel innerhalb der Paste zu erhalten, muss zwischen den einzelnen Schritten der Edukt-Zugabe eine Wartezeit von  $t = 1$  h liegen. Nach Zugabe aller Edukte wird die angesetzte Paste über Nacht bei  $r = 250$  rpm gerührt. An dieser Stelle sei angemerkt, dass im Rahmen dieser Arbeit ein Rollrandglas mit Magnetrührer sowie Rührplatte verwendet wurde. Um eine fein dispergierte Paste zu erhalten, sollte der Einsatz eines kommerziellen Rührwerks in Erwägung gezogen werden. Bei der schrittweisen Zugabe aller Komponenten kann die Viskosität zu hoch werden. In diesem Falle wird NMP hinzugefügt. Die Menge an zugesetztem NMP hängt von den Randbedingungen im Labor ab (z.B. Temperatur, Luftdruck, etc.). Um ein übermäßiges Verdunsten des NMP während des Rührvorgangs über Nacht zu verhindern, werden die Rollrandgläser mittels eines Schnappdeckels verschlossen. Anhang 10 zeigt den experimentellen Aufbau, der zur Herstellung der Elektroden-Paste verwendet wird. Das Verdunsten des Lösungsmittels kann auch gezielt dazu genutzt werden, um die Elektrodenpaste wieder pastöser einzustellen, falls sie zu dünnflüssig wurde.

Idealerweise sollte zukünftig zur Qualitätssicherung die Viskosität mittels eines Viskosimeters überprüft werden. Durch die verhältnismäßig geringe Pastenmenge in dieser Arbeit kann dieser Ansatz hier nicht berücksichtigt werden.

### Rakeln der Elektroden-Paste, Trocknung und Zuschnitt

Um aus der homogen verteilten Elektroden-Paste fertige Elektroden zu erhalten, muss die Paste auf ein entsprechendes Substrat aufgetragen/beschichtet werden. In dieser Arbeit wird ein Aluminium-Blech mit einer Dicke  $d = 0,1$  mm verwendet. Abbildung 19 zeigt die notwendigen Schritte zur Herstellung einer fertigen Batterieelektrode.



**Abbildung 19:** Notwendige Prozessschritte zur Herstellung einer Batterieelektrode.

Um das Haftungsvermögen sowie die Leitfähigkeit der Paste auf dem Substrat zu verbessern, wird das Aluminium-Substrat in einem Tauchverfahren in Natrium-Hydroxid-Lösung (0,1M-NaOH-Lösung) kurz angeätzt. Dies trägt ebenfalls die oberste passivierende Aluminium-Oxid Schicht ab.

**Folgender Reinigungsprozess wird durchlaufen:**

1. Grobe mechanische Vorreinigung der Aluminium Elektrode mittels Isopropanol und Tuch
2. Tauchbad in  $c = 0,1$  M NaOH-Lösung für eine Zeit  $t = 1$  min
3. Tauchbad in destilliertem Wasser (VE-Wasser) zum Abspülen von gelöster  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht sowie Rest NaOH
4. Abspülen der Elektroden mit Isopropanol
5. Trocknung bei Raumtemperatur

Die vorbereitete Aluminium-Folie wird auf die gewünschte Elektrodengröße zugeschnitten. In diesem Falle wird mit einer Foliengröße von  $A = 10$  cm x 20 cm gearbeitet. Die Auftragung der Paste geschieht mit einem Handbeschichtungsgerät. Der Aufbau des Beschichtungsgeräts ist in Abbildung 20 dargestellt. Durch Wahl eines geeigneten Beschichtungsstabs kann zwischen verschiedenen Beschichtungsdicken  $d$  gewählt werden. In dieser Arbeit wird mit einer Nassfilmdicke  $d_{\text{nass}} = 100$   $\mu\text{m}$  gearbeitet.



**Abbildung 20:** Gerackelte Elektrodenpaste mit einer Nassfilmdicke  $d_{\text{nass}} = 100$   $\mu\text{m}$ .

Die fertig beschichteten Elektroden werden in einem Vakuumtrockenschrank bei  $T = 80$   $^{\circ}\text{C}$  und  $p = 0$  mbar über Nacht getrocknet und anschließend zugeschnitten bzw. mittels Locheisen und Hammer ausgestanzt. Bei einer Verwendung von Swagelok-Zellen wird eine Elektrode mit Durchmesser  $d = 12$  mm ausgestanzt. Um einem Verbiegen der ausgestanzten Elektroden entgegenzuwirken, muss eine geeignete Unterlage verwendet werden. Eine zu weiche Unterlage fördert das Verbiegen der ausgestanzten Elektroden. Ein Stück Hartholz oder eine Kunststoffplatte ist geeignet. Auf einer Swagelok-Elektrode befindet sich nach dem Trocknen und Stanzen der Elektroden etwa  $m \approx 1$  mg Elektrodenpaste (entsprechend  $m = 0,7$  mg  $\text{VO}_x$ ). Diese Angabe wird benötigt, um die spätere spezifische Energiekapazität einer Elektrode zu bestimmen.

## 4.4. Zellfertigung

Aufgrund der hohen Reaktivität des verwendeten Natriums werden die Natrium-Elektroden und die gesamten Zellen ausschließlich in einer Handschuhbox (*eng. Glovebox*) mit Inertgas (hier: Argon) zusammengesetzt/zerlegt.

### Swagelok-Zelle

Für den Bau einer Swagelok-Zelle werden folgende Komponenten benötigt (Abbildung 21):

- **Gegenelektrode:** ausgestanzte Natriumfolie mit Durchmesser  $d = 12$  mm und Stärke  $t = 0,1$  mm
- Separator: Glasfaser - Whatman glasfiber mit Durchmesser  $d = 13$  mm
- **Arbeitslektrode:** ausgestanzte Vanadiumoxid-Nanorollen-Elektrode mit Durchmesser  $d = 12$  mm und Stärke  $t = 0,25$  mm
- **Elektrolyt:**  $V = 70 \mu\text{L}$  1M  $\text{NaPF}_6$
- Isolationsfolie (z.B.: Polyethylen (PE)-Folie)

Die einzelnen Komponenten werden innerhalb der Glove-Box aufeinander gestapelt. Die Feder in der Zelle wird benötigt, um einen gleichmäßigen Anpressdruck innerhalb der Zelle zu gewährleisten. Dies ist insbesondere wichtig, da es während es späteren Lade-/Entladevorgangs zum Ausdehnen der Zellkomponenten kommen kann. Das T-Gehäuse der Swagelok-Zelle kann um eine weitere Referenz erweitert werden. So kann aus einem 2-Elektroden-Aufbau ein 3-Elektroden-Aufbau realisiert werden. Dieser Ansatz wird hier nicht weiter verfolgt.

Die Natrium-Gegenelektrode wird aus einem Natriumblock geschnitten (Unterlage aus ABS in der Glovebox verwenden zur Vermeidung von Kontamination und Kontaktierung). Zur Herstellung einer ausrollfähigen Grundform hat sich das Abschneiden einer dünnen Schicht mittels Spar-Schäler bewährt. Das Natriumstück muss vor dem Schneidevorgang mit Ethanol vom Parafinöl befreit werden (Reinigung). Der Separator wird etwas größer ausgestanzt als die Elektroden, um einen Kurzschluss der Elektroden sicher zu verhindern.



**Abbildung 21:** Aufbau einer Swagelok-Zelle. Eine PE-Folie schützt vor einem internen Kurzschluss der Zelle, eigene Abbildung.

## Pouch-Zelle

Für den Bau einer Pouch-Zelle werden folgende Komponenten benötigt:

- **Gegenelektrode:** ausgestanztes Natriumblech mit Fläche  $A = 35 \text{ mm} \times 35 \text{ mm}$  und Stärke  $t = 0,1 \text{ mm}$
- Stromableiter-Klebspad Edelstahl, (*electrode-tab*), kommerziell erhältlich
- **Separator:** Whatman glasfiber mit Fläche  $A = 40 \times 40 \text{ mm}$
- **Arbeitselektrode:** ausgeschnittene Vanadiumoxid-Nanorollen-Elektrode mit Fläche  $A = 35 \text{ mm} \times 35 \text{ mm}$  und Stärke  $t = 0,25 \text{ mm}$
- Stromableiter-Klebspads
- **Elektrolyt:**  $V = 0,5 \text{ mL}$  1M  $\text{NaPF}_6$
- Geeignete Schweißfolie (z.B.: Polyethylen (PE)-Folie)

Um eine möglichst gleichbleibende Anoden- und Kathodenfläche beim Elektrodenzuschnitt zu erhalten, wurde eine Schablone in Autodesk Fusion 360 selbst entworfen und mit einem 3D- Drucker in Polylactid (PLA) ausgedruckt. Abbildung 22 zeigt die verwendete Schablone für den Zuschnitt.



**Abbildung 22:** Eigens entworfene und gedruckte Schablone für den Elektrodenzuschnitt. 3D-Modell gedruckt in Polylactid (PLA). Technische Zeichnung siehe Anhang 17.

Die einzelnen Zellkomponenten werden aufeinander gestapelt (Sandwich-Bauweise, *stack*), ausgerichtet und in das Zellgehäuse geschoben. Nach Kontrolle der exakten Ausrichtung der einzelnen Komponenten, wird der Elektrolyt mit einer Eppendorf-Pipette eingefüllt. Mit einem Vakuumschweißgerät (Caso Vakuumierer VC 10) wird der Komponenten-Stapel evakuiert und verschweißt. Durch das Evakuieren werden die Zellkomponenten verpresst. Dies ist notwendig, um eine hohe elektrische Leitfähigkeit zwischen den Elektroden und den Stromableiter-Klebspads zu erhalten und um Übergangswiderstände zu reduzieren. Abbildung 23 zeigt den Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten Pouchzelle. Aufgrund der Einfachheit des verwendeten Schweißgeräts wird die fertige Pouchzelle zwischen zwei Acrylglas-Platten gelegt und mit einer Schraubzwinde weiter verpresst. Diese „einfache“ Verpressung ist notwendig, um eine bessere Kontaktierung an den Ableitelektroden zu gewährleisten. Richtige Pouchzell-Fertigungsgeräte schaffen einen derart hohen Unterdruck, dass die Kontaktierung ausreichend ist.



**Abbildung 23:** Fertig hergestellte Pouch-Zelle angeschlossen mit Krokodilklemmen.

Hinweis: Besondere Vorsicht gilt bei der Handhabung der hergestellten Zelle, da diese beim Ablegen der Zelle innerhalb der Glovebox über das Gehäuse elektrisch kurzgeschlossen und somit potentiell zerstört wird. Deshalb ist eine geeignete Unterlage (z.B. nichtleitende ABS-Platte) zu verwenden (kein Holz aufgrund von Sauerstoff- und Wasserkontamination der Inertgas-Glove-box.).

Die Zerlegung der Zellen für weitere *post-mortem* Analysen geschieht erneut in der Glove-Box. Die verunreinigten Zell-Gehäuseteile werden ausgeschleust und mit Ethanol im Ultraschallbad für  $t = 5$  min gereinigt. Nach der Trocknung der Komponenten an Luft können diese erneut verwendet werden.

## 4.5. Elektrochemische Messung der Zellen

In diesem Kapitel wird auf das experimentelle Vorgehen zu den elektrochemischen Messungen der hergestellten Zellen eingegangen. Um eine homogene Benetzung des Elektrolyten (u.a. auch Absorbieren vom Elektrolyten innerhalb der Elektrode) zu gewährleisten, muss eine Zelle nach dem Funktionstest mindestens  $t = 12$  h ruhen, bevor weitere Messungen durchgeführt werden können.

Zu Beginn jeder elektrochemischen Messung wird ein Funktionstest der Zellen mit einem Multimeter durchgeführt. So wird sichergestellt, dass nur mit funktionsfähigen Zellen gearbeitet wird. Nach der Herstellung der Swagelok-Zellen bzw. Pouch-Zellen wird mit einem Schnelltest überprüft, ob der Zellbau erfolgreich war und ob an der Zelle eine Spannung  $U_{\text{Leerlauf}}$  anliegt. Die Leerlaufspannung (*engl.: open circuit potential - OCV*) wird mit einem Multimeter gemessen.

Wird eine Spannung von  $U_{\text{Leerlauf}} \approx 0$  V gemessen, so weist die Zellen einen internen Kurzschluss auf. Dies kann beispielsweise durch Abrieb des weichen Natrium-Metalls auf der Isolationsfolie in der Swagelok-Zelle geschehen. Zellen mit einer Leerlaufspannung  $U_{\text{Leerlauf}} \approx 0$  V werden aussortiert und nicht weiter verwendet.

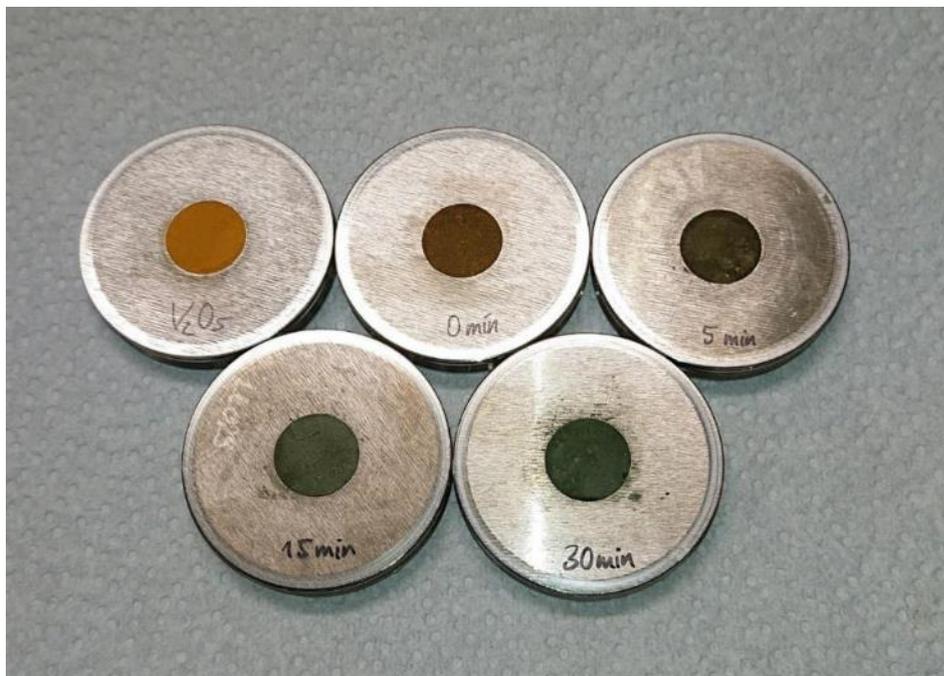
## 5. Ergebnisse und Diskussion

Ziel dieser Arbeit ist es, eine fundierte Aussage über die Morphologie der Vanadiumoxid-Nanorollen ( $\text{VO}_x$ -Nanorollen) zu treffen und festzustellen, ob sich zwischen den einzelnen Schichten der Nanoröhren-Struktur Hohlräume befinden. Diese Hohlräume bieten potentiell die Möglichkeit, dass dort Natrium interkaliert. Schließlich soll festgestellt werden, ob sich die Vanadiumoxid-Nanorollen als Kathodenmaterial in Natrium-Ionen-Batterie eignen.

Am Anfang steht die Untersuchung der  $\text{VO}_x$ -Nanorollen mittels visueller Farbkontrolle. Anschließend werden TEM-Analysen durchgeführt. Hierbei werden Querschnittsaufnahmen gezeigt, ein Elementnachweis für Vanadium und Sauerstoff geführt, mittels eines EDX-Line-Scans die Konzentrität der Röhren geprüft sowie die Stochastik der Partikelgrößen beschrieben. Weiterhin soll der Entstehungsmechanismus der  $\text{VO}_x$ -Nanorollen betrachtet werden sowie der Frage nachgegangen werden, ob der Zwischenraum zwischen den einzelnen  $\text{VO}_x$ -Schichten leer oder besetzt ist.

### 5.1. Charakterisierung der $\text{VO}_x$ -Nanorollen

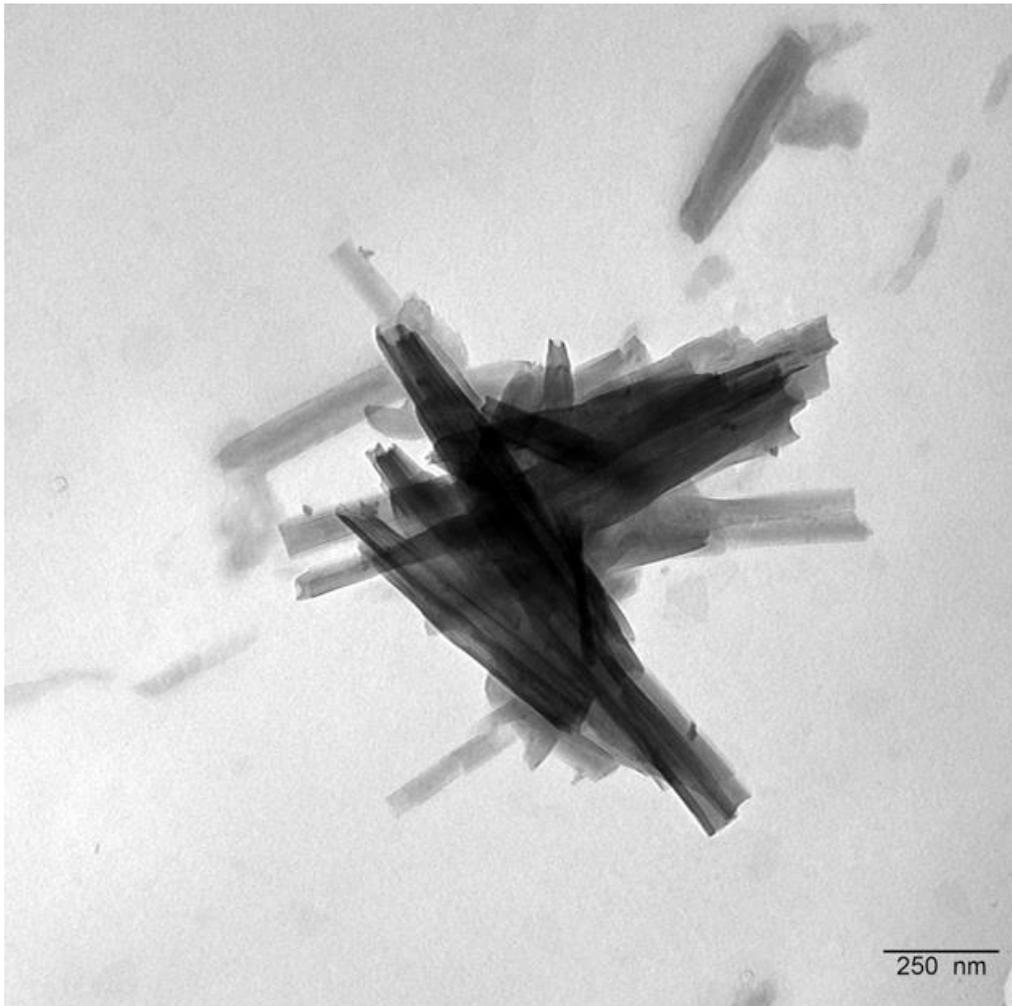
In diesem Abschnitt werden die synthetisierten  $\text{VO}_x$ -Nanorollen charakterisiert. Zu Beginn wird der Farbverlauf der Synthesen beschrieben. Dazu wird Abbildung 24 betrachtet. Die Abbildung zeigt fünf XRD-Pulverprobenträger. Die orangefarbene Probe stellt das Edukt-Material dar. Bei einer Synthesedauer von  $t = 0$  min (also keine Synthese – Precursor-Lösung) ist die Probe bereits bräunlich. Nach einer Reaktionszeit von  $t = 5$  min lässt sich langsam ein Farbverlauf von orange zu braun, über grün zu schwarz ( $t = 30$  min) erkennen.



**Abbildung 24:** Farbe des Edukt-Materials sowie Farbverlauf der Syntheseprodukte. Das Edukt-Material weist eine orange Farbe auf. Mit zunehmender Synthesedauer zeichnet sich ein Farbverlauf von braun über grün bis hin zu schwarz ab.

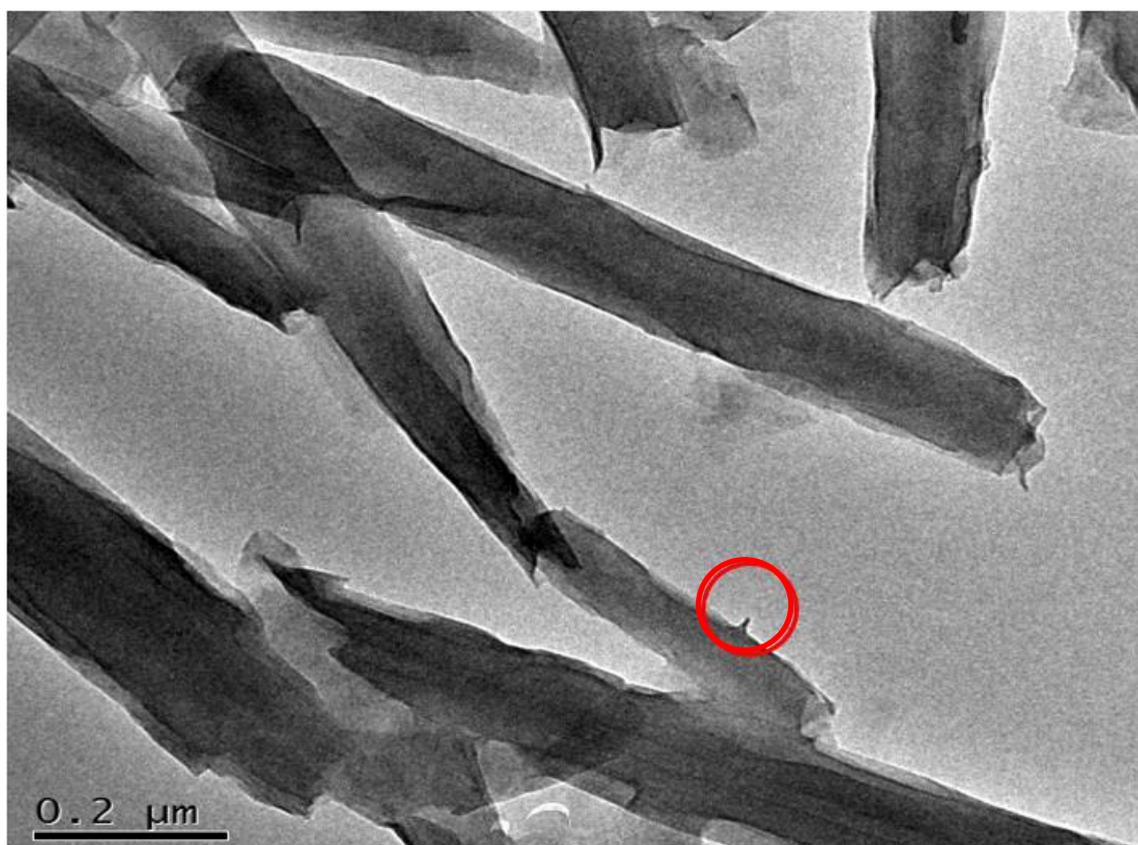
### 5.1.1. Morphologie-Analyse der Partikel mittels TEM

Abbildung 25 zeigt eine TEM-Aufnahme mit einer Größenskala von 250 nm. Die Syntheszeit für diese Probe betrug  $t = 8$  h bei einer Temperatur von  $T = 180$  °C. Zu erkennen sind längliche Nanostrukturen. Die sichtbaren Nanostrukturen werden fortan als Nanoröhren bezeichnet. Deutlich zu erkennen ist, dass die Nanoröhren zur Agglomeration neigen, d.h. sie liegen nur selten vereinzelt vor.

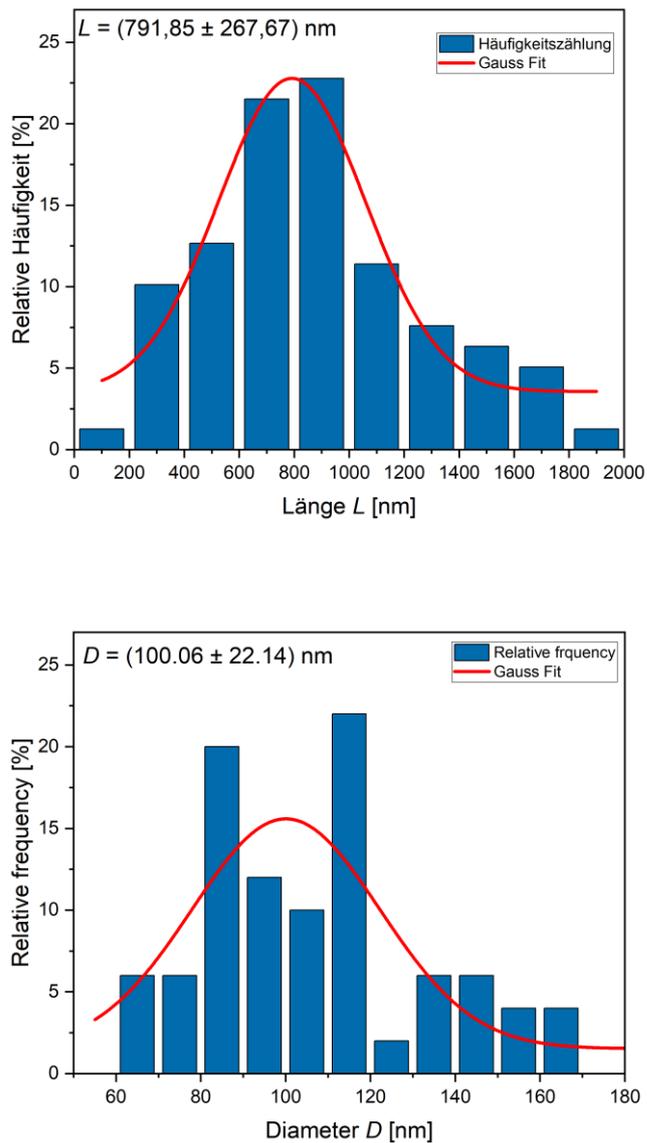


**Abbildung 25:** TEM-Aufnahme einer Mikrowellen-Synthese bei  $t = 8$  h,  $T = 180$  °C zur Morphologie-Untersuchung bei einer Skala von 250 nm.

Abbildung 26 zeigt eine TEM-Aufnahme einer weiteren Synthese. Die Größenskala beträgt  $0,2$   $\mu\text{m}$ . Aus beiden TEM-Aufnahmen ist zu entnehmen, dass die Röhren nicht ideal geformt sind und zu beiden Seiten geöffnet sind. Die Röhren haben keine gleichmäßige Länge oder keinen homogenen Durchmesser. Die Nanoröhren agglomerieren und überlagern sich teilweise. Ferner wird deutlich, dass die Röhren keine definierten Kanten aufweisen. Es zeigen sich „Zacken“ (Abbildung 26 unterer 4. Quadrant - rote Markierung). Dies scheint ein Artefakt der Synthese zu sein, da diese Abweichung nur einmal im TEM beobachtet wurde.



**Abbildung 26:** Vergrößerung VO<sub>x</sub>-Nanorollen bei einer Skala von 0,2 μm. Die rote Markierung (Kreis) zeigt „Zacken“ auf der Oberfläche. Die Röhren sind beidseitig geöffnet und haben unterschiedliche Längen.

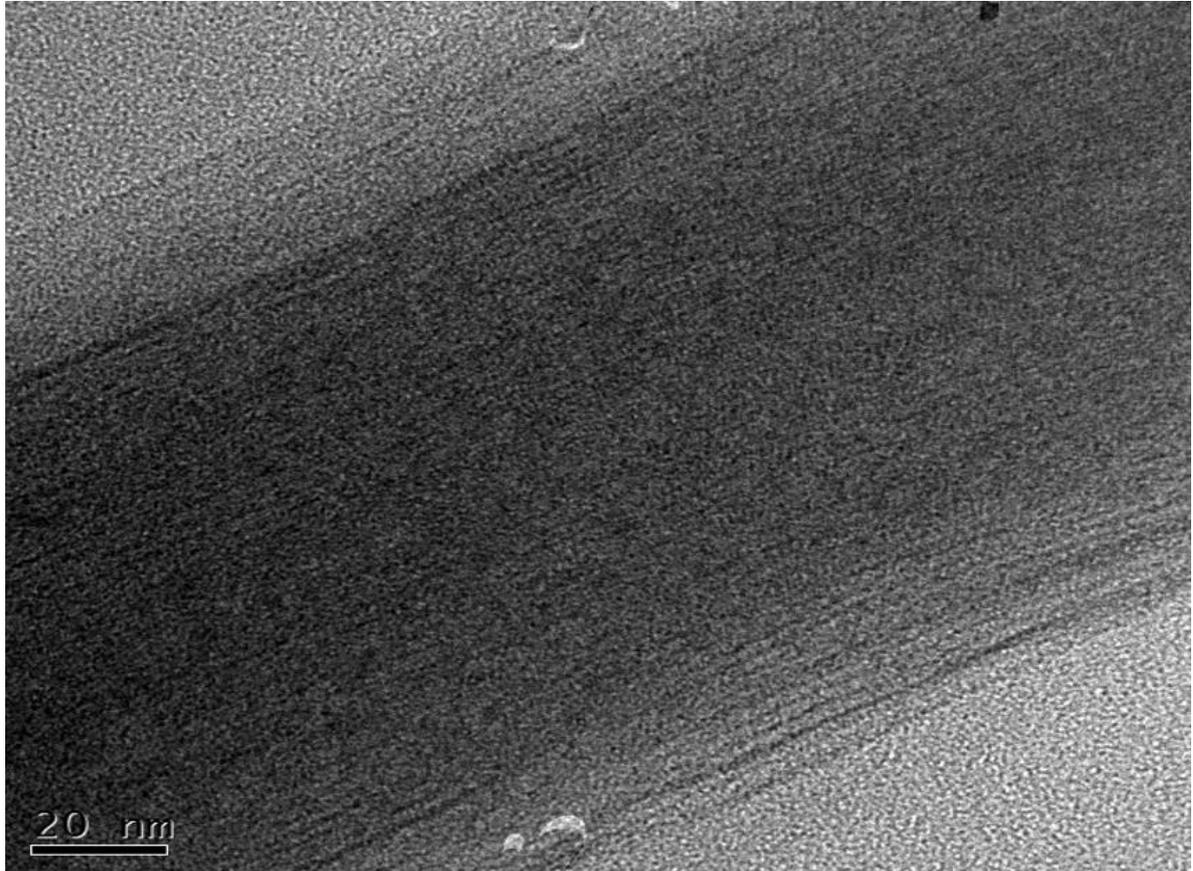


**Abbildung 27:** Größenverteilung der Längen und Durchmesser der VO<sub>x</sub>-Nanorollen bei einer Reaktionszeit von  $t = 8 \text{ h}$ . Es ergibt sich eine Länge von  $L = (792 \pm 268) \text{ nm}$  sowie ein Durchmesser von  $D = (100 \pm 22) \text{ nm}$ .

Die VO<sub>x</sub>-Nanorollen weisen eine durchschnittliche Länge von  $L = (792 \pm 268) \text{ nm}$  und einen durchschnittlichen Durchmesser von  $D = (100 \pm 22) \text{ nm}$  (Abbildung 27) auf. Der ermittelte Durchmesser von  $D = (100 \pm 22) \text{ nm}$  passt mit dem bestimmten Durchmesser der VO<sub>x</sub>-Nanorollen aus dem EDX-Line-Scan (80 nm, 95 nm) überein. Die mit der Bildverarbeitungssoftware ImageJ ermittelte Länge und der ermittelte Durchmesser stimmen mit den Literaturwerten (60 - 100 nm) grob überein (vgl. Liu et al., 2007).

Um weitere Aussagen zur Struktur tätigen zu können und um die Ergebnisse mit den Erkenntnissen aus der XRD-Analyse zu korrelieren, ist in Abbildung 28 eine Nahaufnahme (HR-TEM) der Vanadiumoxid-Nanorollen bei einer Skala von 20 nm dargestellt. Diese Aufnahme wurde kurz vor der Auflösungsgrenze des HR-TEM aufgenommen. Zu erkennen sind die einzelnen Schichten der Vanadiumoxid-Nanoröhre

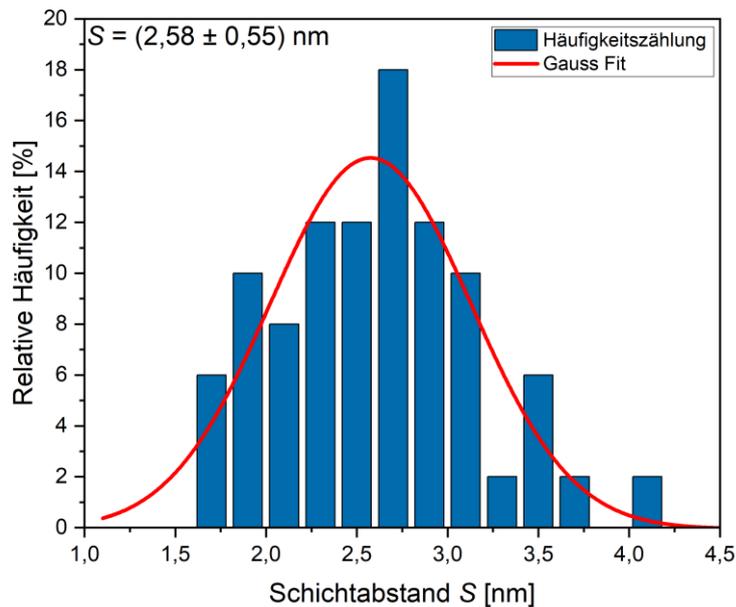
mit einem durchschnittlichen Schichtabstand  $S = (2,61 \pm 0,53)$  nm (Histogramm in Abbildung 29). Der mit ImageJ<sup>10</sup> bestimmte Schichtabstand stimmt mit den Schichtabständen von  $S_{\text{Literatur}} = 2,74$  nm überein (Niederberger et al., 2000). Aufgrund des manuellen Ausmessens der Schichtabstände mittels ImageJ ist der bestimmte Schichtabstand mit einem relativen Fehler versehen.



**Abbildung 28:** HR-TEM-Aufnahme kurz vor der Auflösungsgrenze zur Bestimmung der Schichtabstände der VO<sub>x</sub>-Nanorollen.

---

<sup>10</sup> Bildanalyse-Software

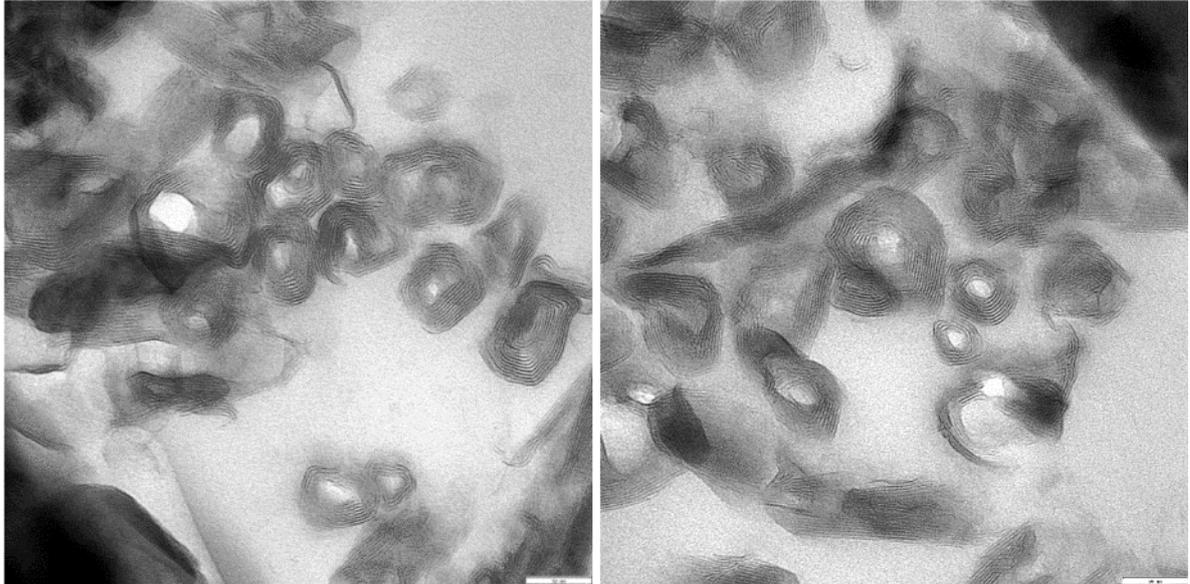


**Abbildung 29:** Verteilung des Schichtabstands der Vanadium-Nanorollensynthese.

Die bisherigen TEM-Aufnahmen geben Aufschluss über die Form der synthetisierten Struktur (länglich, nanostrukturiert) und den Schichtaufbau. Es kann davon aufgegangen werden, dass es sich um schichtartig aufgebaute Stäbe/Röhren handelt. Jedoch kann an dieser Stelle keine Aussage über den Inhalt zwischen den einzelnen Schichten getroffen werden. Dies wird mittels weiteren Analysemethoden in den folgenden Abschnitten weiter erörtert.

### 5.1.2. TEM-Querschnittsaufnahmen

Um die oben beschriebene Hypothese zu belegen, dass die  $\text{VO}_x$ -Nanorollen aus mehreren gerollten Schichten bestehen, werden die Nanoröhren in einem Harz (LR-White) fein dispergiert. So ist es möglich, eine orthogonale Draufsicht (Querschnittsaufnahme) auf die Röhren zu erhalten. Abbildung 30 zeigt zwei Querschnittsaufnahmen der Vanadiumoxid-Nanorollen (*cross-sectional*). Es ist ebenfalls erkennbar, dass die Röhren nicht ideal konzentrisch sind. Die Röhren weisen teilweise einen Hohlraum im Zentrum auf.

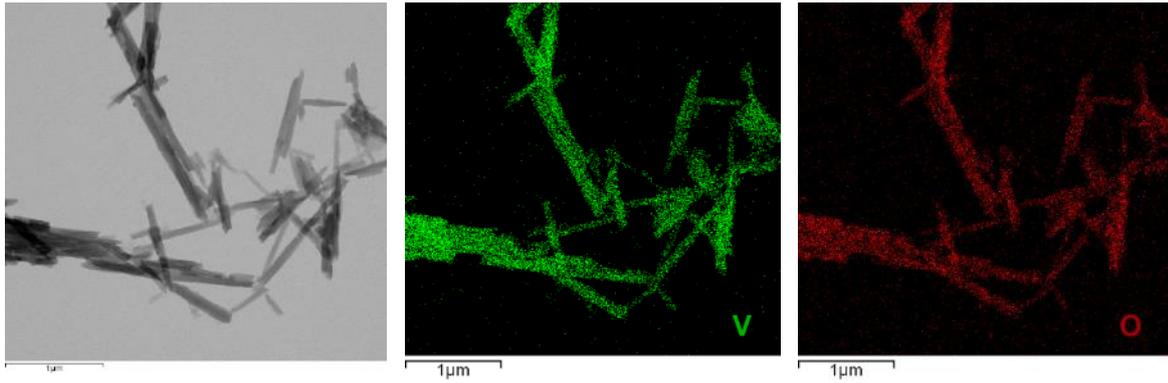


**Abbildung 30:** Querschnitts-(cross-sectional)-TEM-Aufnahme der eingebetteten VO<sub>x</sub>-Nanorollen in Harz (Plano). Abtrennung einer dünnen Schicht ( $d \approx 70$  nm) vom Harz-Block mittels Diamant-Klinge.

Die Vanadiumoxid-Nanorollen weisen eine durchschnittliche Wandungszahl von  $N_{\text{Wandung}} = 11 \pm 3$  auf (siehe auch Anhang 9). Der Zwischenraum im Inneren der Röhren beträgt  $d_{\text{Zwischenraum}} = (6 \pm 2)$  nm. Auch dieser Wert stimmt annähernd mit dem Literaturwert (15 - 30 nm) überein (vgl. Liu et al., 2007). Aufgrund der Tatsache, dass die Nanoröhren nicht gleichmäßig geformt sind, weisen die Röhren der Querschnitts-Aufnahme eine unterschiedliche Anzahl an Wandungen auf. Dieses Phänomen tritt auch hinsichtlich der Probenpräparation auf. Es ergäben sich nur gleiche Wandungszahlen, wenn die Nanoröhren einen homogenen Durchmesser, eine homogene Länge aufweisen sowie ideal angeordnet sind.

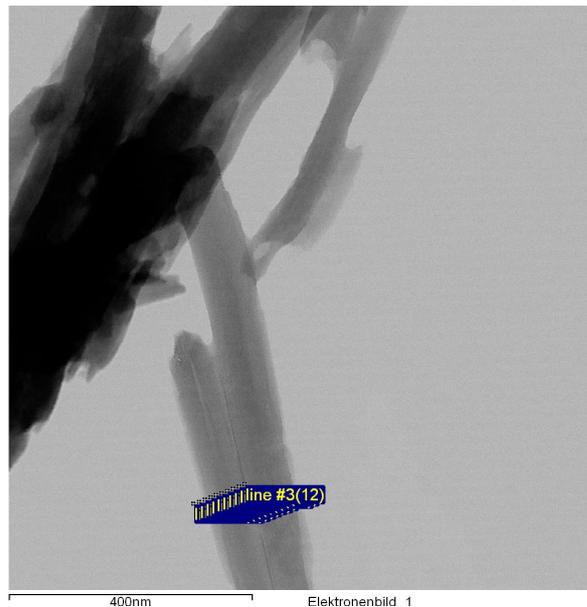
### 5.1.3. TEM-EDX

Eine EDX-Messung wird zum Elementnachweis von Vanadium (V) und Sauerstoff (O) durchgeführt. Abbildung 31 zeigt sowohl das Elektronenbild als auch die Signale für Vanadium und Sauerstoff einer VO<sub>x</sub>-Nanorollen-Synthese. Das EDX-Mapping zeigt genau in den Bereichen Vanadium- (grün) und Sauerstoffsignale (rot), wo sich die VO<sub>x</sub>-Nanorollen befinden. Die EDX-Methode ist nicht in der Lage, einen Stickstoff-Nachweis zu erbringen. Dazu bedarf es weiterer Analysemethoden.



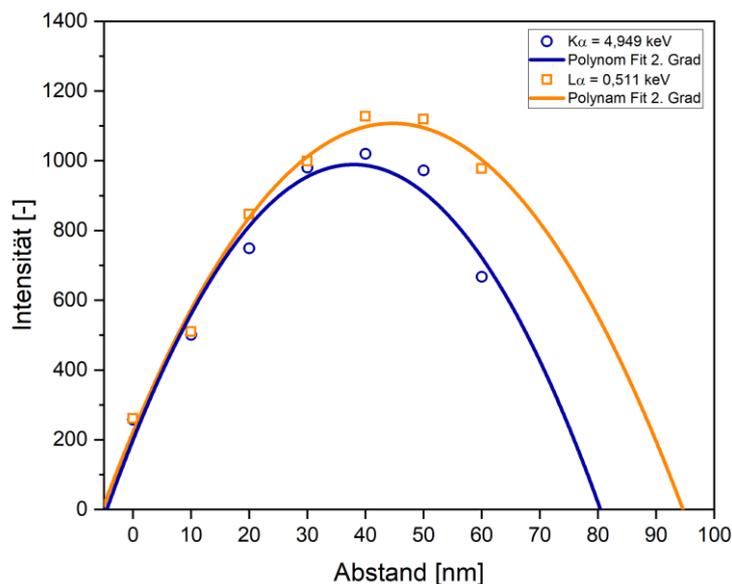
**Abbildung 31:** EDX-Analyse zum qualitativen Nachweis von Vanadium (grün, mitte) und Sauerstoff (rot, rechts).

Aus den EDX-Aufnahmen lässt sich ableiten, dass es sich bei den Strukturen um  $\text{VO}_x$ -Nanorollen handelt. Um den dreidimensionalen Charakter der  $\text{VO}_x$ -Nanorollen zu beurteilen, wird ein EDX-Line-Scan orthogonal zur Röhre mit einem Messpunktabstand von  $d_{\text{Abstand}} = 10 \text{ nm}$  durchgeführt.



**Abbildung 32:** EDX-Linienscan orthogonal (senkrecht) zur  $\text{VO}_x$ -Röhre.

Die Intensitäten der für Vanadium charakteristischen  $K\alpha = 4,949 \text{ keV}$  und  $L\alpha = 0,511 \text{ keV}$  Energien sind in Abbildung 33 dargestellt. Die beiden Messkurven werden mit jeweils einem Polynomfit zweiten Grades gefittet. Zu erkennen ist ein umgekehrter, parabelförmiger Verlauf. Dies lässt sich wie folgt beschreiben: An den Kanten der  $\text{VO}_x$ -Rolle befindet sich angenommen nur eine Schicht. Daher ist die Vanadium-Intensität an dieser Stelle geringer, als wenn beispielsweise die Intensität in der Mitte der Röhre gemessen wird. In der Mitte der  $\text{VO}_x$ -Nanorolle misst das TEM-EDX durch die meisten Schichten hindurch und registriert folglich die größte Intensität. Nähert man sich nun erneut der Kante der Röhre, nimmt die Intensität entsprechend wieder ab. Genau dieses Verhalten wird beobachtet.



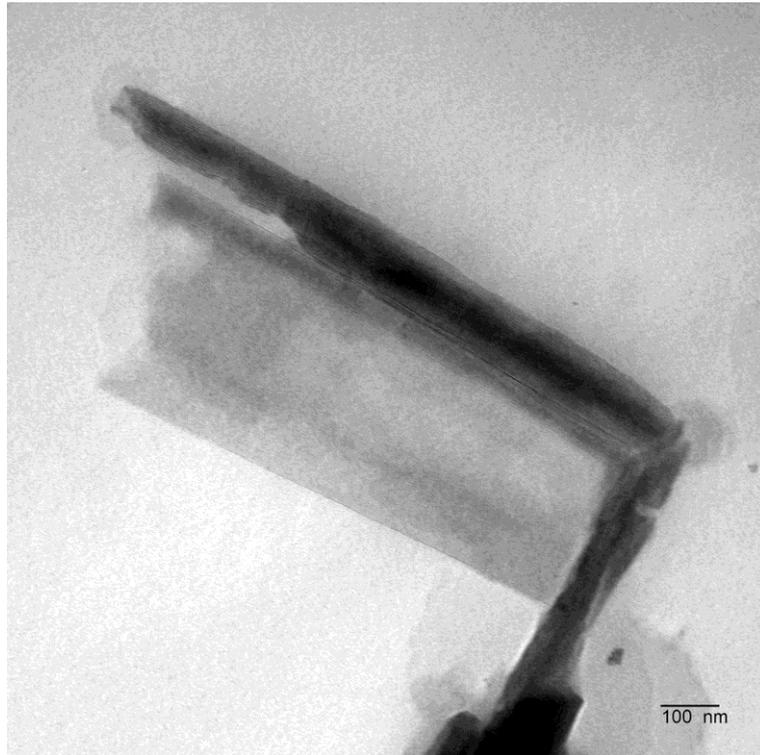
**Abbildung 33:** Auftragung der ermittelten Intensitäten von  $K\alpha$  und  $L\alpha$  gegen den Abstand der Messpunkte der EDX-Linienscans.

Es wird folgendes festgehalten:

1. Es handelt sich um längliche Nanostrukturen mit Länge  $L = (791,85 \pm 267,67)$  nm, Durchmesser  $D = (100,06 \pm 22,14)$  nm.
2. Die längliche Nanostruktur weist mehrere Schichten mit einem Schichtabstand  $S = (2,58 \pm 0,55)$  nm auf.
3. Die Anzahl an Wicklungen der  $VO_x$ -Schichtstruktur beträgt  $N = 11 \pm 3$ .
4. Die Röhren sind nicht ideal konzentrisch.

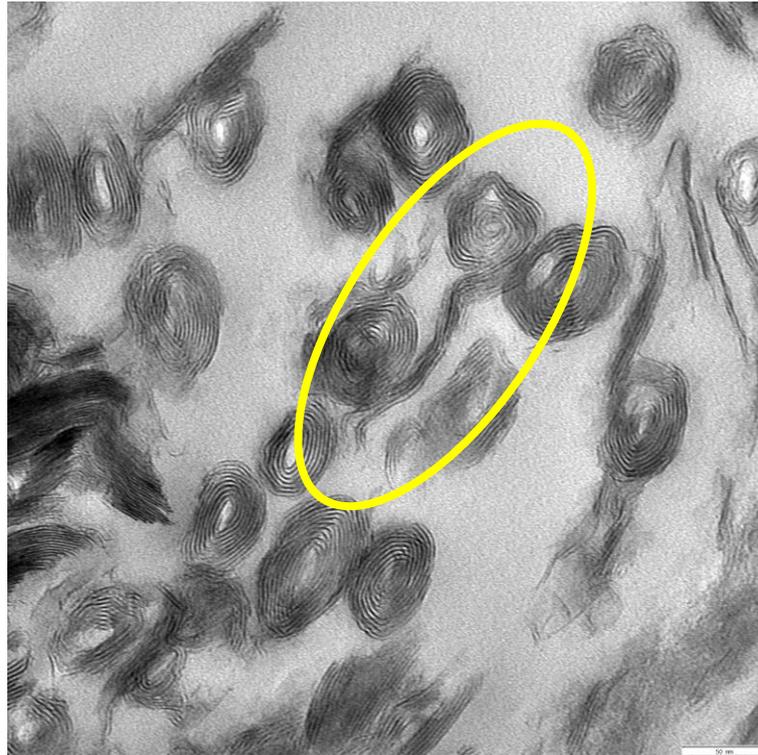
#### 5.1.4. Vanadiumoxid-Nanorollen-Entstehungsprozess

Im vorherigen Abschnitt wurde die Morphologie der Vanadiumoxid-Nanorollen näher untersucht. Die Vanadiumoxid-Nanorollen haben eine längliche Form und bestehen aus mehreren Schichten. Zum tiefgehenden Verständnis des Aufwicklungsprozesses wurde die Syntheszeit der Mikrowelle variiert. Es wurde jeweils mit verschiedenen Synthesansätzen gearbeitet (d.h. kein Start/Stop ein und derselben Synthese). Abbildung 36 zeigt beispielsweise eine TEM-Aufnahme einer  $VO_x$ -Synthese mit einer verkürzten Syntheszeit von  $t_{\text{Synthese}} = 1$  h. Es ist zu erkennen, dass sich nach  $t_{\text{Synthese}} = 1$  h keine Nanoröhren gebildet haben. Abbildung 34 zeigt eine TEM-Aufnahme einer Mikrowellen-Synthese ( $t = 4$  h), in der die Nanoröhre noch nicht vollständig aufgerollt ist. Der Anteil der so anzutreffenden  $VO_x$ -Nanorollen ist gering. Dennoch hilft diese TEM-Aufnahme zu einem tiefgehenden Verständnis des Aufwicklungsmechanismus der  $VO_x$ -Nanorollen. Es zeichnet sich ab, dass die Nanoröhren sich aus einer oder mehreren Schichten aufwickeln.



**Abbildung 34:** Aufwicklungsmechanismus einer  $\text{VO}_x$ -Nanorolle; Reaktionszeit  $t = 4$  h.

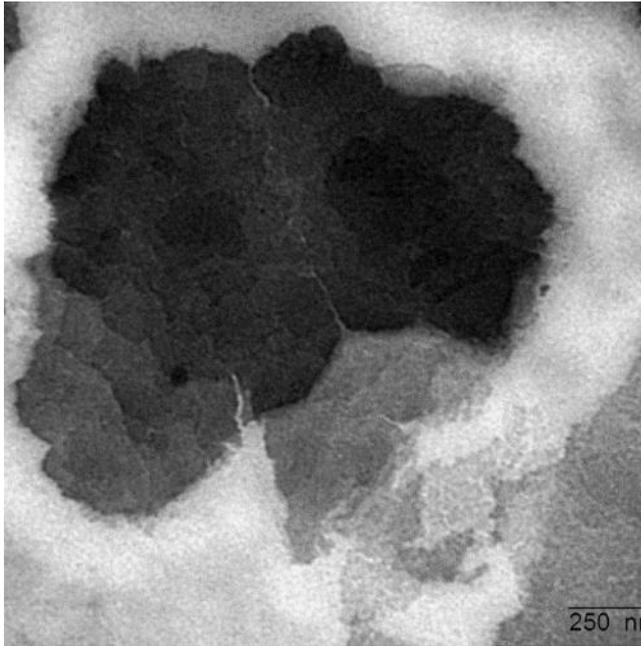
Als zweite Nachweisführung zeigt Abbildung 35 zeigt eine noch nicht vollständig aufgewickelte  $\text{VO}_x$ -Nanorolle im Querschnitts-TEM. Auch hier ist der Anteil der derart vorliegenden Strukturen gering. Es fällt auf, dass die Nanorollen sich nicht nur aus einer Monolage aufwickeln, sondern sich auch aus mehreren Schichten gleichzeitig aufrollen können.



**Abbildung 35:** TEM-Querschnittsaufnahme. Es können  $\text{VO}_x$ -Schichten beobachtet werden, die noch nicht vollständig gerollt sind (gelbe Markierung). Die Nanoröhren können ebenfalls aus mehreren Lagen bestehen, die anfangen, sich aufzurollen.

Bei dem  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Partikel-Plättchen (Abbildung 37) handelt es sich womöglich um eine  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Schichtstruktur, von dem sich eine Monolage Vanadiumoxid ablöst. Es konnte ebenfalls ein filigraner, schichtartiger Partikel / ein Plättchen im Syntheseverlauf nach  $t_{\text{Synthese}} = 2 \text{ h}$  vor dem Aufreinigungsschritt aus dem Mikrowellengefäß entnommen werden (Abbildung 37).

Der zeitliche Verlauf des Aufwicklungsmechanismus ist in Abbildung 39 zu finden. Bei einer Syntheszeit von  $t = 1 \text{ h}$  sind Plättchen mit einer Größe von  $\approx 1000 \text{ nm}$  vorzufinden. Nach einer Zeit von  $t = 2 \text{ h}$  wachsen die Plättchen auf eine Größe von  $\approx 1000 \text{ nm} \times \approx 3000 \text{ nm}$ . Zum Zeitpunkt  $t = 2 \text{ h}$  liegen nur sehr wenige  $\text{VO}_x$ -Nanorollen vor. Die Partikel scheinen eine kritische Größe zu erreichen und beginnen sich aufzurollen (Streben nach Energieminimum). Aufgrund des hohen Synthesedrucks von bis zu  $p = 20 \text{ bar}$  (siehe z.B. Syntheseverlauf CEM-Datenreport Anhang 18) kann von keinem freien „Wachstum“ eines Kristalls zu einer oder mehreren Lagen ausgegangen werden. Es findet eine Aufwicklung statt.



**Abbildung 36:** Vanadiumoxid-Partikel-Plättchen-Bildung; TEM-Aufnahme  $t_{\text{Synthese}} = 1$  h.



**Abbildung 37:** Vanadiumoxid-Plättchen nach einer Synthesezeit von  $t_{\text{Synthese}} = 1$  h.

Eine vereinfachte Berechnung zeigt den möglichen Zusammenhang zwischen den Größen der Plättchen (Abbildung 39) und dem Durchmesser  $D$  und der Länge  $L$  der  $\text{VO}_x$ -Nanorollen. Zur Vereinfachung wird angenommen, dass es sich um eine archimedische Spirale handelt. Diese hat jedoch keinen Zwischenraum. Eine archimedische Spirale lässt sich wie folgt beschreiben: Dabei beschreibt  $r$  den Radius der Spirale,  $a$  den Abstand zwischen den Schichten,  $n$  die Anzahl der Wicklungen und  $\varphi$  das Bogenmaß und  $l$  die Länge der abgewickelten Spirale.

$$r = a * \varphi \quad (3)$$

$$n = \varphi / 2\pi \quad (3)$$

$$l = \frac{a}{2} * [\varphi * \sqrt{1 + \varphi^2} + \ln(\varphi * \sqrt{1 + \varphi^2})] \quad (4)$$

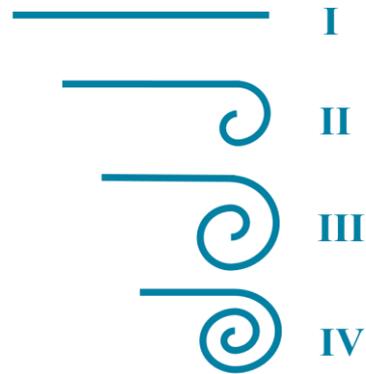
Aus der allgemeinen Formel lässt sich die Länge einer abgewickelten  $\text{VO}_x$ -Nanoröhre wie folgt abschätzen:

$$\varphi = n * 2\pi$$

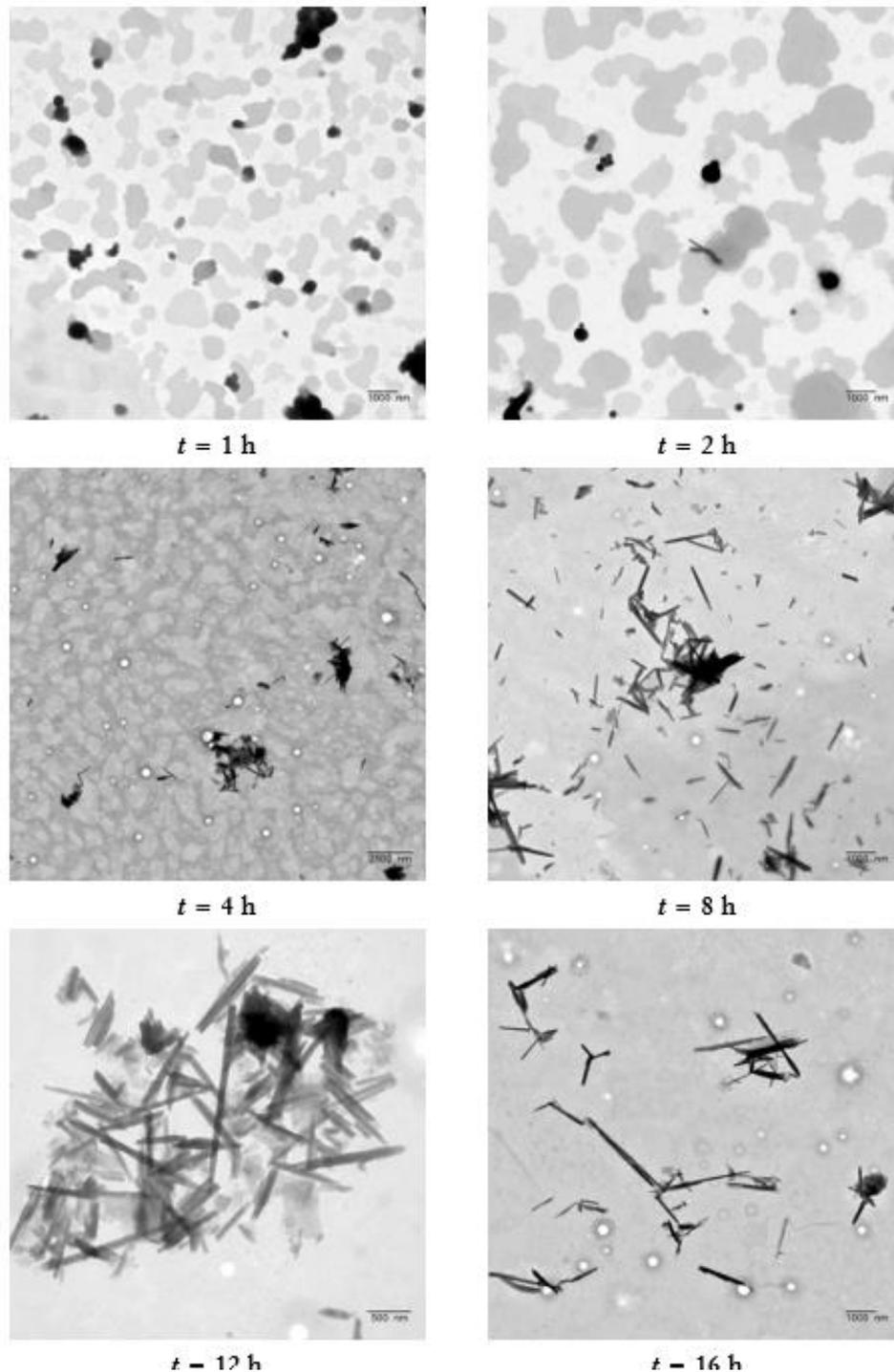
$$a = \frac{r}{n * 2\pi}$$

$$l \approx 2830 \text{ nm}$$

Mit einem Radius  $r = 60$  nm der  $\text{VO}_x$ -Nanorollen, einer Wicklungszahl  $n = 15$  ergibt sich eine Länge von  $l \approx 2830$  nm. Diese starke Vereinfachung passt ungefähr mit der Länge einer Raumrichtung der  $\text{VO}_x$ -Schichten  $t = 2$  h (Abbildung 39) von circa 3000 nm überein. Abbildung 38 zeigt ein Schema, wie der Aufwicklungsmechanismus möglicherweise aussieht.



**Abbildung 38:** Aufwicklungsmechanismus der  $\text{VO}_x$ -Nanorollen, eigene Darstellung.



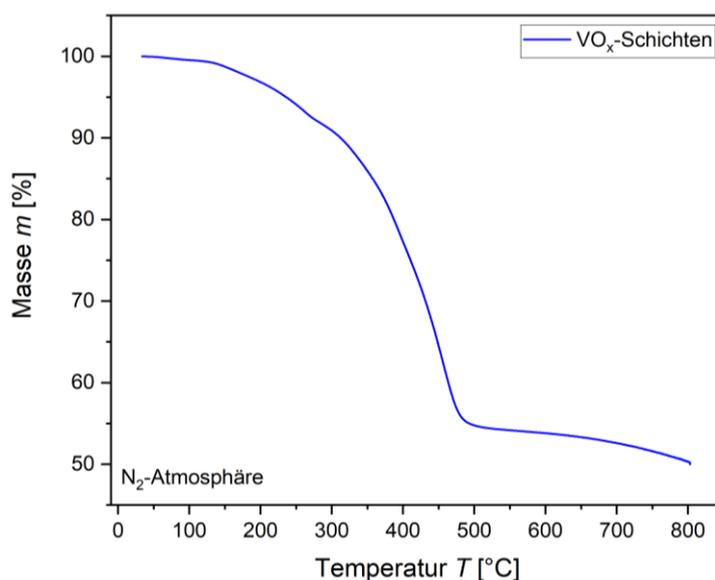
**Abbildung 39:** Einfluss der Syntheszeit auf die Morphologie der VO<sub>x</sub>-Schichtstruktur. Ab einer Syntheszeit von  $t \approx 2$  h beginnt die Bildung der VO<sub>x</sub>-Schichtstruktur.

### 5.1.5. Thermogravimetrie (TGA)

Um weitere Erkenntnisse über die Zusammensetzung und den Aufbau der VO<sub>x</sub>-Schichtstruktur zu erhalten, wird eine TGA-Messung durchgeführt. Die fehlende Aussagekraft der TEM- und EDX-Messungen bezüglich des Stickstoff-Nachweises soll damit weiter untermauert werden. Die

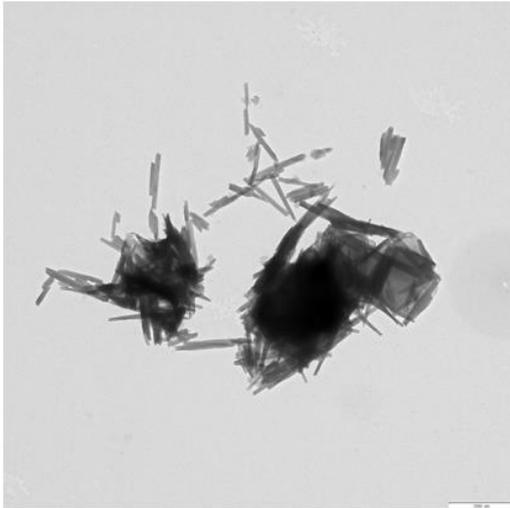
EDX-Methode ist nicht in der Lage, einen Stickstoff-Nachweis zu erbringen. Daher ist aus diesen Methoden noch nicht eindeutig zu beweisen, ob die VO<sub>x</sub>-Nanorollen zwischen den einzelnen Schichten hohl sind oder ob sich zwischen der Schichtstruktur noch Reste des Amins (Templat) befinden.

Abbildung 40 veranschaulicht die Ergebnisse von der durchgeführten TGA-Messung. Folgende Parameter wurden verwendet: Heizrate:  $R = 10 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ , Gas: N<sub>2</sub>, Volumenstrom: 2,4 L/h. Die Messung wurde bei Raumtemperatur (30°C) gestartet und bis  $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$  hochgeheizt. Es zeigt sich eine Massenabnahme  $\Delta m$ . Die Massenabnahme  $\Delta m$  stagniert im Bereich  $\Delta m \approx 55,48 \%$ ,  $T \approx 484,59 \text{ }^\circ\text{C}$  und fällt dann weiter ab auf  $\Delta m \approx 49,97 \%$ ,  $T \approx 802,91 \text{ }^\circ\text{C}$ . Es zeigt sich eine kleine Schulter bei  $T \approx 260 \text{ }^\circ\text{C}$ . Diese Schulter passt zu den Literaturwerten vom Siedepunkt Dodecylamin  $T \approx (246 - 249) \text{ }^\circ\text{C}$  (GESTIS-Stoffdatenbank, 2021).

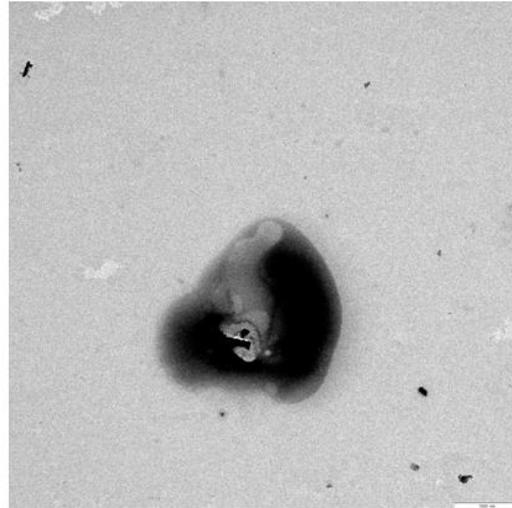


**Abbildung 40:** TGA-Messung einer VO<sub>x</sub>-Nanorollen-Probe. Die Messung fand unter Stickstoff mit einem Volumenstrom von 2,4 L/min bei einer Heizrate von  $R = 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  statt.

Aus Abbildung 40 lässt sich der Rückschluss ziehen, dass die Vanadiumoxid-Nanorollen-Probe Substanzen enthält, die thermisch zersetzt werden oder die verdampfen. Dies können im Hinblick auf die Syntheseroute Wasser, Ethanol oder Dodecylamin sein. Beispielsweise ist bei  $T \approx 100 \text{ }^\circ\text{C}$  kein Masseverlust zu beobachten. Dieser Masseverlust würde auf verdampfendes H<sub>2</sub>O hindeuten. Die Abwesenheit von H<sub>2</sub>O oder EtOH liegt nahe, da die Syntheseprodukte nach der Synthese über Nacht bei  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$  im Vakuum ausgeheizt werden. Somit ist davon auszugehen, dass der Masseverlust  $\Delta m$  auf vorhandene Substanzen innerhalb der VO<sub>x</sub>-Schichten oder auf anhaftende Substanzen zurückzuführen ist. Dies ist ein eindeutiger Nachweis, dass die VO<sub>x</sub>-Nanorollen nicht hohl sind und sich zwischen der Schichtstruktur eine Füllsubstanz/Stützstruktur befindet. Aufgrund des bei der Synthese verwendeten Dodecylamins (längliche Molekülstruktur) ist anzunehmen, dass sich zwischen den VO<sub>x</sub>-Schichten Dodecylamin befindet. Abbildung 41 bestätigt die Annahme, dass die Struktur in sich zusammenfällt, wenn die Stützstruktur entfernt wird.



1000 nm



1000 nm

**Abbildung 41:** TEM-Bilder zum Vergleich einer unbehandelten Probe (links) und einer Probe, die mittels TGA vermessen wurde (rechts). Es fällt auf, dass die TGA vermessene Probe keine Nanoröhren-Strukturen mehr aufweist. Dies ist ein Indiz dafür, dass sich zwischen den einzelnen Schichten Amine befinden.

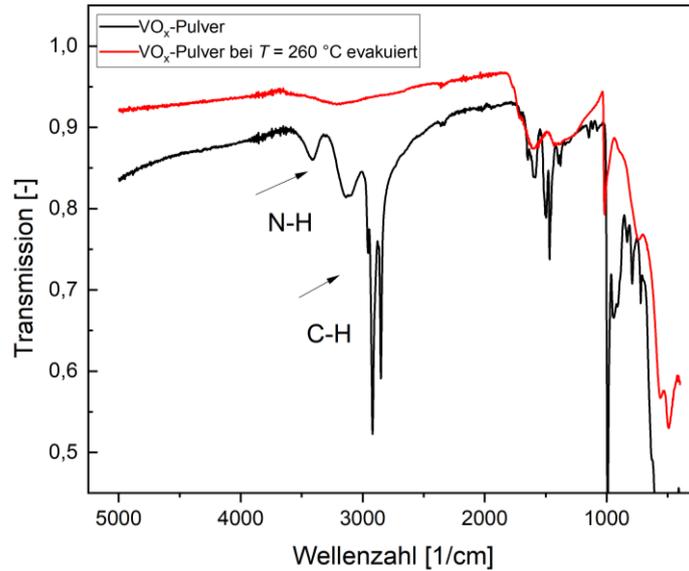
Hypothese:

Die VO<sub>x</sub>-Nanorollen-Struktur ist nicht hohl, es befindet sich eine Stützstruktur zwischen den einzelnen Vanadiumoxid-Schichten. Dies ist möglicherweise das bei der Synthese verwendete Dodecylamin.

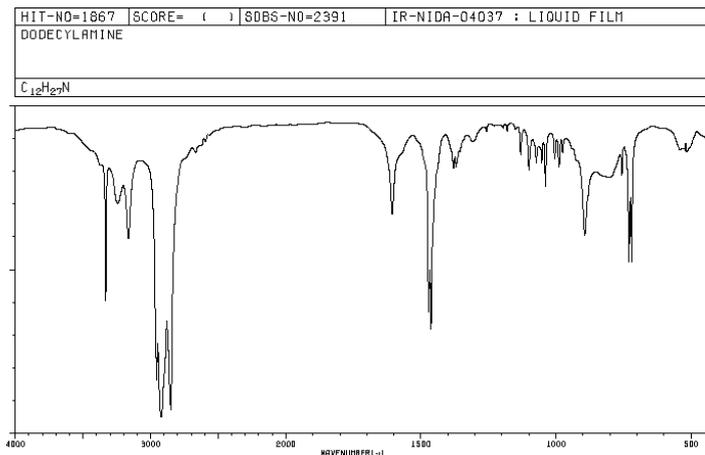
Um zu validieren, ob es sich um ein Amin (hier: Dodecylamin) handelt, ist es sinnvoll eine Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie) durchzuführen. Bei der IR-Spektroskopie kann geprüft werden, ob C-H-Bindungen und N-H-Bindungen, die auf das Vorhandensein eines Amins hindeuten, vor und nach der Evakuierung vorhanden sind.

### 5.1.6. IR-Spektroskopie

Da die durchgeführte TGA-Analyse noch keine konkreten Anhaltspunkte für das Vorhandensein eines Amins gibt, erfolgt aufbauend auf den bisherigen Erkenntnissen die Durchführung einer IR-Analyse. Abbildung 42 zeigt die Ergebnisse von zwei Vergleichsmessungen. Eine VO<sub>x</sub>-Probe wurde direkt nach der Synthese gemessen (schwarze Kurve), eine weitere VO<sub>x</sub>-Probe nach der Synthese bei erhöhter Temperatur von  $T = 260 \text{ °C}$  (über Nacht evakuiert, rote Kurve). Das Standard-Evakuierten nach der Synthese bei  $T = 80 \text{ °C}$  wurde beibehalten.



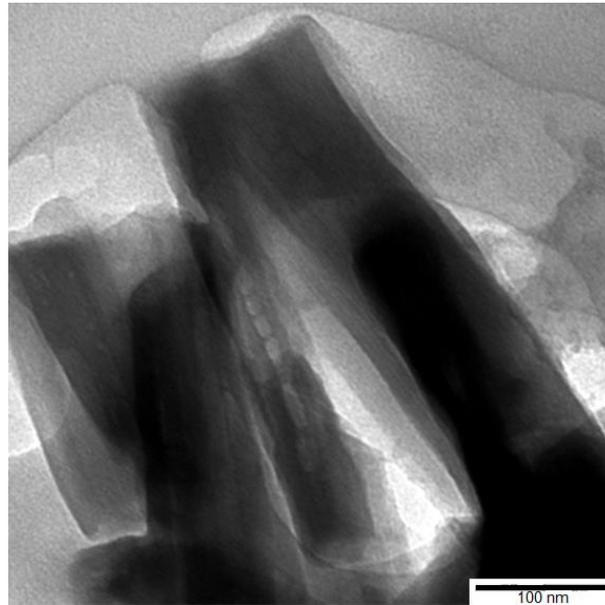
**Abbildung 42:** Vergleich IR-Messungen – VO<sub>x</sub>-Nanorollen (schwarz)/bei  $T = 260$  °C evakuierte VO<sub>x</sub>-Nanorollen.



**Abbildung 43:** Literatur-IR-Spektrum von Dodecylamin (Spectral Database for Organic Compounds SDBS, 2021).

Im Vergleich zum IR-Spektrum aus der Literatur ist zu erkennen, dass die VO<sub>x</sub>-Nanorollen-Probe ohne Evakuierungsschritt (schwarze Kurve in Abbildung 42) dasselbe IR-Spektrum (bei  $\approx 3000$  1/cm) aufweist wie das IR-Spektrum von Dodecylamin aus der Literatur (Abbildung 43). Daher liegt es nahe, dass in der unbehandelten Probe Dodecylamin, vorzugsweise in den VO<sub>x</sub>-Schichten vorhanden ist. Die Schwingungsdaten der evakuierten Probe (rote Kurve in Abbildung 42) zeigen, dass nach der Evakuierung die C-H-Bindungen und N-H-Bindungen nicht mehr vorhanden sind. Dies deutet darauf hin, dass das Dodecylamin im Evakuierungsschritt aus der VO<sub>x</sub>-Struktur entwichen ist. Um zu beurteilen, ob das Fehlen des Amins sich negativ auf den strukturellen Aufbau der VO<sub>x</sub>-Nanorollen auswirkt, wurde eine erneute TEM-Messung durchgeführt. Das Ergebnis der TEM-Messung ist in Abbildung 44 dargestellt.

Das vorhandene TEM-Bild zeigt eine deutliche Abweichung von der zuvor analysierten Form der synthetisierten VO<sub>x</sub>-Nanorollen. Es ist keine schichtartige Struktur mehr zu erkennen. Aus der durchgeführten IR-Analyse lässt sich der Schluss ziehen, dass durch die Evakuierung des Syntheseprodukts bei erhöhter Temperatur die strukturgebenden Dodecylamin aus der VO<sub>x</sub>-Schichtstruktur entfernt wurden. Dies führt zum Kollabieren der Struktur.



**Abbildung 44:** TEM-Aufnahme der evakuierten VO<sub>x</sub>-Probe bei  $T = 260$  °C. Es ist zu erkennen, dass keine Schichtstruktur mehr vorhanden ist. Die Schichtstruktur ist nicht mehr zu erkennen.

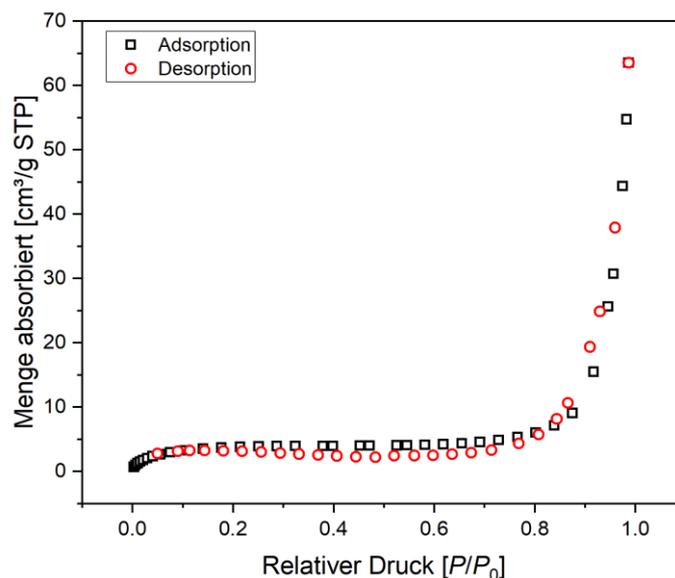
Die IR-spektroskopische Untersuchung bestätigt, dass sich zwischen den einzelnen Schichten das Dodecylamin befand.

### 5.1.7. Stickstoffsorptionsmessung

Um die bisherigen Erkenntnisse aus der TGA-Analyse und der IR-Spektroskopie zu untermauern, erfolgte die Durchführung einer Stickstoffsorptionsmessung zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche der VO<sub>x</sub>-Synthese. Es wurde experimentell eine spezifische Oberfläche von  $A_{\text{spez}} \approx 16$  m<sup>2</sup>/g mittels Stickstoffadsorption bestimmt (siehe Abbildung 45). In der Literatur wird eine Oberfläche von  $A_{\text{templatfrei}} \approx 35$  m<sup>2</sup>/g für templatfreie VO<sub>x</sub>-Schichten und eine Oberfläche von  $A_{\text{Templat}} \approx 80$  m<sup>2</sup>/g für VO<sub>x</sub>-Schichten, die Amin-Templates enthalten, diskutiert (Michael E. Spahr et al., 1999). Die vorhandene Abweichung kann möglicherweise auf Verwendung einer anderen Syntheseart und anderer Edukte in der Literatur zurückzuführen sein (Vanadium(V)-triisopropoxid und Hexadecylamin). Meiner Meinung nach sollten die angegebenen Literaturwerte vertauscht sein, da eine templatfreie Struktur eine höhere Oberfläche aufweisen sollte, wenn die einzelnen Schichten stickstoffgängig sind.

*Single-walled-carbon-nanotubes* (eine Wand, hohler Zwischenraum) weisen dagegen beispielsweise eine Oberfläche von  $A = 520 \text{ m}^2/\text{g}$  auf (Sigma Aldrich, 2021). Diese hohe Oberfläche wird durch einen leeren Zwischenraum zwischen den Röhren erreicht. Dies unterstützt die These, dass die  $\text{VO}_x$ -Nanorollen nach der Synthese weiterhin das Dodecylamin enthalten und demzufolge nicht leer sind. Die  $\text{VO}_x$ -Nanorolle weist somit eher die Oberfläche eines Nanostabes auf.

Auf der anderen Seite ist es denkbar, dass die Stickstoffadsorption nicht die geeignete Methode für die enthaltenen Amine ist, da bereits alle Zwischenräume mit Stickstoff belegt sind. Abbildung 45 zeigt die Adsorptions- und Desorptionskurven der  $\text{VO}_x$ -Nanorollen. Die Kurven zeigen, dass mehr Stickstoff desorbiert als adsorbiert wird. Dies lässt sich dadurch erklären, dass zur Probenvorbereitung ebenfalls ein Evakuierungsschritt sowie ein Ausheizen bei  $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt wird.



**Abbildung 45:** Stickstoffadsorptionsmessung Autoklaven-Synthese  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 168 \text{ h}$ . Spezifische Oberfläche  $A_{\text{spez}} \approx 16 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Aus den TEM-, EDX-, TGA-, Stickstoffadsorptionsmessungen und IR-Messungen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

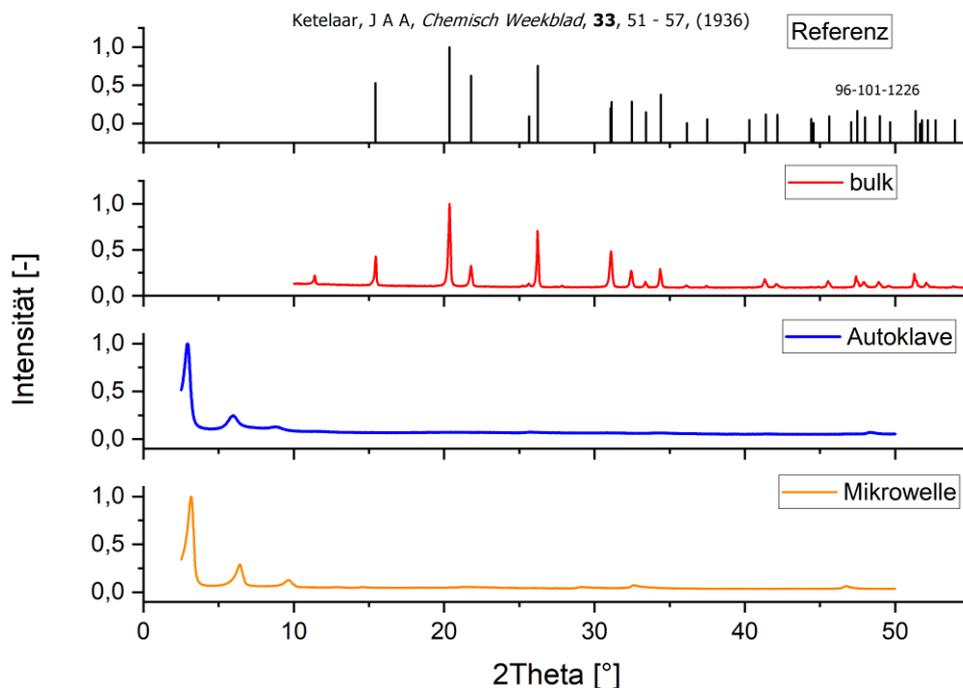
1. Die Mikrowellen-Synthese ist geeignet, um mehrschichtige Vanadiumoxid-Nanorollen zu erzeugen.
2. Es entstehen dabei  $\text{VO}_x$ -Nanorollen mit folgenden Dimensionen:

Länge $L$ :	(791,85 ± 267,67) nm
Durchmesser $D$ :	(100,06 ± 0,55) nm
Anzahl Schichten $N$ :	(11,30 ± 2,83) nm
Schichtabstand $S$ :	(2,61 ± 0,53) nm

3. Es handelt sich um einen zeitabhängigen Aufwickelungsprozess.
4. Die Vanadiumoxid-Nanorollen-Probe enthält Dodecylamin als Stützstruktur.
5. Die Nanoröhren sind nur mit der Stützstruktur stabil.
6. Die  $\text{VO}_x$ -Nanorollen verlieren ihre röhrenartige Schichtstruktur, wenn das Dodecylamin durch Evakuierung entfernt wird.

### 5.1.8. Kristallstrukturanalyse der $\text{VO}_x$ -Nanorollen mittels XRD

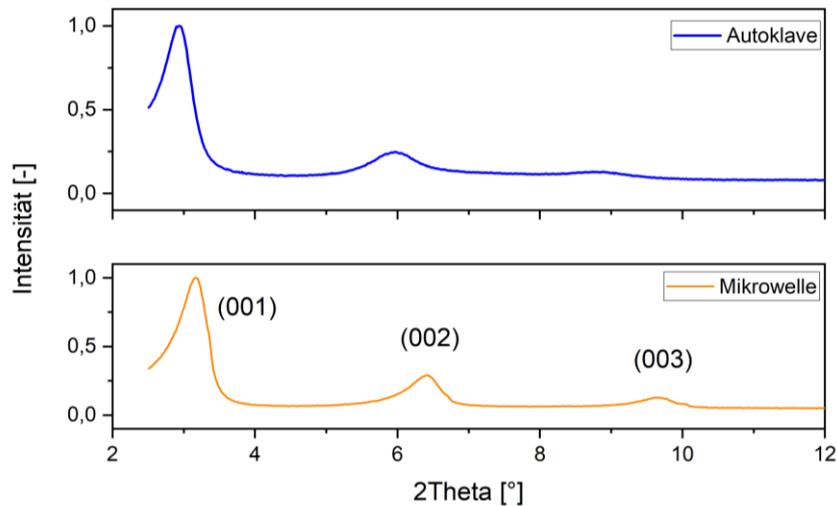
Um Aussagen über die Kristallstruktur der synthetisierten  $\text{VO}_x$ -Schichten tätigen zu können, wurden XRD-Messungen durchgeführt. Zu Beginn wird in Abbildung 46 ein Vergleich des Syntheseedukts ( $\text{V}_2\text{O}_5$ -bulk, rote Kurve) mit der Referenz (schwarzes Pattern) durchgeführt. Die Hauptreflexe von dem bulk-Material und der Referenz stimmen überein. Daher ist davon auszugehen, dass es sich um reines bulk-Material in der Synthese handelt. Ebenfalls ist ein kristalliner Charakter zu erkennen (viele Signale, scharf abgegrenzt). Je größer die Partikel der Probe sind, desto schärfer sind die Signale. Je kleiner die Partikel sind, desto breiter werden die Signale. Falls es sich bei einer Probe um eine amorphe<sup>11</sup> Substanz handelt, ist ein breiterer, weniger stark ausgeprägter Intensitätsverlauf zu erwarten. Um zu beurteilen, ob die Syntheserouten via Autoklave und Mikrowelle vergleichbar sind, wurden ebenfalls Diffraktogramme aufgenommen (blaue und orange Kurve).



**Abbildung 46:** Vergleich des Syntheseedukts  $\text{V}_2\text{O}_5$  mit der Referenz sowie Vergleich von Autoklaven-Synthese mit der Mikrowellen-Synthese bei  $t = 8$  h.

<sup>11</sup> ungeordnet

Aus den normierten Intensitäten der Autoklaven- und Mikrowellen-Synthese lässt sich schließen, dass es sich bei den vorliegenden VO<sub>x</sub>-Nanorollen vorzugsweise um amorphe Proben handelt, die spezielle Vorzugsrichtungen aufweisen. Da die Signale der Autoklaven- und Mikrowellen-Synthese nahezu identisch sind, wurde im weiteren Verlauf dieser Arbeit nur Mikrowellen-Synthesen für die Weiterverarbeitung von VO<sub>x</sub>-Nanorollen zu Elektrodenmaterialien verwendet. Dies ist ein entscheidender Punkt, da die Mikrowellen-Synthese deutlich schneller abläuft (Vergleich 8 h zu 168 h – Zeitersparnis von circa 95 %).



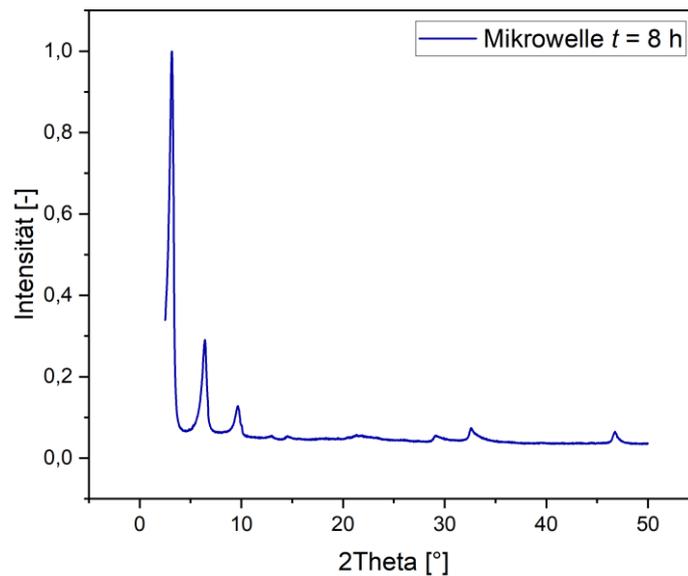
**Abbildung 47:** Vergleich einer Autoklaven-Synthese mit einer Mikrowellen-Synthese.

Abbildung 47 zeigt die Signale der Autoklaven-Synthese und der Mikrowellen-Synthese in einem kleineren Winkelbereich. Zu erkennen sind die folgenden Reflexe bei 3,2 ° (001), 6,4 ° (002) und 9,7 ° (003) (vgl. auch Niederberger et al., 2000). Eine leichte Verschiebung der Peaks zwischen den beiden Proben ist vorhanden (beispielsweise Höhenfehler, Verwendung von Abstandshaltern).

Trotz des amorphen Charakters der VO<sub>x</sub>-Nanorollen (kein FFT im HR-TEM) sind die Reflexe (001), (002) und (003) sichtbar. Diese Reflexe sind auf die Vorzugsrichtung innerhalb des VO<sub>x</sub>-Schichtaufbaus zurückzuführen. Die Vorzugsrichtungen ergeben sich aus den einzelnen Komponenten der VO<sub>x</sub>-Schichten (Tabelle 5). Da die Signale der (004)-Peaks nur sehr schwach sind, ist in Abbildung 48 ein weiteres Diffraktogramm einer Mikrowellensynthese dargestellt. Der (004)-Reflex liegt bei 2Theta ≈ 13°.

**Tabelle 5:** Berücksichtigung der einzelnen Schicht-Komponenten und derer Richtungsindizes.

Bestandteil	Größe [nm]	Richtungsindizes [hkl]
Röhre an sich	≈ 100 nm	001
Hohlraum in der Röhre	≈ 20 nm	002
Amin-Schicht	≈ 2,5 nm	003
VO <sub>x</sub> -Schicht	≈ 1 nm	004

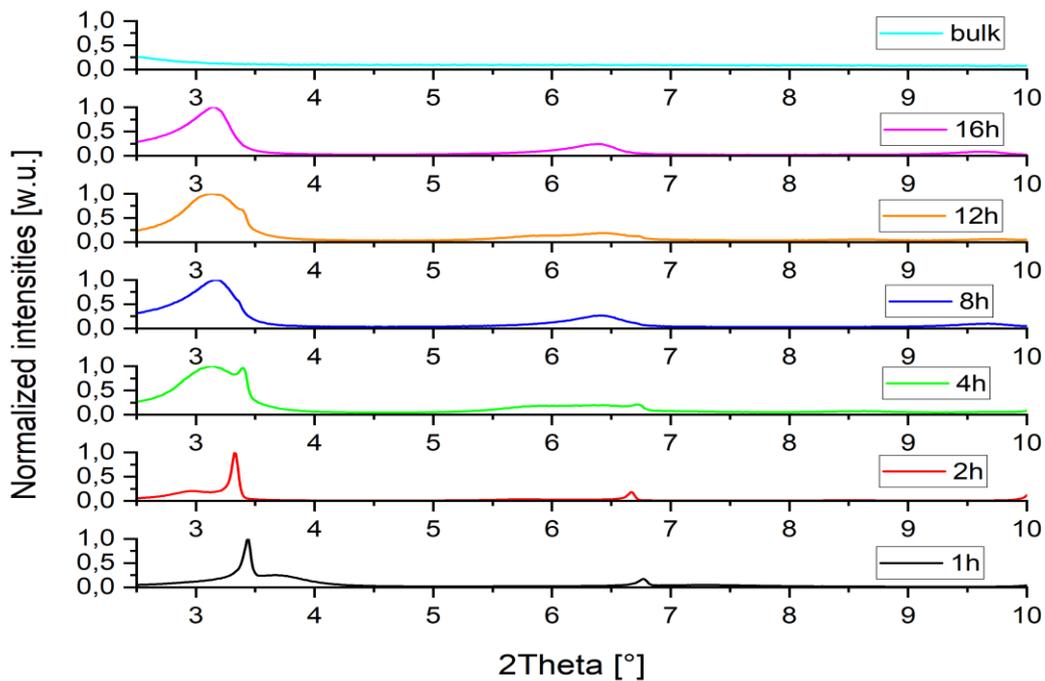


**Abbildung 48:** Diffraktogramm einer Mikrowellen-Synthese für  $t = 8$  h bei  $T = 180$  °C.

Aus den obigen Diffraktogrammen lässt sich ablesen, dass das Vanadiumoxid Bulk-Material die gleichen Reflexe aufweist wie aus der Referenz-Datenbank. Folglich wird dadurch bestätigt, dass das verwendete Vanadiumoxid bulk-Material wirklich Vanadiumoxid ist. Ebenfalls ist deutlich zu erkennen, dass das Diffraktogramm nach einer Synthese (unabhängig von der Syntheseart) deutlich anders ist. Es sind nur einzelne Reflexe im kleinen Winkelbereich unter  $10^\circ$  zu erkennen. Ferner sind die Diffraktogramme von Mikrowellen-Synthese und Autoklaven-Synthese nahezu identisch. Die Syntheseart hat demnach wenig Einfluss auf die ablaufende Strukturänderung. Aus dem Diffraktogramm lässt sich schlussfolgern, dass es einen hohen Anteil an amorphen Material mit einer entsprechenden Vorzugsrichtung gibt. Die vorherigen bildgebenden Messungen bestätigen dies.

Abbildung 49 zeigt nun die Gegenüberstellung der verschiedenen Synthesen mit unterschiedlichen Synthesedauern mittels Diffraktogrammen. Es sind die Synthesedauern von  $t = 1$  h bis  $t = 16$  h aufgeführt. Als Referenz wird ebenfalls ein Diffraktogramm von Vanadiumoxid bulk-Material dargestellt. Exemplarisch befindet sich ein Reflex bei circa  $3,5^\circ$  (schwarze Kurve, Abbildung unten). Mit fortschreitender Synthesedauer verschiebt sich dieser Reflex zu circa  $3,3^\circ$  hin zu kleineren Winkeln und der Reflex verbreitert sich. Ebenfalls taucht ein weiterer Reflex bei circa  $3,0^\circ$  auf. Bei der Synthesedauer von  $t = 4$  h hat sich das Signal bei circa  $3,0^\circ$  bereits deutlich verbreitert. Bei längeren Synthesedauern bleibt das Signal erhalten. Die Beobachtungen sprechen für die gleichen Erkenntnisse, die bereits aus den bildgebenden Verfahren gewonnen wurden: Es gibt einen Zeitpunkt (Synthesedauer  $t_{\text{optimal}}$ ) bei dem der Großteil des Eduktmaterials bereits zu Nanorollen umgewandelt hat.

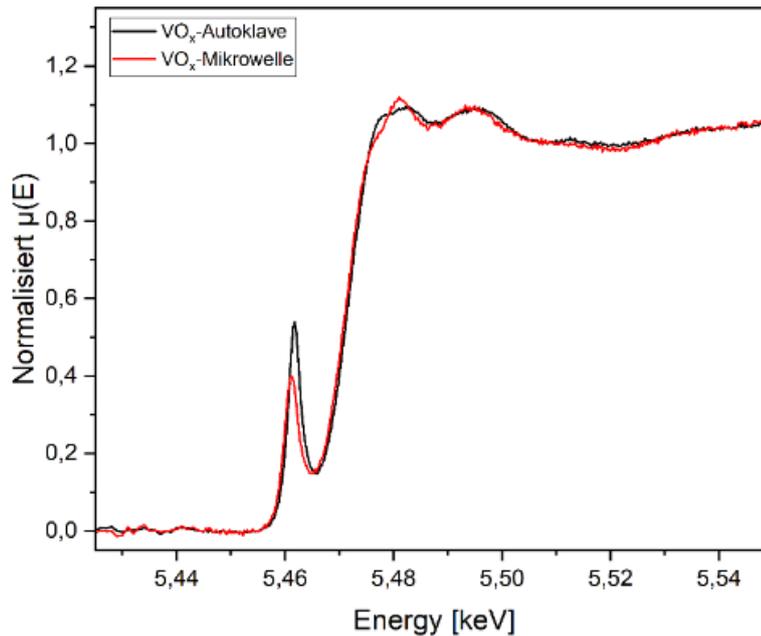
Als optimale Synthesedauer (Kosten-/Nutzenverhältnis) halte ich  $t_{\text{optimal}}$  mit sechs Stunden fest. Um eine genauere Synthesedauer festlegen zu können, müssen weitere Synthesen mit variierenden Synthesedauern zwischen  $t = 4$  h und  $t = 8$  h untersucht werden. Dieses Erkenntnis wird bildgebend durch Abbildung 39 (TEM-Zeitverlauf) bestätigt.



**Abbildung 49:** XRD-Diffraktogramme der Vanadiumnanorollen-Synthese im Zeitverlauf von  $t = 1$  h bis hin zu  $t = 16$  h. Als Vergleich wurde das Ausgangsmaterial (bulk) ebenfalls gemessen. Mit fortschreitender Synthesedauer verbreitern sich die Signalintensitäten (z.B. bei  $3,5^\circ$ ). Dies legt nahe, dass sich immer kleinere Schichtabstände  $d$  gebildet haben. Für das Bulk-Material sind keine Reflexe im Winkelbereich um  $10^\circ$  zu erkennen.

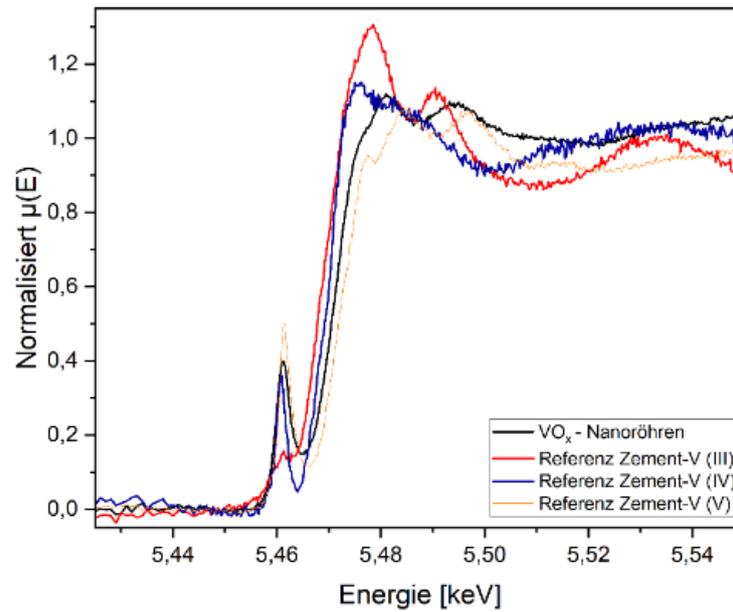
### 5.1.9. XANES

Um ein weiteres Verständnis über die Zusammensetzung der  $\text{VO}_x$ -Nanorollen zu erhalten, wurden XANES-Messungen durchgeführt. In Abbildung 50 wird das Spektrum einer Autoklaven-Synthese (schwarze Kurve) mit dem Spektrum einer Mikrowellen-Synthese (rote Kurve) verglichen. Es ist zu erkennen, dass die beiden Kurven im Bereich  $E = (5,46 - 5,49)$  keV leicht voneinander abweichen. Der restliche Verlauf der beiden Kurven ist annähernd gleich. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen der XRD-Analyse in Kapitel 5.1.8. Es ist davon auszugehen, dass die Syntheseprodukte aus dem Autoklaven und der Mikrowelle als annähernd gleich zu bezeichnen sind. Dies wurde ebenfalls durch XRD-Messungen bestätigt. Aufgrund der Synthese-Zeitergebnisse wird in meiner Arbeit nur die Mikrowellen-Synthese im weiteren Verlauf betrachtet.

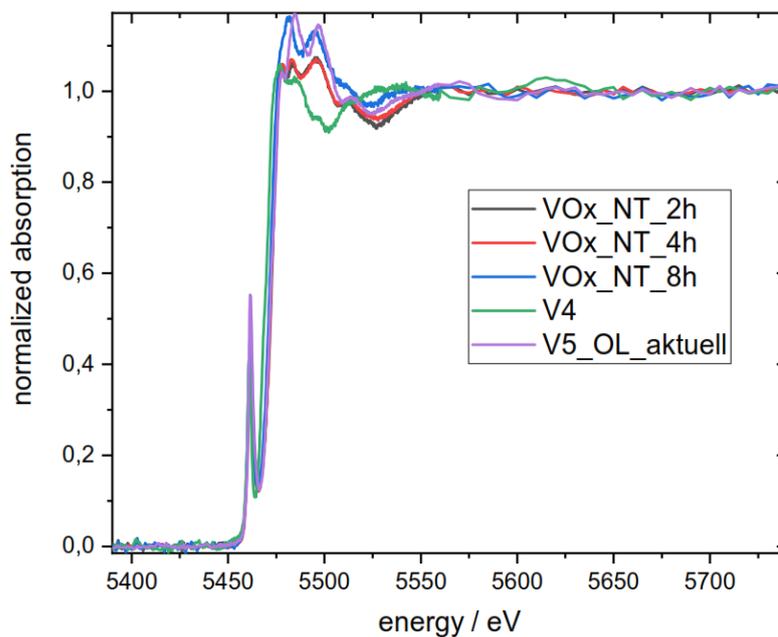


**Abbildung 50:** Vergleich der Spektren einer Autoklaven-Synthese (schwarz) und einer Mikrowellen-Synthese (rot).

Es wurden ebenfalls Referenzmessungen mit Zement (Oxidationsstufen hiervon sind bekannt) durchgeführt, der verschiedene Oxidationszustände von Vanadium (drei bis fünf) enthält. Der Vergleich der Messungen ist in Abbildung 51 zu finden. Eine weitere Analyse einer möglichen Linearkombination der einzelnen Referenzmessungen ist notwendig, um weitere Erkenntnisse über die vorliegenden Oxidationszustände der Vanadium-Spezies zu erhalten. Aus diesen Ergebnissen könnten dann Rückschlüsse auf eine mögliche Zusammensetzung der VO<sub>x</sub>-Struktur gezogen werden. Ein erster Versuch zur Linearkombination lieferte keinen validen Erkenntnissen. Abbildung 52 zeigt weitere Spektren (ohne Referenzspektren von Zement) von verschiedenen Synthesenzeiten. Aus dem Verlauf der Spektren lässt sich rein subjektiv beurteilen (insbesondere durch Betrachtung der grünen Kurve), dass ein höherer Anteil von Vanadium in der Oxidationsstufe V in allen Proben vorhanden sein muss.



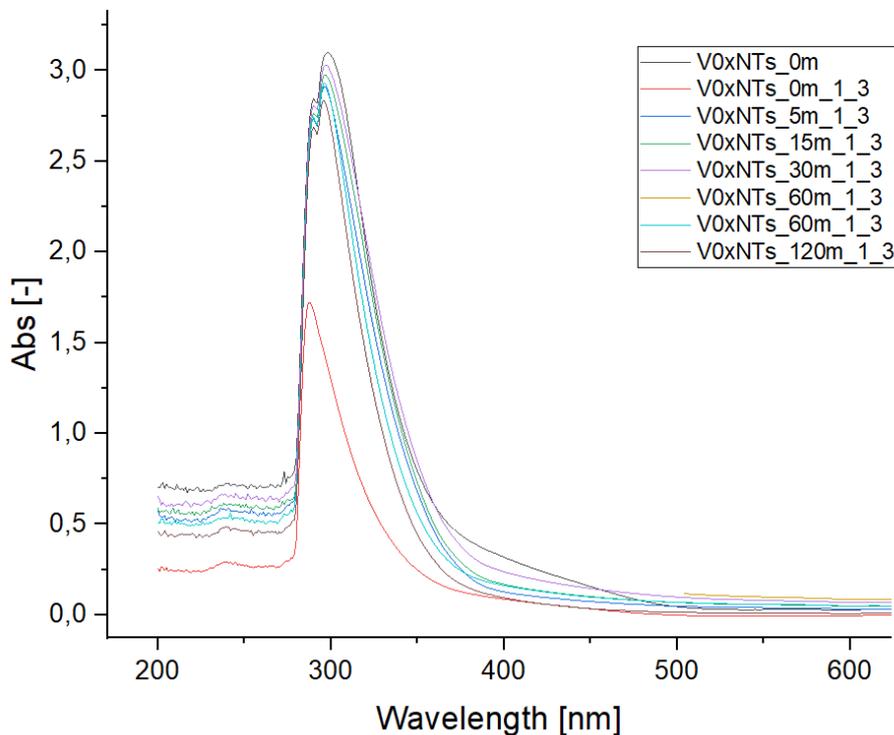
**Abbildung 51:** Spektrum der VO<sub>x</sub>-Nanorollen-Messung mit entsprechenden Referenzmessungen Zement V (III), Zement V (IV), Zement V (V). Mittels einer Linearkombination könnten weitere Rückschlüsse auf die Zusammensetzung gezogen werden.



**Abbildung 52:** Spektrum der synthetisierten Vanadiumoxid-Nanorollen. Auf den ersten Blick fallen die Unterschiede der einzelnen Syntheszeiten nicht ins Gewicht. Es zeichnet sich jedoch der Trend ab, dass die hergestellten Syntheseansätze einen größeren Anteil an Vanadium in der Oxidationsstufe V als in der Oxidationsstufe IV aufweisen.

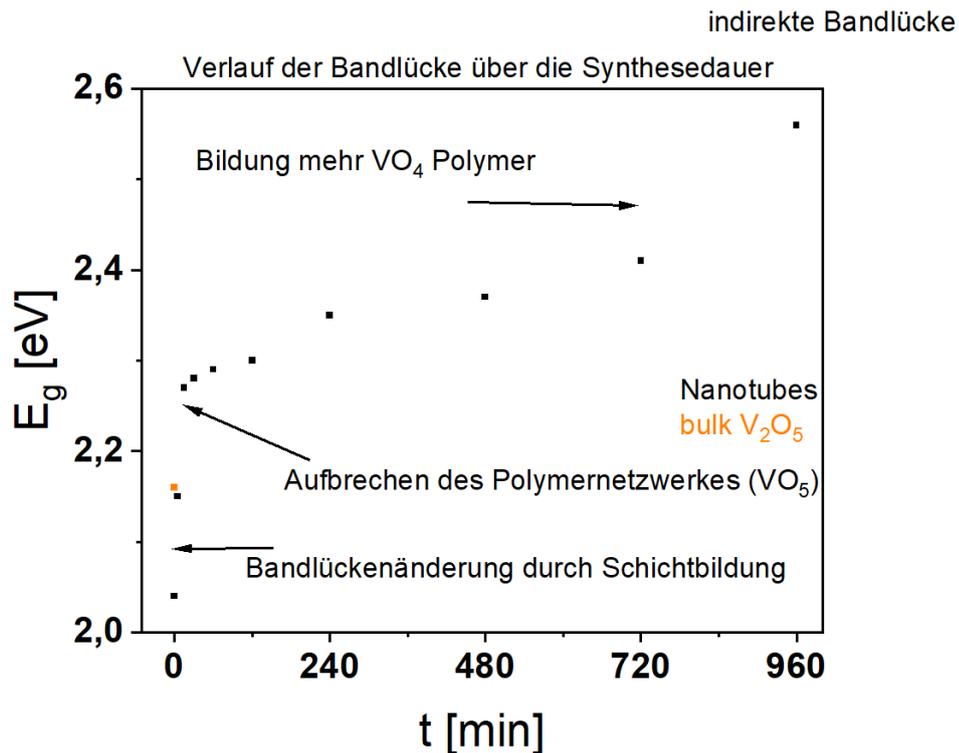
### 5.1.10. UV-Vis Messungen

Zur weiteren Analyse des Schichtaufbaus wurden Feststoff-UV-Vis Messungen durchgeführt. Der Vergleich von bulk-Vanadiumoxid und synthetisierten Nanoröhren zeigt, dass die indirekte Bandlücke mit der Syntheszeit ansteigt. Rein visuell konnte dieser Effekt bereits nach der Aufreinigung der Synthese beobachtet werden (Farbverlauf von orange hin zu schwarz). Abbildung 53 zeigt dazu die unterschiedlichen UV-Vis Spektren von Syntheszeiten  $t = 0$  min bis  $t = 2$  h. Rein visuell konnten bei diesen Reaktionszeiten unter  $t = 2$  h nur geringe Farbabweichungen der Probe festgestellt werden. Daher unterscheiden sich die UV-Vis Spektren nur marginal.



**Abbildung 53:** UV-Vis-Spektren bei verschiedenen Syntheszeiten. Aus dem Vergleich der Absorption lassen sich nur marginale Unterschiede ablesen.

Abbildung 54 zeigt den Verlauf der errechneten Bandlücken von Syntheszeiten bis hin zu  $t = 16$  h. Mit zunehmender Syntheszeit wächst die Bandlücke  $E_g$  an. Zu Beginn bei kurzen Syntheszeiten findet eine Bandlückenänderung durch Schichtbildung statt. Relativ zeitnah nach der Schichtbildung beginnen die ersten Spots des Polymernetzwerks  $VO_5$  bereits aufzubrechen unter Zunahme einer verstärkten Bildung von  $VO_4$ . Die Erkenntnisse aus den berechneten Bandlücken unterstreichen den Bildungsmechanismus der Vanadiumoxid-Nanorollen.



**Abbildung 54:** Verlauf der indirekten Bandlücke in Abhängigkeit der Synthesedauer. Ab einer Synthesezeit von  $t = 1$  h beginnt das Aufbrechen des Polymernetzwerkes.

## 5.2. Postulierter Bildungsmechanismus von Vanadium-Oxid-Nanorollen

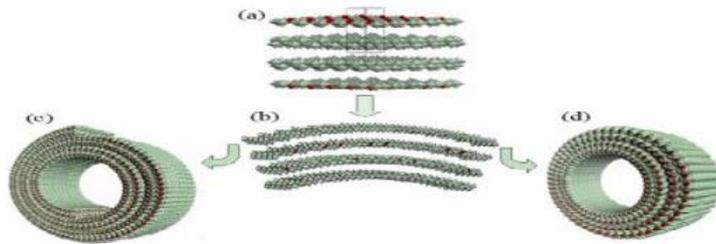
Aus den gewonnenen Erkenntnissen meiner Arbeit stelle ich folgenden Bildungsmechanismus von Vanadiumoxid-Nanorolle auf: Als Edukt-Materialien dienen Dodecylamin und Bulk-Vanadiumpentoxid. Beide Materialien werden mit Ethanol gemischt und in Form einer Vorlösung (*engl.: precursor*) vermischt. Mikrowellenstrahlen aktivieren das System und es findet eine Schichtbildung der Edukte statt. Im zeitlichen Verlauf der Synthese wachsen die Monolagen/Schichtstrukturen zweidimensional. Wird eine kritische Größe der einzelnen Lagen von  $D$  circa 1000 nm x 3000 nm erreicht, so beginnen sich die einzelnen Schichten unter dem hohen Mikrowellendruck zu Nanorollen aufzuwickeln. Abbildung 56 verdeutlicht den Ablauf grafisch. Daher verwende ich fortan die Bezeichnung Nanorollen anstatt von Nanoröhren. Zur weiteren Einordnung wurde eine Literatur-Recherche durchgeführt. Aus der Literatur gehen nur wenige Lösungsansätze hervor. Beispielsweise wird Folgendes berichtet:

*„While the formation mechanism of the vanadium oxide nanotubes stays an open question.[...]*

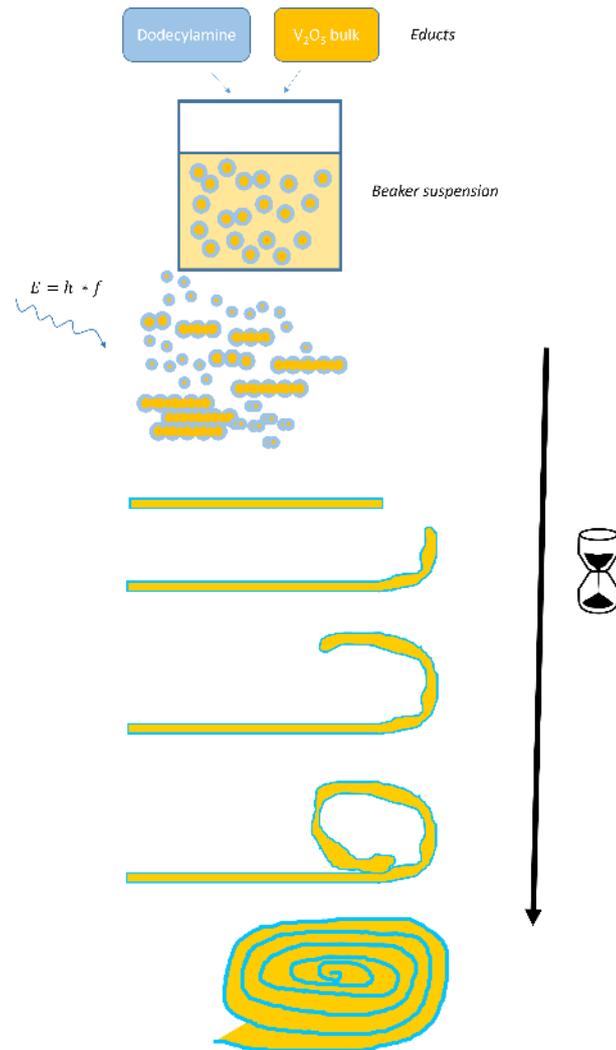
*The driving force for the bending of the sheets as well as the role of the amine template is not yet clear.“*

*(vgl. Ehsan Kianfar, 2015)*

Demnach sei der Bildungsmechanismus noch unklar sowie die Rolle des Amins nicht eindeutig geklärt. Abbildung 56 zeigt einen ersten Erklärungsversuch zur Bildung von  $\text{VO}_x$ -Nanorollen. Es wird nicht genau berichtet, ob sich vorzugsweise Nanorollen oder Nanoröhren bilden. Im Rahmen meiner Arbeit konnte ich jedoch zeigen, dass sich nur Vanadiumoxid-Nanorollen bilden sowie zu einem besseren Verständnis des Bildungsmechanismus der Vanadiumoxid-Nanorollen beitragen. Ebenso konnte ich messtechnisch die erforderliche Synthesedauer von  $t = 6$  h weiter eingrenzen. Ein tiefgehendes Verständnis der Bildungsmechanismus muss jedoch weiterverfolgt werden, um die Nanorollen gezielt für entsprechende Anwendungsfälle zu präparieren. Denkbar wäre es, dass bereits multivalente Metallionen in den Schichtbildungsprozess integriert werden und sich diese mit „einwickeln“. Gegebenenfalls liegen hier somit große Performance-Potentiale für zukünftige Batterieanwendungen.



**Abbildung 55:** Der Bildungsmechanismus wird ansatzweise durch Ehsan Kianfar (2015) beschrieben.



**Abbildung 56:** Hypothetischer Bildungsmechanismus von Vanadium-Oxid-Nanorollen. Die Edukte Dodecylamin und bulk-Vanadiumpentoxid werden in Form einer Vor-Lösung unter Verwendung von Mikrowellenstrahlung zur Reaktion gebracht. Im zeitlichen Verlauf der Reaktion bilden sich einzelnen Monolagen von Vanadiumpentoxid und Dodecylamin. Es bildet sich ein räumlich wachsender Schichtenkomplex aus Dodecylamin-Molekülen und Vanadiumpentoxid aus. Bei einer kritischen Größe von circa  $D \approx 1000$  nm und einer Zeitdauer von  $t \approx 3$  h wird das Schichtengebilde instabil und es beginnen sich die ersten Monolagen von dem Schichtstapel abzulösen. Da die Systeme zu einem Entropieminimum streben, rollen sich die einzelnen Monolagen zu Nanorollen auf.

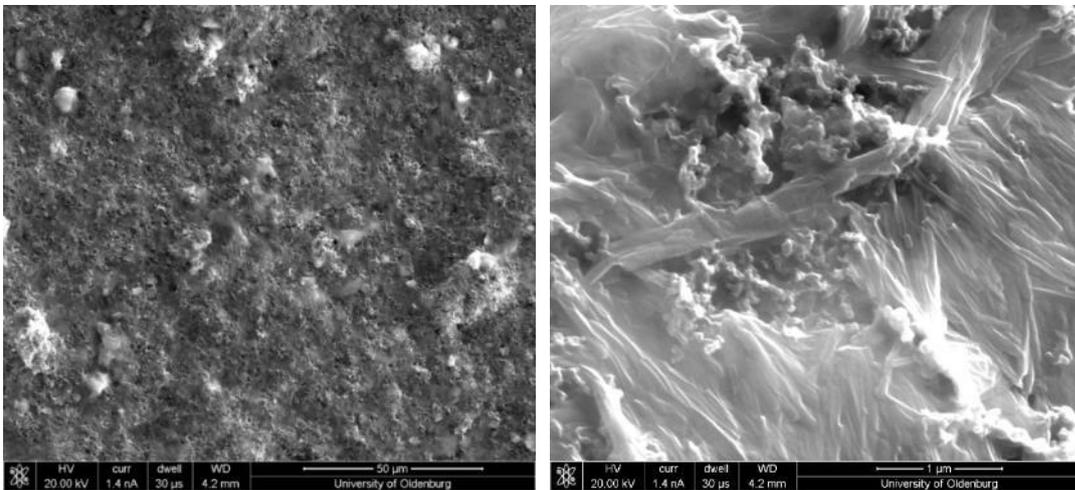
Nach Charakterisierung des Syntheseprodukts mit den oben beschriebenen Methoden und Aufstellung eines Bildungsmechanismus der Vanadiumoxid-Nanorollen wird im Folgenden die Eignung der eigens synthetisierten  $VO_x$ -Nanorollen für den Einsatz als Kathodenmaterial in Natrium-Ionen-Batterien geprüft.

### 5.3. Charakterisierung der hergestellten Elektroden mittels REM

In den nächsten beiden Abschnitten werden REM-Aufnahmen direkt nach der Elektrodenherstellung gezeigt sowie deren REM-Querschnittsaufnahmen. Dieser Schritt ist notwendig, um nachzuweisen, dass sich die  $\text{VO}_x$ -Nanorollen nach dem Auftragen/Rakeln auf die Elektroden noch in unveränderter Form vorfinden lassen (Strukturbeschädigung durch Pasten-Herstellung soll so ausgeschlossen werden).

#### REM-Aufnahmen direkt nach Elektrodenherstellung

Abbildung 57 zeigt eine Elektrode direkt nach dem Trocknungsprozess bei  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die zur Herstellung dieser Elektrode verwendete Mikrowellen-Synthese hatte eine Syntheszeit von  $t_{\text{Synthese}} = 8 \text{ h}$ . Die Elektrode weist folgende Zusammensetzung auf: 70 wt%  $\text{VO}_x$ -Nanorollen, 20 wt% SuperP99+ Leitruß, 10 wt% PVDF-Binder. Die Dicke der Nassraket-Schicht betrug  $d_{\text{nass}} = 100 \text{ }\mu\text{m}$ . Als Substrat wurde ein gereinigtes (in 0,1 M NaOH-Lösung angeätzt zur Haftungsvermittlung) Aluminiumblech mit einer Stärke von  $b = 0,125 \text{ mm}$  eingesetzt. Zu erkennen ist eine homogene Verteilung der  $\text{VO}_x$ -Nanorollen und der Kohlenstoff-Binder-Matrix. Um zwischen der Kohlenstoff-Binder-Matrix und den  $\text{VO}_x$ -Nanorollen unterscheiden zu können, wurde im Vorfeld eine Elektrode mit dem REM charakterisiert, die sich nur aus Leitruß und Binder zusammensetzt (siehe hierzu auch Anhang 5). Die abgebildete „Blindelektrode“ zeigt die gleichen Strukturen wie die Elektrode mit den enthaltenen  $\text{VO}_x$ -Nanorollen. Dieser qualitative Nachweis ist zur Interpretation der REM-Aufnahmen notwendig.



**Abbildung 57:**  $\text{VO}_x$ -Nanorollen-Elektrode direkt nach Herstellung. Links: Vergrößerung 1.000x. Rechts: Vergrößerung 35.000x. Die  $\text{VO}_x$ -Nanorollen befinden nachweislich sich auf der Elektrode.

Ferner zeigen sich die  $\text{VO}_x$ -Nanorollen agglomeriert. Dies bedeutet, dass die einzelnen Röhren nicht ideal voneinander separiert vorliegen, sondern in Clustern. Diese Clusterbildung führt vermutlich dazu, dass nicht alle  $\text{VO}_x$ -Nanorollen mit dem notwendigen Leitruß (geringe Leitfähigkeit der ursprünglichen Vanadiumoxid-Nanorollen überprüft mittels Impedanzspektroskopie) verbunden sind. Die Folge daraus ist möglicherweise, dass nicht alle Nanoröhren der späteren elektrochemischen Reaktion zur Verfügung

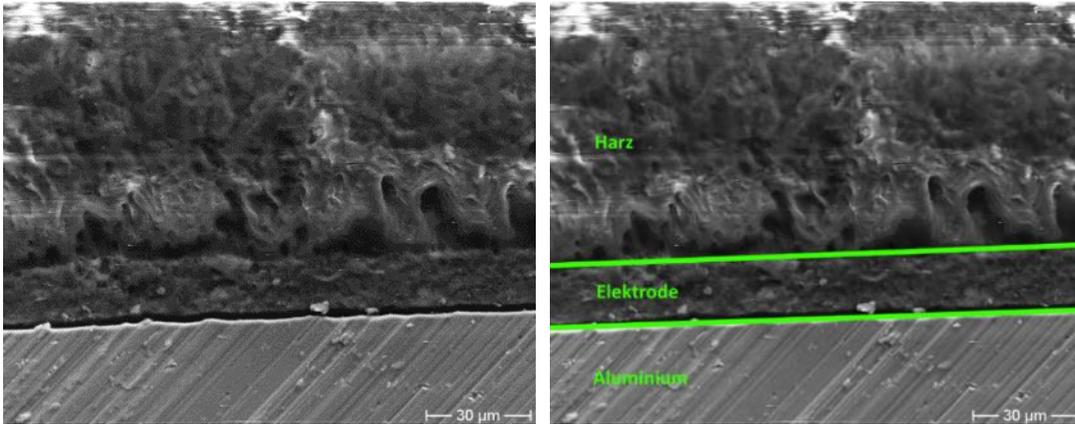
stehen (ineffiziente Materialausnutzung). Dies hat Auswirkungen auf die spezifische Kapazität  $c$  (mAh/g) der Elektrode.

Eine mögliche Hypothese für dieses Agglomerationsverhalten sieht wie folgt aus: Das zur Herstellung der Elektrodenpaste verwendete Equipment aus Magnetrührfisch und Rollrandglas sorgt für eine unzureichende Vermischung der Edukte (siehe Anhang 10). Dieser Missstand wurde teilweise versucht durch eine verlängerte Rührzeit von bis zu  $t = 48$  h auszugleichen. Idealerweise wird zur Herstellung der Elektrodenpaste ein Becherrührgerät verwendet. Dieses Rührgerät besitzt einen Rührer, der bis nahezu an den Rand des Becherrandes heranreicht und über die Scherwirkung der Elektrodenpaste eine homogene Verteilung der Edukte in der Elektrodenpaste bewirkt.

Ein weiterer Ansatz zur Steigerung der Homogenität der Elektroden-Paste liegt in der Variation von Binder und Leitruß. Es existieren zahlreiche verschiedene Qualitäten und Partikelgrößen. So würde beispielsweise der Einsatz von kleineren Leitruß-Partikeln gegebenenfalls zu einer besseren Einbettung der Vanadiumoxid-Nanorollen führen (kleinere Partikel verteilen sich besser um die Nanostrukturen in der Paste).

### **REM-Querschnittsaufnahme**

Abbildung 58 zeigt eine REM-Querschnittsaufnahme einer mit Harz (LR-White) präparierten  $\text{VO}_x$ -Nanorollen-Elektrode. Der Aufbau der Elektrode sieht wie folgt aus: Substrat Aluminium, gerakelte Elektrodenpaste sowie Harz, das die Elektrode fixiert. Zur Probenpräparation wurden von einem Harz-Block 25 Dünnschnitte entfernt (Schichtdicke:  $70 \mu\text{m}$ ). Erst der 26. Dünnschnitt wird zur Analyse verwendet (Abbildung 58). Die einzelnen Schichten sind mit grünen Markierungen versehen. Deutlich zu erkennen sind die Schnittspuren der Diamantklinge im Aluminium-Substrat (gleichmäßige Strukturen). Die gerakelte Elektrodenpaste weist eine Dicke  $D_{\text{Elektrodenpaste}} = (16,42 \pm 0,91) \mu\text{m}$  auf. Im Vergleich zur ursprünglichen Nassrakeldicke von  $d = 100 \mu\text{m}$  stellt dies eine Reduktion der Schichtdicke um circa 83 % dar. Die Reduktion der Schichtdicke nach dem Trocknungsprozess der Elektrode im Vakuumofen sorgt für Rissbildungen durch die Volumenkontraktion. Folglich wirkt sich dies negativ auf die elektrische Kontaktierung des Aktivmaterials und somit auf die Coulomb-Effizienz sowie auf die spezifische Kapazität aus. Weitere Analysen durch EDX zeigten, dass das Vanadium-Signal stärker im Bereich des Aluminium-Substrats zu verorten ist.



**Abbildung 58:** REM-Querschnittsaufnahme. Eingebettete Elektrode in Harz (LR-White). Folgender Schichtaufbau ist zu erkennen: Aluminium-Substrat (1), Elektrodenpaste mit Aktivmaterial (2), Harz zur Einbettung (3). Es kann eine Schichtdicke der Elektrodenpaste von  $D_{\text{Elektrodenpaste}} = (16,42 \pm 0,91) \mu\text{m}$  ermittelt werden.

Als Vergleich an dieser Stelle ist in der Literatur für 2M-LiFSI-Systeme bekannt, dass die SEI etwa eine Größenordnung von circa 70 nm aufweist (Wang et al., 2018). Mit dem verwendeten Setup ist es demnach nicht möglich, eine sich potentiell ausbildende SEI zu beobachten oder zu untersuchen. Daher können aus den EDX-Aufnahmen keine weiteren Rückschlüsse auf den Interkalationsmechanismus oder die SEI gezogen werden.

## 5.4. Elektrochemische Charakterisierung der VO<sub>x</sub>-Nanorollen

In diesem Kapitel wird auf die elektrochemische Charakterisierung der synthetisierten VO<sub>x</sub>-Nanorollen eingegangen. Michael E. Spahr et al. zeigte bereits erste Redox-Aktivitäten der VO<sub>x</sub>-Materialien mit Lithium. Da Kim et al. bereits erste Ansätze für das elektrochemische Verhalten von mit Nickel gedopten VO<sub>x</sub>-Nanorollen für Natrium beschrieb (hohe Initial-Kapazitäten von  $c_{\text{initial}} \approx 144 \text{ mAh/g}$ ), wird an dieser Stelle das Verhalten für nicht gedopte (kein Nickel-Kationen-Austausch) VO<sub>x</sub>-Nanorollen beschrieben. Nachdem das Syntheseprodukt mit TEM, EDX, TGA, Stickstoffsorption und IR-Spektroskopie charakterisiert wurde, wird nun die Eignung der eigens synthetisierten Vanadiumoxid-Nanorollen für den Einsatz als Kathodenmaterial in Natrium-Ionen-Batterien näher beleuchtet.

### 5.4.1. Zyklovoltammetrie

Um das spätere Spannungsfenster für den Betrieb (Ladung/Entladung) der Halbzellen festzulegen, wird ein Zyklovoltammogramm (ZV) gegenüber metallischem Natrium aufgenommen. Es wird 1M NaPF<sub>6</sub> in 1:1 wt% EC/PC-Elektrolyt verwendet. Die Vorschubgeschwindigkeit beträgt  $v = 0,1 \text{ mV/s}$ . Das aufgenommene ZV mit fünf Zyklen ist in Abbildung 59 dargestellt.

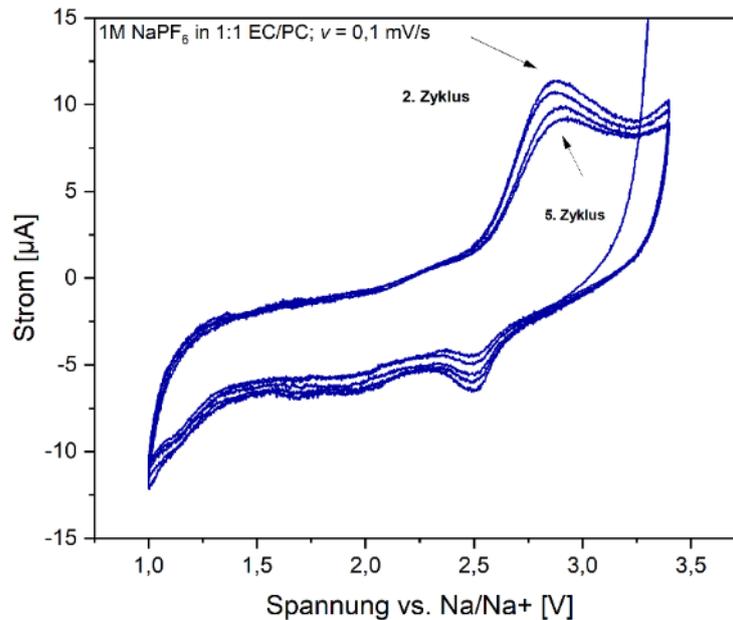
Aus dem ZV lassen sich die folgenden Peaks ablesen:

1. Peak bei  $E \approx 2,5 \text{ V vs. Na/Na}^+$
2. Peak bei  $E \approx 2,8 \text{ V vs. Na/Na}^+$

Ebenfalls zeigt das ZV, dass die Stromantwort bei  $E \approx 3,4 \text{ V vs. Na/Na}^+$  weiter ansteigt. Dies deutet auf eine Zersetzung des verwendeten Elektrolyten bei höheren Potentialen hin. Aus der Literatur ist bekannt, dass beispielsweise  $\text{NaPF}_6$  ein größeres Potentialfenster als  $\text{NaClO}_4$  zulässt.  $\text{NaClO}_4$  würde bereits bei  $E \approx 2,8 \text{ V vs. Na/Na}^+$  beginnen, sich zu zersetzen (giftige, brandfördernde Dämpfe). Da  $\text{NaPF}_6$  weniger schädliche Zersetzungsprodukte erzeugt sowie in der Literatur am zweithäufigsten für SIB verwendet wird (vgl. Ponrouch et al., 2015), liegt der Fokus meiner Arbeit auf dem  $\text{NaPF}_6$ -Elektrolyten.

Es wird folgendes Potentialfenster für die weiteren Experimente verwendet:

$$E = (1,0 - 3,4 \text{ V}) \text{ vs. Na/Na}^+$$



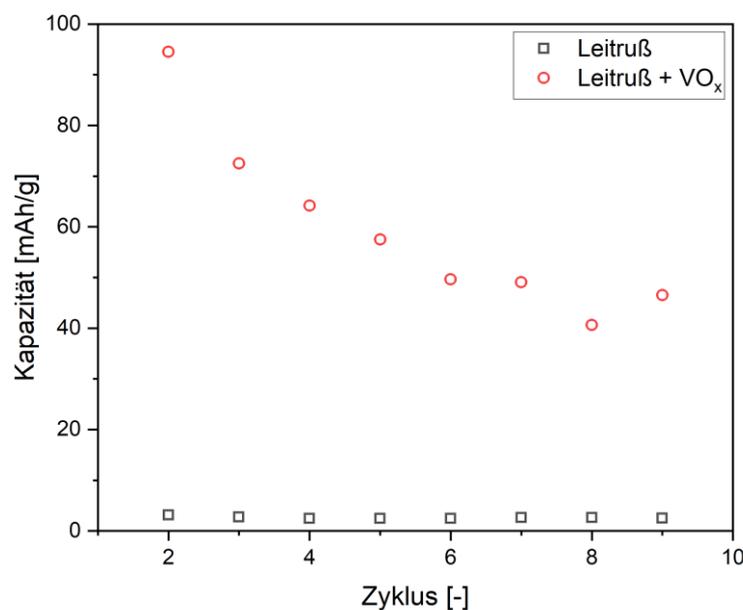
**Abbildung 59:** Zyklovoltammogramm einer Swagelok-Zelle mit einer Vorschubgeschwindigkeit  $v = 0,1 \text{ mV/s}$ .

#### 5.4.2. Vanadiumpentoxid vs. $\text{VO}_x$ -Nanorollen als Kathodenmaterial

Um die Sinnhaftigkeit der Verwendung von  $\text{VO}_x$ -Nanorollen als Kathodenmaterial zu beurteilen und auszuschließen, dass die Lade-/ Entladereaktionen auf den Kohlenstoff zurückzuführen sind, werden Vergleichsmessungen durchgeführt. Die zu vergleichenden Messungen sind: Elektroden aus Binder und Leitruß (SuperP99+), Elektroden aus bulk-Material ( $\text{V}_2\text{O}_5$ , Binder, Leitruß) sowie Elektroden aus  $\text{VO}_x$ -Nanorollen, Binder und Leitruß. Die Ladungen/Entladungen werden mittels Konstantstrom (CC) bei  $I = 20 \mu\text{A}$  im Potentialfenster  $1,0 \text{ V} - 3,4 \text{ V vs. Na/Na}^+$  durchgeführt. Es wird die ermittelte Kapazität  $\epsilon$  der Elektroden gegenüber der Zyklenzahl aufgetragen (Abbildung 60). Aufgrund der geringen

Aussagekraft des ersten Zyklus wird der jeweils erste Lade-/Entladezyklus im Rahmen meiner Arbeit bei allen weiteren Messungen vernachlässigt.

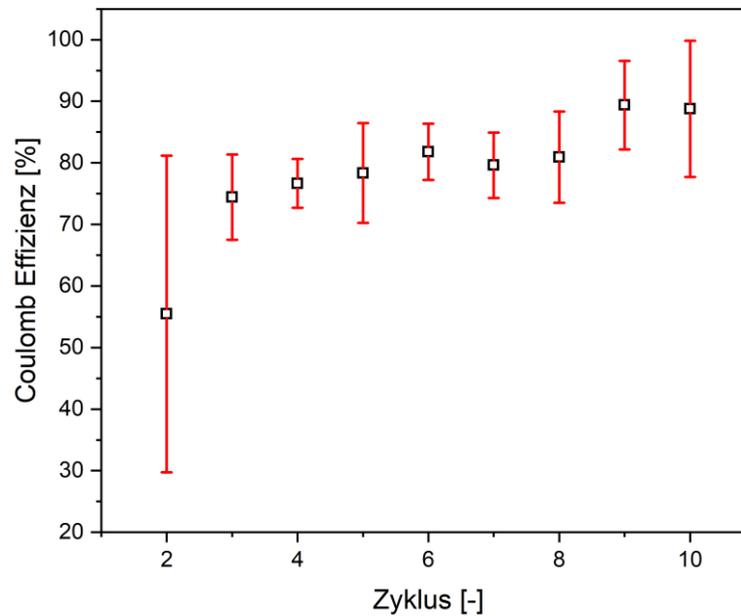
Es zeigt sich, dass der Synthesaufwand von  $\text{VO}_x$ -Nanorollen gerechtfertigt ist, da mit diesen Elektroden eine anfängliche Kapazität von  $c \approx 95 \text{ mAh/g}$  erreicht wird und diese auf etwa  $c \approx 47 \text{ mAh/g}$  nach zehn Zyklen fällt (Reduktion um circa 50 %). Dieser Kapazitätsverlust ist in der Literatur bekannt (vgl. Kim et al., 2015). Das Diagramm zeigt zudem, dass eine Blindelektrode (Abbildung 60), die nur aus Binder und Leitruß besteht, nicht maßgeblich zu der spezifischen Kapazität der Elektrode beiträgt bzw. hier nicht als Aktivmaterial fungiert ( $c \approx 3 \text{ mAh/g}$ ). Die geringen Kapazitäten der Blind-Elektrode sind wahrscheinlich auf kapazitive Effekte zurückzuführen. Daher schlussfolgere ich, dass das elektrochemische Verhalten der Zellen maßgeblich durch die  $\text{VO}_x$ -Nanorollen bestimmt wird.



**Abbildung 60:** Verlauf der spezifischen Kapazität  $c$  der ersten zehn Lade-/Entladezyklen. Zum Vergleich wurde mit einer Blind-Elektrode gearbeitet (schwarze Datenpunkte). Es zeigen sich kleine Kapazitäten bei Elektroden, die nur aus Leitruß bestehen ( $c \approx 3 \text{ mAh/g}$ ). Die geringen Kapazitäten der Blind-Elektrode sind wahrscheinlich auf kapazitive Effekte zurückzuführen.

### 5.4.3. Kapazität und Effizienz der Halbzellen

In Abbildung 61 ist der Verlauf der coulombschen Effizienz gegenüber den ersten zehn Zyklen aufgetragen. Der Verlauf der Effizienz sieht wie folgt aus: Zu Beginn ist die Effizienz mit circa 50 % gering. Mit zunehmender Zyklenzahl nähert sie sich 90 % an. Dieses Verhalten ist gerade im Bereich der Lithium-Ionen-Batterien bekannt. Die geringe coulombsche Effizienz in den ersten Zyklen wird mit der Bildung der SEI begründet. Erst im weiteren Verlauf mehrerer Lade-/Entladezyklen nähert sich die Ladungseffizienz nahezu 100 % an und bleibt aufgrund einer sich aus  $\text{LiPF}_6$  definiert ausbildenden SEI fast konstant.



**Abbildung 61:** Verlauf der coulombschen Effizienz der ersten zehn Lade-/Entladezyklen inklusive Fehlerbalken.

Experimentell wurde eine spezifische Kapazität von  $c \approx (70 \pm 17)$  mAh/g bestimmt. Aufgrund der geringen Aktivmasse ( $m = 0,7$  mg pro Elektrode) weist die spezifische Kapazität einen entsprechend großen Fehler auf. Bei Verwendung größerer Elektroden kann mehr Elektrodenpaste aufgetragen werden, sodass sich der relative Fehler der spezifischen Kapazität reduziert. In der Literatur werden Kapazitäten in Höhe von  $c \approx 100$  mAh/g berichtet (vgl. Kim et al., 2014). Die Viskosität und Homogenität wurden in meiner Arbeit visuell kontrolliert. Falls die Elektroden-Paste nicht homogen genug aufgerührt wurde, können größere Teile Kohlenstoff auf die Elektrode geraten, die elektrochemisch nicht aktiv sind. Zur Steigerung der Pasten-Qualität könnte zukünftig ein Viskosimeter eingesetzt werden.

**Tabelle 6:** Übersicht über die experimentell ermittelten Kapazitäten. Es wird eine durchschnittliche Kapazität in Höhe von  $c \approx (70 \pm 17)$  mAh/g erzielt.

Kanal [-]	$c$ [mAh/g]
1	83,25
2	48,28
3	59,80
4	70,68
5	89,93
<b>Durchschnitt</b>	<b>70,39</b>
<b>Standardabweichung</b>	<b>16,94</b>

#### 5.4.4. Langzeitstabilität des Kathodenmaterials

In Abbildung 62 wird der Langzeitverlauf der Kapazität und der Effizienz dargestellt. Die Zelle startete beim ersten Zyklus mit circa 75 mAh/g. Im Laufe der 100 Lade-/Entladezyklen fällt die Kapazität auf circa 9 mAh/g ab. Die coulomb Effizienz steigt in den ersten zehn Zyklen auf circa 94 mAh/g an. Ab Zyklus 10 ist ein langfristig negativer Trend zu erkennen. Die Effizienz nimmt ab anstatt sich asymptotisch 100 % zu nähern. Die Kapazität fällt ebenfalls deutlich ab. Sie nähert sich keinem Grenzwert an. In Anhang 13 ist der zugehörige Strom-/Spannungsverlauf dargestellt.

Mögliche Gründe für den fortschreitenden Kapazitätsverlust sind beispielsweise unerwünschte Nebenreaktionen (Zersetzung der Stromableiter oder des Elektrolyten). Ebenfalls wurde in meiner Arbeit festgestellt, dass die Zellen sensitiv auf die Temperatur reagieren. Da der Langzeittest über mehrere Tage bei Raumtemperatur lief, sind hier die Schwankungen der Raumtemperatur zu berücksichtigen (siehe Kapitel 5.4.6).

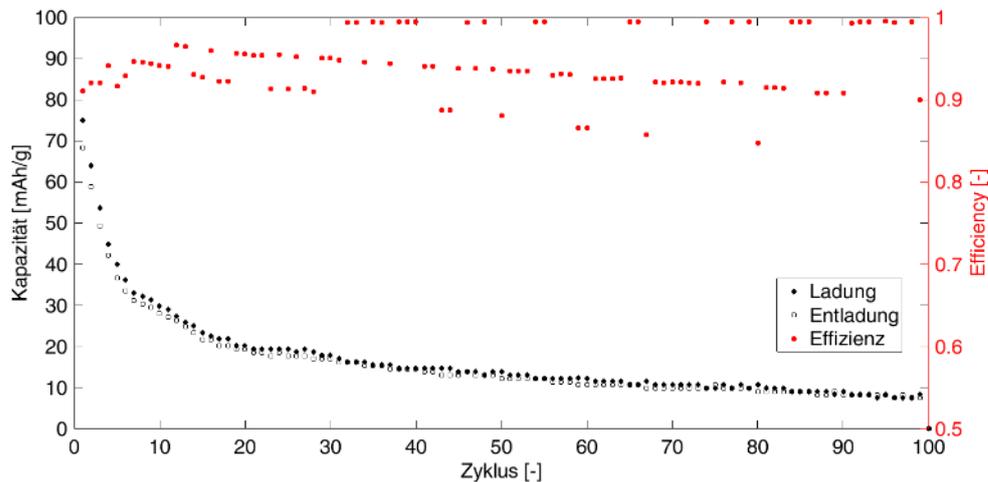
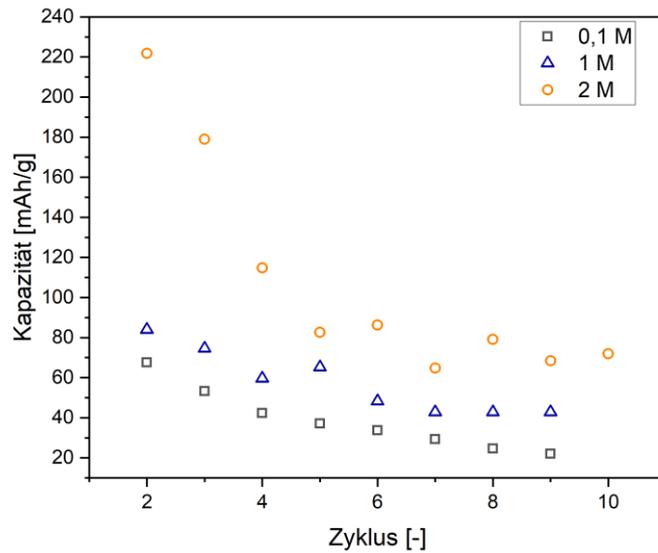


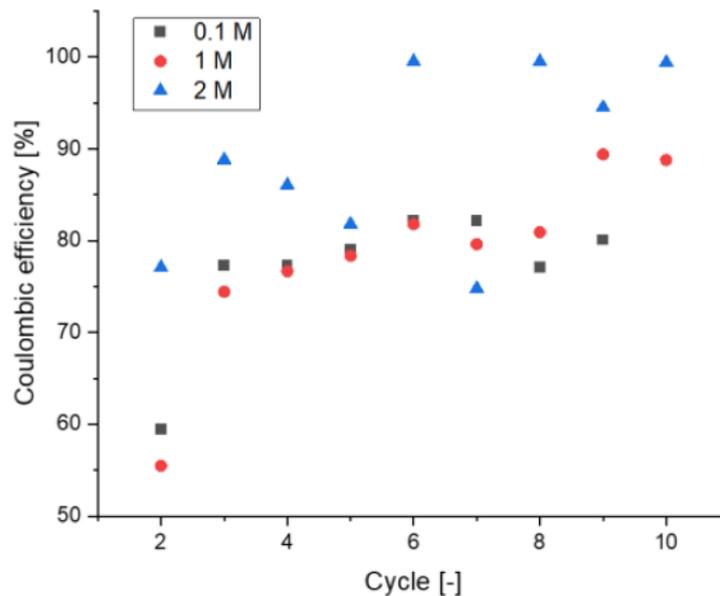
Abbildung 62: Verlauf der Kapazität und der Effizienz über 100 Zyklen.

#### 5.4.5. Konzentrationsabhängigkeit

In diesem Kapitel ist die Konzentrationsabhängigkeit der VO<sub>x</sub>-Nanorollen-Elektroden beschrieben. Es wurden drei unterschiedlich konzentrierte NaPF<sub>6</sub>-Elektrolyte verwendet (0,1 M, 1 M, 2 M). In Abbildung 63 ist der Verlauf der Kapazitäten der ersten zehn Zyklen dargestellt. Der zugehörige Effizienzverlauf ist in Abbildung 64 abgebildet. Die größten Initial- und Endkapazitäten werden für den 2 M NaPF<sub>6</sub> erzielt. Die Kapazitäten des 1 M Elektrolyten liegen zwischen dem 0,1 M Elektrolyten und dem 2 M Elektrolyten. Wird beispielsweise ein Teil des Elektrolyten in den ersten Lade-/Entladezyklen zersetzt (SEI, Nebenreaktion, etc.), so stehen nicht ausreichend genug Na<sup>+</sup>-Ionen, die für die Ladung notwendig sind, zur Verfügung. Durch eine Erhöhung der Leitsalzkonzentration (hier: 2 M) kann dieser Effekt in gewissen Teilen kompensiert werden. Dies spiegelt sich in höheren Kapazitäten wider. Weitere Messungen zur Variation der Leitsalzkonzentration sind notwendig, um die optimale Leitsalzkonzentration zu ermitteln.



**Abbildung 63:** Verlauf der spezifischen Kapazität  $c$  in Abhängigkeit der Elektrolytkonzentration. Der 2M-Elektrolyt zeigt die größeren Kapazitäten der Messreihe (gemessen bei Raumtemperatur).

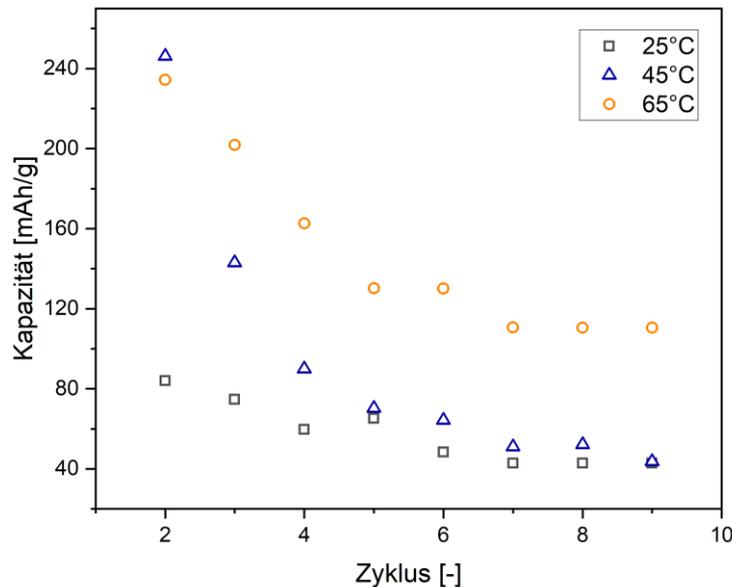


**Abbildung 64:** Verlauf der coulombschen Effizienz über zehn Zyklen in Abhängigkeit der Konzentration des verwendeten Elektrolyts. Ein höher konzentrierter Elektrolyt eignet sich besser für Batterieanwendungen, da wahrscheinlich ein Teil des Elektrolyts für den Aufbau einer SEI „verbraucht“ wird.

#### 5.4.6. Temperaturabhängigkeit

In diesem Abschnitt wird auf den Einfluss der Temperatur eingegangen. Abbildung 65 zeigt den Verlauf der spezifischen Kapazität der ersten zehn Lade-/Entladezyklen in Abhängigkeit der Temperatur. Es wurden die folgenden Temperaturen untersucht:  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  (Raumtemperatur),  $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$  sowie  $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ . Aus der Abbildung lässt sich die folgende Hypothese ableiten: Je höher die

Umgebungstemperatur der Swagelok-Zellen ist, desto höher ist die entsprechende spezifische Kapazität der Halbzellen. Eine mögliche Erklärung ist die mit Temperatur zunehmende Ionenbeweglichkeit bzw. die Ausdehnung der Elektroden, die für eine Reduzierung der Übergangswiderstände sorgt. Ebenfalls ist es möglich, dass durch die Temperaturerhöhung die Leitfähigkeit innerhalb der Elektroden-Paste erhöht wird (Kompensation möglicher Rissbildungen durch Volumenexpansion). In zukünftigen Arbeiten muss eine Temperaturoptimierung für dieses System durchgeführt werden.



**Abbildung 65:** Verlauf der spezifischen Kapazität  $c$  der ersten zehn Lade-/Entladezyklen in Abhängigkeit der Temperatur (1 M-Leitsalzkonzentration).

### 5.5. Post-Mortem-Analyse der VO<sub>x</sub>-Elektroden

Zur weiteren Morphologie-Untersuchung werden die elektrochemisch behandelten Zellen mittels REM, XRD und XPS weiter charakterisiert. Es werden Elektroden direkt nach der Trocknung sowie Elektroden, die über Nacht in Elektrolyt eingelegt wurden miteinander verglichen. Weiterhin werden die Elektroden nach unterschiedlicher Anzahl an Lade-/Entladezyklen betrachtet.

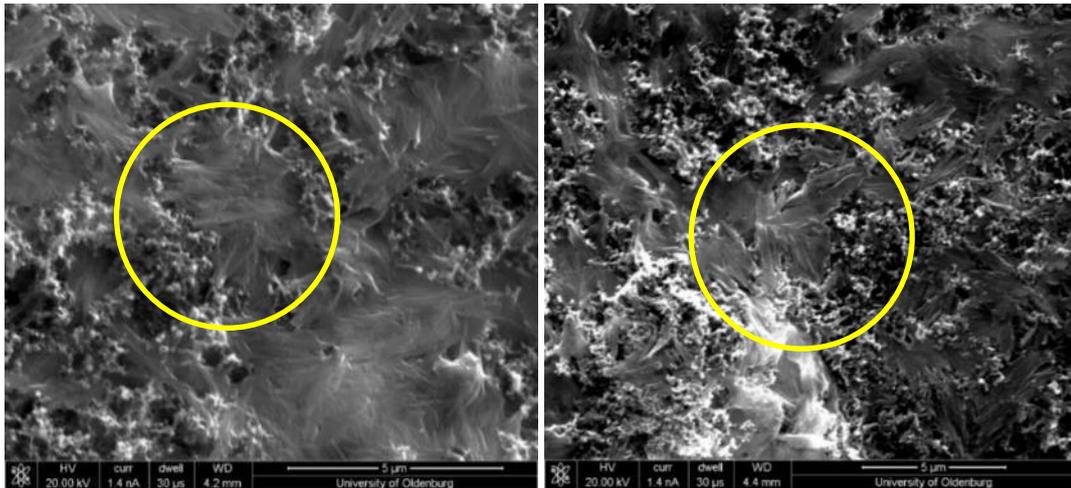
Anmerkung: Für die post-mortem-Analysen werden ausschließlich Elektroden verwendet, die in Pouch-Zellen zyklisiert wurden. Eine Verwendung von Elektroden aus Swagelok-Zellen war nicht möglich, da der Separator sich nicht von den zu analysierenden Elektroden zerstörungsfrei trennen ließ.

#### 5.5.1. Post-Mortem REM

##### Elektrode eingelegt in 1M NaPF<sub>6</sub> (1:1 EC/PC) – zur Referenz

Um eine mögliche Volumenexpansion der Elektroden durch eine Ad- und Absorption des NaPF<sub>6</sub>-Elektrolyten zu untersuchen, zeigt Abbildung 66 einen Elektrodenvergleich. Der Vergleich zeigt eine Elektrode, die über Nacht in 1M NaPF<sub>6</sub> (1:1 wt% EC/PC) eingelegt wurde (Abbildung 66 - rechts)

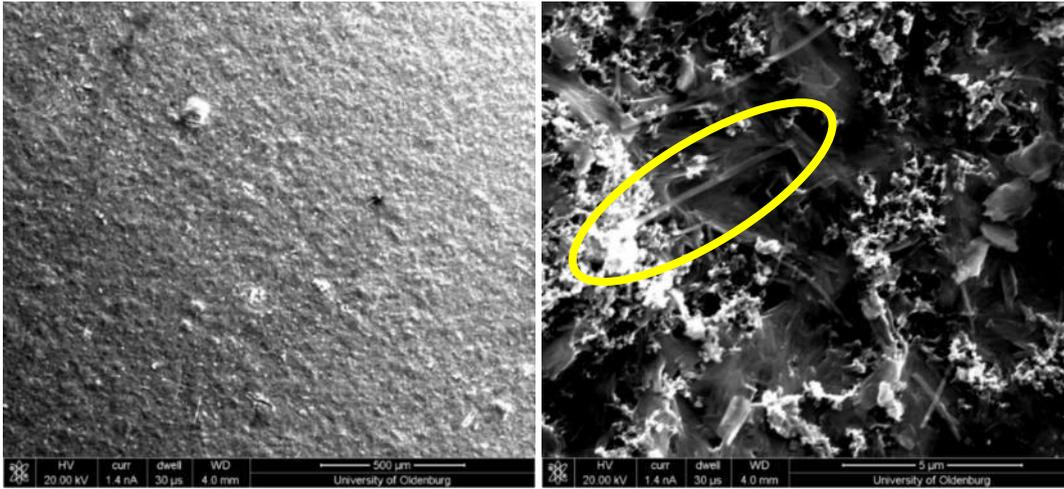
und eine Elektrode direkt nach der Herstellung (Abbildung 66 - links) ohne Elektrolytkontakt. In beiden REM-Abbildungen zeigt sich eine homogene Oberfläche, die vergleichbar ist mit der Elektrode ohne den Elektrolytkontakt. Beim Vergleich der beiden Nahaufnahmen (Abbildung 66) ist ersichtlich, dass die Elektrode mit Elektrolytkontakt deutlich klarere  $\text{VO}_x$ -Nanorollen aufweist. Die Elektrode ohne Elektrolytkontakt hat eine Art „Schleier“ über den  $\text{VO}_x$ -Nanorollen-Clustern. Dies können beispielsweise Verunreinigungen des Herstellungsprozesses sein, die durch den Elektrolyten gelöst wurden. Ebenso könnte dies eine Volumenexpansion sein, die zu einer besseren Separation der Nanorollen führt.



**Abbildung 66:** Vergleich der  $\text{VO}_x$ -Nanorollen-Elektroden. Links: Ohne Elektrolytkontakt. Rechts: Mit Elektrolytkontakt. Gelbe Markierungen: Unterschiede in der „Schärfe“ der  $\text{VO}_x$ -Layer.

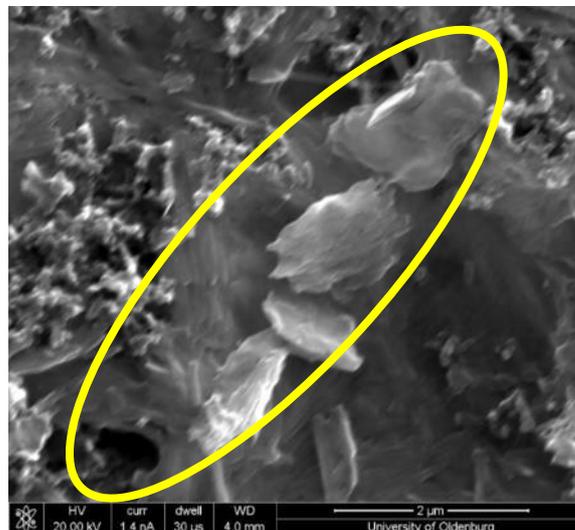
### Geladene Elektrode 1,0 Volt nach erstem Zyklus

Betrachtet wird eine geladene Elektrode ( $U = 1,0 \text{ V}$ ) nach dem ersten Zyklus (Ladung und Entladung). In Abbildung 67 sind ebenfalls homogene Oberflächen und die gleichen Strukturen (Kohlenstoff-Binder-Matrix,  $\text{VO}_x$ -Nanorollen) wie in Abbildung 66 zu sehen. Es zeigen sich noch weitere Strukturen wie z.B. eine längliche Struktur. Diese längliche Struktur stellt Verunreinigungen durch Glasfasern dar (EDX-Nachweis hierzu siehe Anhang 7). Die Glasfasern haben sich aus dem verwendeten Glasfaser-Separator gelöst und haften auf der Elektrodenoberfläche.



**Abbildung 67:** VO<sub>x</sub>-Nanorollen-Elektrode geladen bei  $U = 1,0$  V nach einem Zyklus. Verwendung von 1M NaPF<sub>6</sub> (1:1 wt% EC/PC). Links: Vergrößerung 81x. Rechts: Vergrößerung 10.000x. Gelbe Markierung: Verunreinigung durch eine Glasfaser (siehe Anhang 7).

Die zweite Struktur illustriert die Bildung kleiner Plättchen (Abbildung 68;  $D_{\text{Plättchen}} = 1,5 \mu\text{m}$ ). Die vorgefundenen Plättchen sind eine neue Struktur, die auf den vorherigen Elektroden nicht vorhanden sind. Die Bildung dieser Plättchen deutet auf eine SEI-Bildung hin. Es sind weitere Analysen, wie beispielsweise EDX oder XPS zur weiteren Erforschung der SEI-Bildung in diesem SIB-System notwendig.

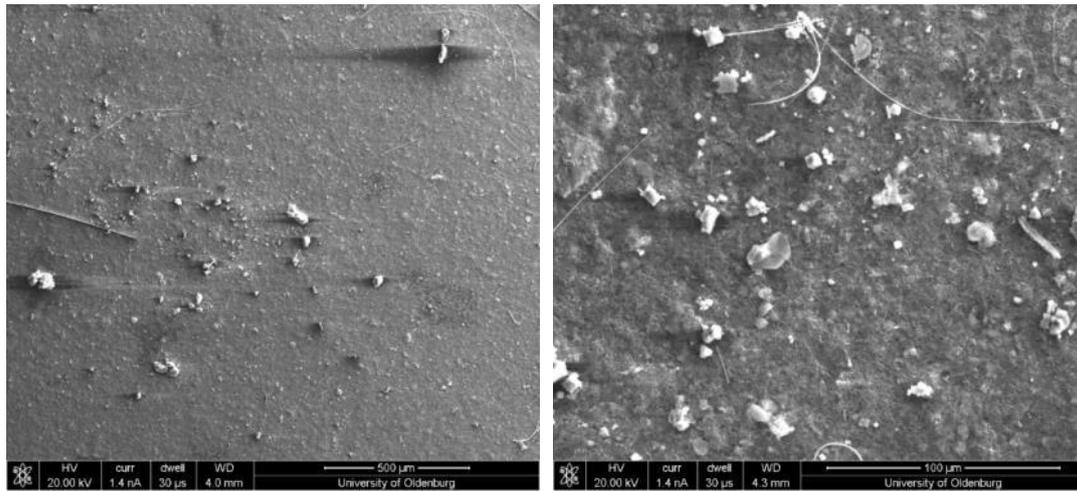


**Abbildung 68:** VO<sub>x</sub>-Nanorollen-Elektrode geladen bei  $U = 1,0$  V. Verwendung von 1M NaPF<sub>6</sub> (1:1 wt% EC/PC). Gelbe Markierung: Neugebildete Kristalle/Plättchen. Vergrößerung 25.000x.

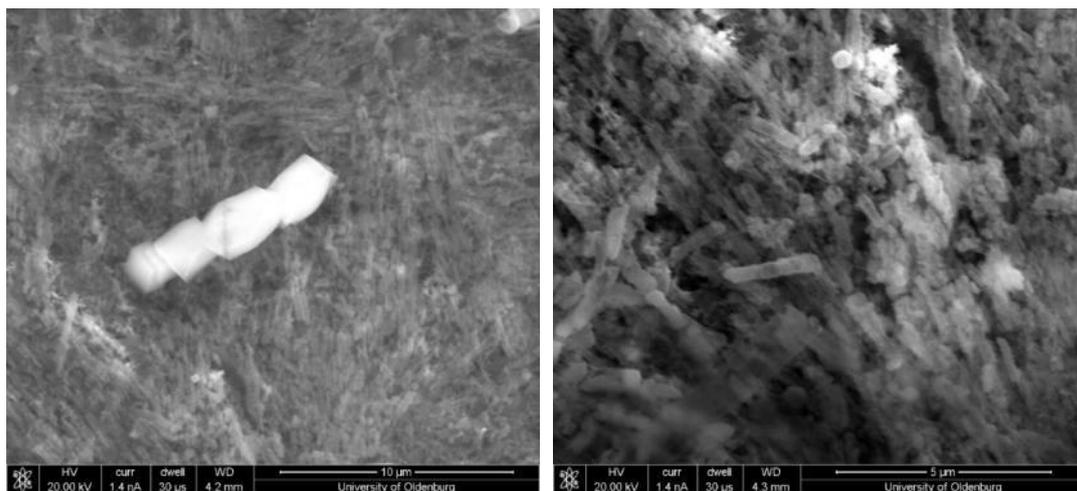
### Geladene Elektrode 1,0 Volt nach zehntem Zyklus

Abbildung 69 illustriert eine geladene Elektrode nach dem zehnten Zyklus. Es zeigen sich viele kubische Strukturen. Die gebildete Struktur wurde mit EDX untersucht (Anhang 16). Es ist davon auszugehen, dass es sich um auskristallisiertes NaPF<sub>6</sub> handelt (zurückzuführen auf Trocknung beim Transport oder

vom Vakuum des REM-Geräts). Ebenfalls ist eine NaOH-Bildung möglich, da die Elektrode nicht unter Inertgas ins REM überführt werden kann.

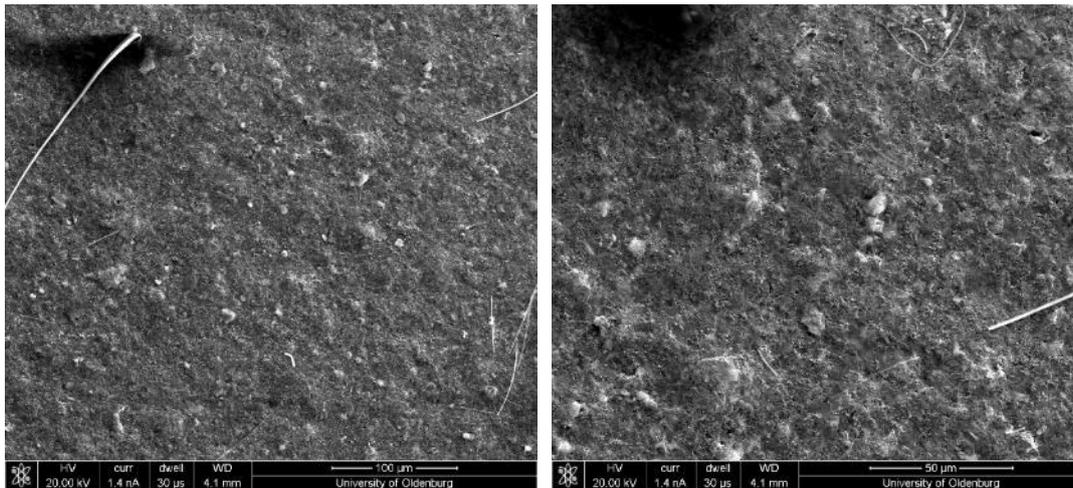


**Abbildung 69:** VO<sub>x</sub>-Nanorollen-Elektrode geladen bei  $U = 1,0$  V nach zehntem Zyklus. Verwendung von 1M NaPF<sub>6</sub> (1:1 wt% EC/PC). Links: Vergrößerung 80x. Rechts: Vergrößerung 650x. Verunreinigungen durch Glasfasern (siehe Anhang).



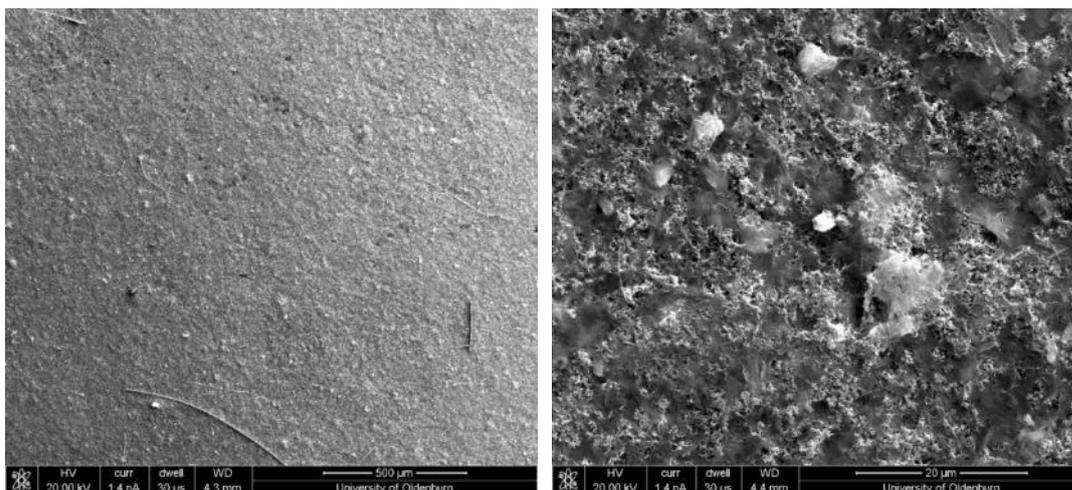
**Abbildung 70:** Vergrößerung 6500x. VO<sub>x</sub>-Nanorollen-Elektrode geladen bei  $U = 1,0$  V nach zehntem Zyklus. Verwendung von 1M NaPF<sub>6</sub> (1:1 wt% EC/PC). Links: Vergrößerung 6500x. Kubische Strukturen. Rechts: Veränderte VO<sub>x</sub>-Nanorollen. Vergrößerung 12.000x.

Entladene Elektrode  $U = 3,4$  Volt nach erstem Zyklus



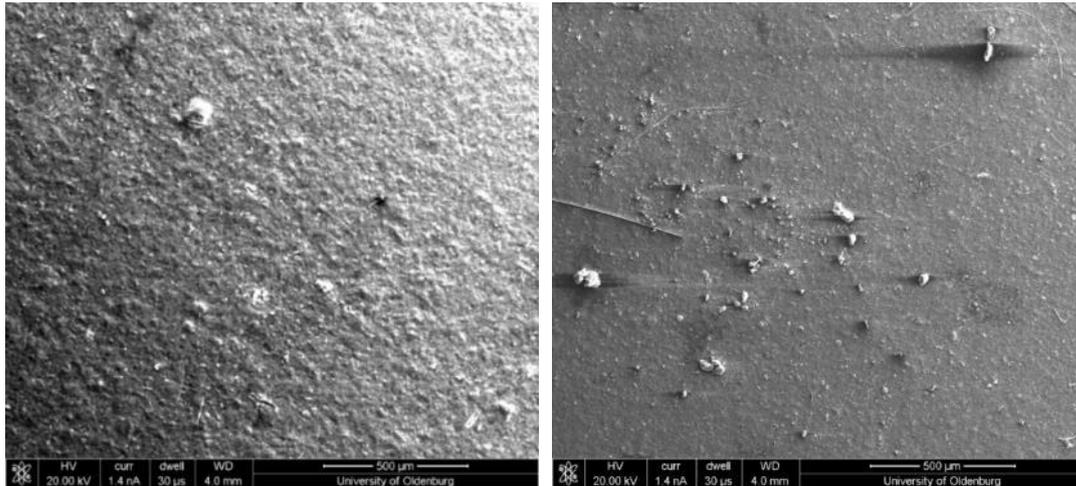
**Abbildung 71:**  $\text{VO}_x$ -Nanorollen-Elektrode entladen bei  $U = 3,4$  V nach erstem Zyklus. Verwendung von 1M  $\text{NaPF}_6$  (1:1 wt% EC/PC). Links: Vergrößerung 350x. Kubische Strukturen. Rechts: Verunreinigungen durch Glasfasern. Vergrößerung 800x.

Entladene Elektrode  $U = 3,4$  Volt nach zehntem Zyklus



**Abbildung 72:**  $\text{VO}_x$ -Nanorollen-Elektrode entladen bei  $U = 3,4$  V nach zehntem Zyklus. Verwendung von 1M  $\text{NaPF}_6$  (1:1 wt% EC/PC). Links: Vergrößerung 80x. Kubische Strukturen. Rechts: Verunreinigungen durch Glasfasern. Vergrößerung 2395x.

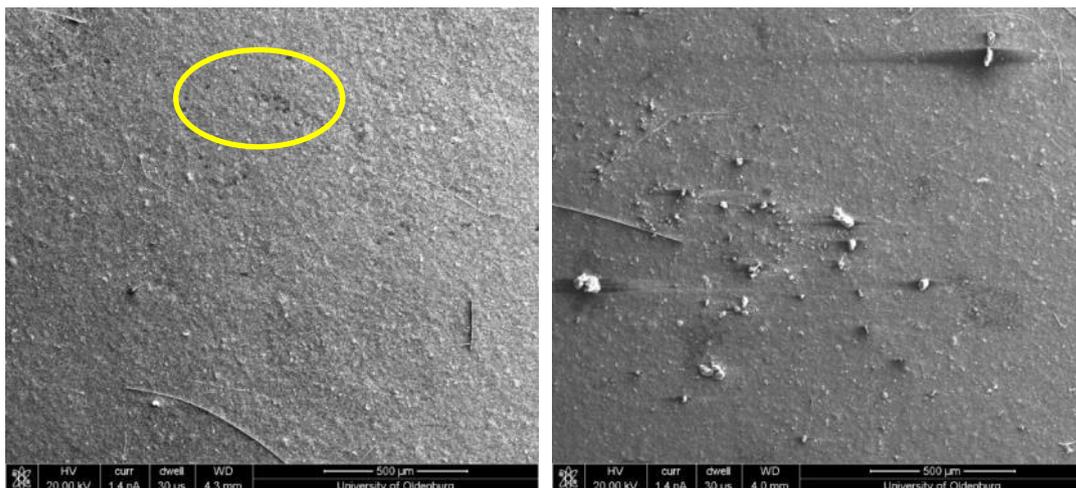
### Vergleich geladene Elektrode 1,0 V nach 1. & 10. Zyklus



**Abbildung 73:** VO<sub>x</sub>-Nanorollen-Elektroden geladen bei  $U = 1,0$  V nach erstem und zehntem Zyklus. Verwendung von 1M NaPF<sub>6</sub> (1:1 wt% EC/PC). Links: Erster Zyklus. Rechts: Zehnter Zyklus.

In Abbildung 73 wird eine geladene Elektrode bei  $U = 1,0$  V nach dem ersten Zyklus mit einer entladenen Elektrode bei  $U = 1,0$  V nach dem zehnten Zyklus verglichen. Nach dem ersten Zyklus hat die Elektrode eine raue Oberfläche (bedingt durch Kohlenstoff und VO<sub>x</sub>-Nanorollen). Die Elektrode zeigt nach zehn Zyklen eine „glattere“ Oberfläche mit größeren Partikeln auf der Oberfläche (circa 50 µm). Die glattere Elektrodenoberfläche spricht für die Ausbildung einer SEI wie bei Lithium-Ionen-Batterien bekannt ist. Die SEI ist eine Art „Überzug“/Passivierungsschicht über der Elektrode. Die Elektroden zeigen ebenfalls Verunreinigungen durch Glasfasern.

### Vergleich entladene/geladene Elektrode nach zehntem Zyklus

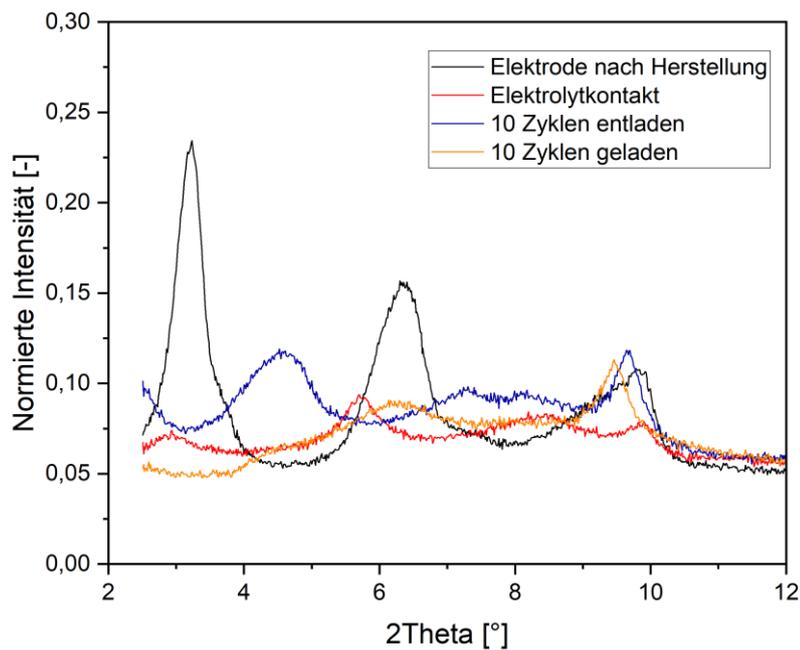


**Abbildung 74:** VO<sub>x</sub>-Nanorollen-Elektroden ge- und entladen nach zehntem Zyklus. Verwendung von 1M NaPF<sub>6</sub> (1:1 wt% EC/PC). Links: Entladene Elektrode mit kleinen Vertiefungen auf der Elektrode (gelbe Markierung). Rechts: Geladene Elektrode.

Abbildung 74 zeigt den Vergleich einer entladenen und einer geladenen Elektrode nach dem zehnten Zyklus. Die entladene Elektrode weist eine rauere Oberfläche als die geladene Elektrode auf. Die Partikel der geladenen Elektrode sind auf der entladenen Elektrode nicht zu finden. Auf der entladenen Elektrode entstehen kleinere Löcher, die wiederum nicht auf der geladenen Elektrode zu finden sind. Vermutlich werden die Partikel und die SEI im Laufe der Ladungen/Entladungen abgeschieden und wieder aufgelöst. Die Partikel scheiden sich vermutlich bevorzugt an den Fehlstellen der Elektroden ab. Dieses Verhalten erklärt den Kapazitätsverlust von über 50 % während der ersten zehn Zyklen. Um die SEI-Bildung genauer zu beschreiben, könnten in Zukunft in-situ REM-Zyklisierungen durchgeführt werden.

### 5.5.2. Post-Mortem XRD

Abbildung 75 zeigt die unterschiedlichen Diffraktogramme einer Elektrode direkt nach Herstellung, mit Elektrolytkontakt und jeweils eine geladene/entladene Elektrode. Die Signale der Elektrode direkt nach der Herstellung (schwarze Kurve) sind mit denen der reinen  $\text{VO}_x$ -Synthese vergleichbar (siehe Kapitel 5.1.8). Ein deutlicher Unterschied ist zur Elektrode zu erkennen, die in  $\text{NaPF}_6$  eingelegt wurde (rote Kurve). Ebenfalls sind Unterschiede der geladenen/entladenen Elektrode illustriert (orange und blaue Kurven). Im entladenen Zustand zeigt sich ein Reflex bei circa  $4,5^\circ$ . Dieser Reflex ist bei der geladenen Elektrode nicht vorhanden.



**Abbildung 75:** Post-mortem-XRD Diffraktogramme. Es sind Unterschiede zwischen der geladenen und der entladenen Elektrode sichtbar.

### 5.5.3. Post-Mortem XPS

Entsprechend den post-mortem-XRD-Analysen wurden post-mortem-XPS-Messungen durchgeführt. Es wurden für die Messungen die gleichen Elektroden verwendet (Teilung einer Pouch-Zellen-Elektrode). Abbildung 76 zeigt die aufgenommenen XPS-Spektren. Sobald die Elektroden mit NaPF<sub>6</sub> in Kontakt treten, verändert sich das O1s-Sauerstoffsignal (Vergleich schwarze und rote Kurve). Durch die Zyklierungen entsteht eine weitere O1s-Sauerstoff-Spezies (vgl. Abbildung 76). In Tabelle 7 ist eine mögliche erste Beschreibung der chemischen Zusammensetzung der VO<sub>x</sub>-Nanorollen dargestellt. Es fällt auf, dass der Sauerstoffanteil zunimmt. Dies kann beispielsweise auf den hygroskopischen Elektrolyten zurückzuführen sein (Überführung Proben in XPS-Gerät ohne Inertgas). So kann z.B. eine Oxidation zu NaOH stattfinden. Um dies zu verhindern und um aussagekräftigere Ergebnisse zu erhalten, könnte Ar-Sputtern (Materialabtrag der obersten Schichten vor der Messung) oder eine konsequente Handhabung unter Inertgas ein Optimierungspotential darstellen.

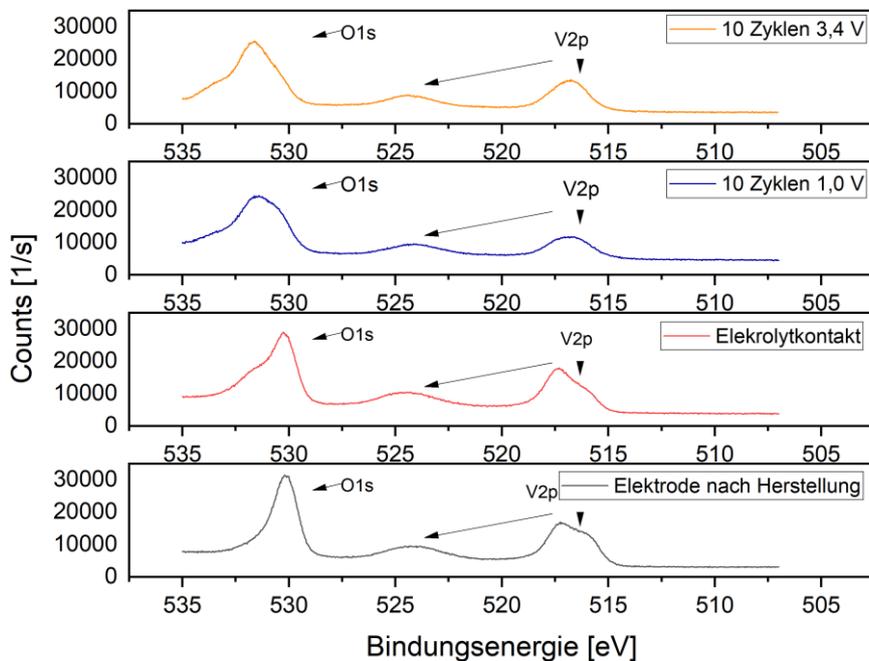


Abbildung 76: Vergleich der mittels XPS untersuchten Elektroden.

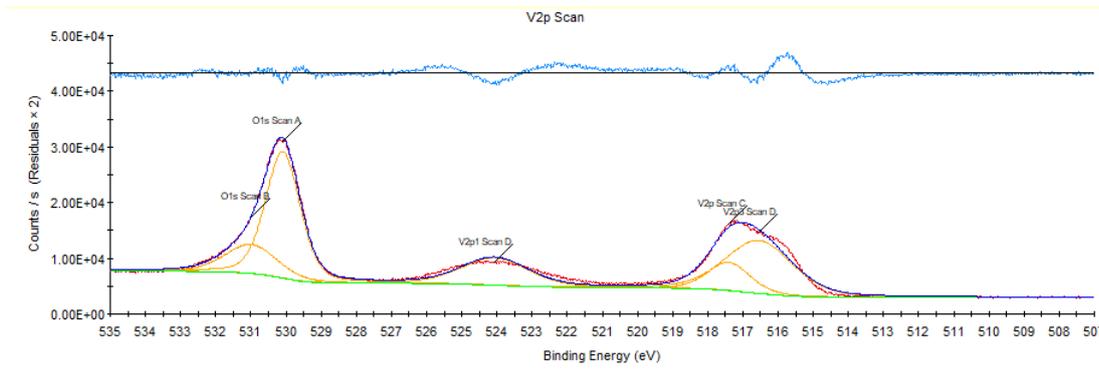
Tabelle 7: Mögliche chemische Zusammensetzung der VO<sub>x</sub>-Nanorollen.

	V [Atom-%]	O [Atom-%]	Zusammensetzung
Elektrode nach Herstellung	25,78	74,22	VO <sub>2,88</sub>
Elektrode mit Elektrolytkontakt	23,66	76,34	VO <sub>3,27</sub>
10 Zyklen 1,0 V geladen	15,66	84,34	VO <sub>5,38</sub>
10 Zyklen 3,4 V entladen	17,59	82,41	VO <sub>4,69</sub>

Die nachfolgenden Tabellen und Abbildungen zeigen die Bestimmungsmethodik um eine erste Grobabschätzung der VO<sub>x</sub>-Zusammensetzung (Tabelle 7) zu erhalten.

**Tabelle 8:** XPS-Daten Elektrode nach Herstellung.

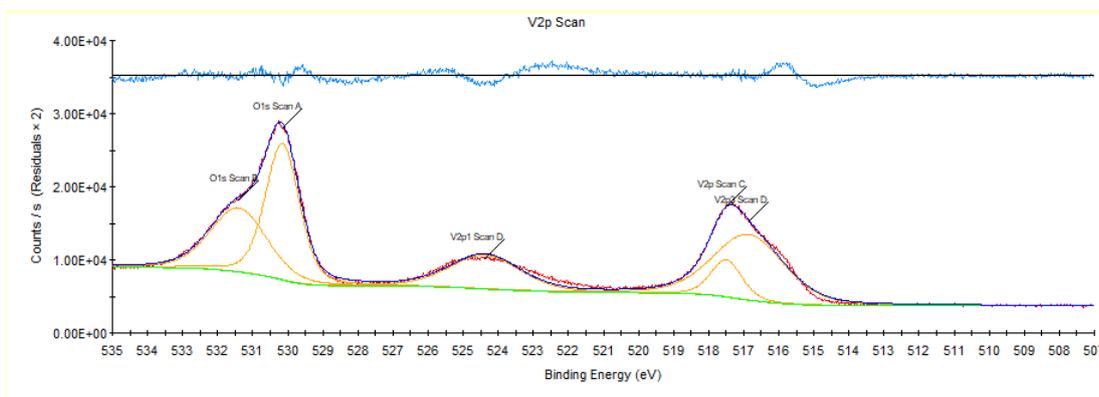
Name	Peak BE eV	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %	Q
O1s Scan B	531.00	1.74	10707.90	18.82	1
O1s Scan A	530.09	1.16	31533.58	55.40	1
V2p1 Scan D	524.07	2.26	13246.41	0.00	0
V2p Scan C	517.40	1.42	8621.36	4.68	1
V2p3 Scan D	516.54	2.26	25615.77	21.10	1



**Abbildung 77:** XPS-Spektrum der Elektrode nach der Herstellung als Referenz.

**Tabelle 9:** XPS-Daten der Elektrode mit Elektrolytkontakt.

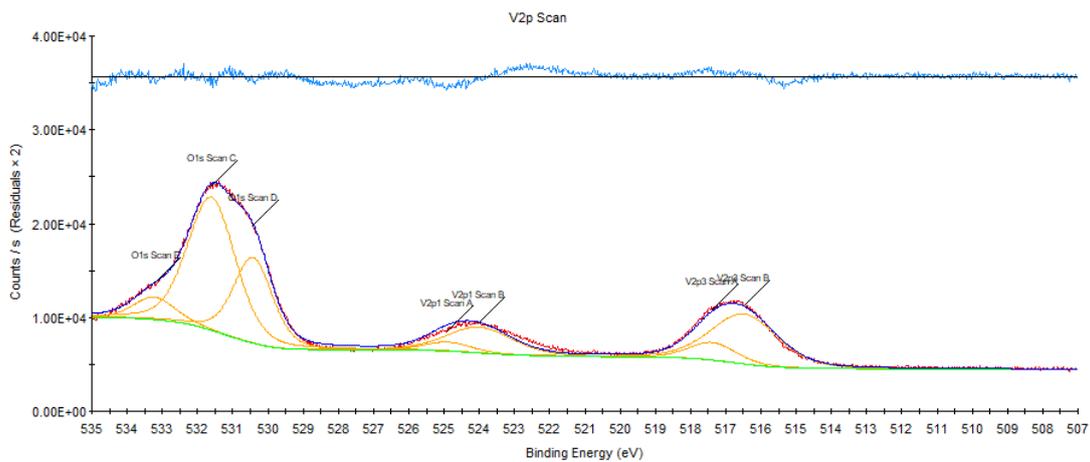
Name	Peak BE eV	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %	Q
O1s Scan A	530.15	1.14	25489.42	43.35	1
O1s Scan B	531.41	1.88	19389.87	32.99	1
V2p Scan C	517.50	1.05	6429.86	3.38	1
V2p3 Scan D	516.85	2.37	25425.56	20.28	1
V2p1 Scan D	524.38	2.37	13141.41	0.00	0



**Abbildung 78:** XPS-Spektrum der Elektrode nach der Herstellung mit Elektrolytkontakt.

**Tabelle 10:** XPS-Daten der geladenen Elektrode (10 Zyklen 1,0 V).

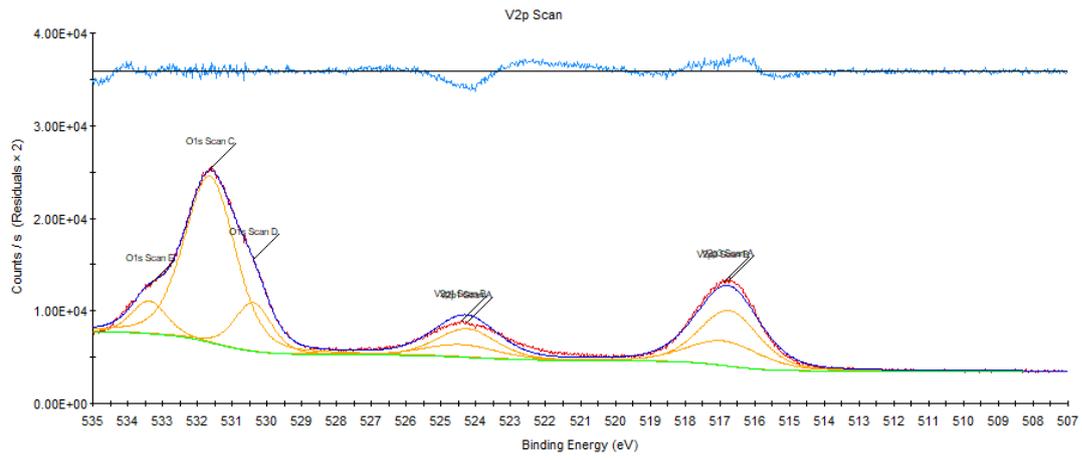
Name	Peak BE eV	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %	Q
V2p3 Scan A	517.38	1.57	3568.89	3.15	1
V2p1 Scan A	524.90	1.57	1842.96	0.00	0
V2p3 Scan B	516.47	2.23	14159.85	12.51	1
V2p1 Scan B	524.00	2.23	7323.20	0.00	0
O1s Scan C	531.60	1.60	26743.72	50.40	1
O1s Scan D	530.42	1.31	14201.29	26.75	1
O1s Scan E	533.23	1.37	3814.46	7.19	1



**Abbildung 79:** XPS-Spektrum der geladenen Elektrode (10 Zyklen 1,0 V).

**Tabelle 11:** XPS-Daten der entladenen Elektrode (10 Zyklen 3,4 V).

Name	Peak BE eV	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %	Q
V2p3 Scan A	516.74	2.02	14471.38	11.42	1
V2p1 Scan A	524.26	2.02	7480.05	0.00	0
V2p3 Scan B	516.89	2.48	7814.71	6.17	1
V2p1 Scan B	524.42	2.48	4038.83	0.00	0
O1s Scan C	531.64	1.73	36350.21	61.22	1
O1s Scan D	530.39	1.24	7760.67	13.07	1
O1s Scan E	533.39	1.18	4816.49	8.12	1



**Abbildung 80:** XPS-Spektrum der entladenen Elektrode (10 Zyklen 3,4 V).

## 6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit konnte nachgewiesen werden, dass es möglich ist, mit Hilfe einer Mikrowellen-Synthese aus Vanadiumpentoxid und Dodecylamin reproduzierbar  $\text{VO}_x$ -Nanorollen herzustellen. Die synthetisierten  $\text{VO}_x$ -Nanorollen weisen einen Durchmesser  $D = (100 \pm 22)$  nm und eine Länge  $L = (792 \pm 268)$  nm. Die Schichtanzahl beträgt  $N = 11 \pm 3$ . Der Schichtabstand beträgt  $S = (2,61 \pm 0,53)$  nm.

Ebenfalls konnte ein Ansatz des Bildungsmechanismus der Vanadium-Oxid Nanoröhren postuliert werden. In der Literatur sind nur vereinzelt Bildungsmechanismen dokumentiert. Es konnte gezeigt werden, dass der Bildungsmechanismus zeitabhängig ist. So löst sich induziert durch das Dodecylamin eine Monolage von dem  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Schichtkomplex ab, sobald dieser eine kritische Größe  $1000 \text{ nm} \times 3000 \text{ nm}$  erreicht hat. Es entstehen mit der Zeit wachsende Doppelschichten aus Dodecylamin und  $\text{VO}_x$ , die beginnen, sich aufzuwickeln.

Über eine XPS-Analyse lässt sich eine  $\text{VO}_x$ -Zusammensetzung von  $\text{VO}_{2,88}$  für eine fertig präparierte Elektrode nachweisen. Um die  $\text{VO}_x$ -Zusammensetzung des Syntheseprodukts genauer zu beschreiben müssten weitere XPS-Messungen des Rohmaterials durchgeführt werden.

Durch einen Evakuierungsprozess, TGA- und IR-Messungen konnte bewiesen werden, dass die synthetisierten  $\text{VO}_x$ -Nanorollen nur vorliegen, solange sich das Dodecylamin als Stützstruktur zwischen den einzelnen Vanadiumoxid-Schichten befindet. Wird sie entfernt, kollabiert die  $\text{VO}_x$ -Struktur und agglomeriert.

Untersuchungen der gefertigten Elektroden mittels REM veranschaulichten, dass die  $\text{VO}_x$ -Nanorollen zu Cluster-Bildung neigen und somit aufgrund ihrer geringen Leitfähigkeit nicht im elektrisch leitenden Kontakt zu den Ableitelektroden stehen. Aufgrund dessen sind nicht alle  $\text{VO}_x$ -Nanorollen beim Lade-/Entladevorgang der Halbzelle beteiligt. Folglich fallen die experimentell bestimmten spezifischen Kapazitäten in Höhe von  $c \approx 70 \text{ mAh/g}$  gering aus. Sie befinden sich jedoch in der Größenordnung von der in der Literatur berichteten  $c \approx 95 \text{ mAh/g}$ . Es konnte gezeigt werden, dass sich die in dieser Arbeit hergestellten  $\text{VO}_x$ -Nanorollen als Kathodenmaterial eignen. Hingegen eignet sich das reine Ausgangsmaterial bulk-Vanadiumpentoxid nicht als Kathodenmaterial.

Eine mögliche Ausbildung einer SEI führt zu einer starken Reduktion der spezifischen Kapazität von anfänglich  $c = 70 \text{ mAh/g}$  auf  $c = 15 \text{ mAh/g}$  nach zehn Zyklen. Dieser Prozess ist weiter zu untersuchen. Beispielsweise könnte die Leitsalzkonzentration und die Betriebstemperatur der Zellen weiter variiert und untersucht werden. Das vorliegende Halbzellensystem lässt ein Verhalten erkennen, das abhängig ist von der Umgebungstemperatur und der Konzentration des vorliegenden  $\text{NaPF}_6$ -Elektrolyten ist. So besitzt beispielsweise ein System mit  $2\text{M-NaPF}_6$  eine höhere Kapazität als ein  $1\text{M-NaPF}_6$  System. Da eine Temperaturerhöhung mit einer höheren Ionenbeweglichkeit einhergeht, weisen exemplarisch die präparierten Zellen bei höheren Temperaturen ebenfalls höhere Kapazitäten auf. Dieses Verhalten gilt es jedoch weiter zu analysieren.

Ein weiteres mögliches Analysefeld stellt eine nanostrukturierte Positionierung der einzelnen Nanoröhren mittels eines Templates dar. Somit könnte über die Kontaktierung zwischen Leitruß und Ableitelektrode ein weiterer Teil des Aktivmaterials der Elektrode angesprochen werden. Hierzu kann man sich exemplarisch einen Haufen an Mikado-Stäbchen vorstellen (Stand heute) und eine Verpackung Spaghetti mit parallel ausgerichteten Strukturen.

## 7. Fazit & Ausblick

Die unterschiedlichen Analysemethoden die in dieser Arbeit verwendet wurden, konnten einen bisher in der Literatur nicht auffindbaren Ansatz zum Bildungsmechanismus von Vanadium-Oxid-Nanorollen postulieren. Wenn der Bildungsmechanismus gezielt durch ein Doping von Leitstoffen und Multivalenten-Ionen manipuliert werden kann, stellen Vanadium-Oxid-Nanorollen ein vielversprechendes Kathodenmaterial für zukünftige Energiespeicher dar. Da das Material weitere vielversprechende Optimierungsschritte (u.a. Variation der Syntheseparameter, Metall-Doping, Art der Elektrodenproduktion) birgt, ist eine Untersuchung mit weiteren mono-(K<sup>+</sup>), bi-(Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) und multivalenten (Al<sup>3+</sup>) anstrebenswert. Aus der Literatur ist bekannt, dass diese Ionen aufgrund ihrer Mehrwertigkeit höhere spezifische Kapazitäten erreichen (vgl. Massé et al., 2015).

Die im Rahmen meiner Arbeit durchgeführten Analysen der eigens synthetisierten VO<sub>x</sub>-Schichten haben hervorgebracht, dass die Verwendung von nanostrukturiertem VO<sub>x</sub> als Kathodenmaterial in Natrium-Ionen-Batterien möglich ist, wenn auch die ermittelten Kapazitäten noch nicht herausragend sind. Aus meiner Arbeit lässt sich eine Vielzahl weiterer, interessanter und zukunftsweisender Themenfelder im Gebiet der elektrochemischen Energiespeicher ableiten.

Die Aussagekraft der elektrochemischen Ergebnisse kann optimiert werden, indem weitere Kanäle des Potentiostaten nachgerüstet werden. Auf diese Weise ergibt sich eine bessere Statistik über die Stichprobe *N*. Die Messdaten in dieser Studie wurden mit einem sechs-Kanal-Potentiostaten erhoben.

Der Aufbau der verwendeten Pouch-Zelle bedarf einer Überarbeitung. Es muss zukünftig eine diffusionsdichte Folie verwendet werden, um die Pouch-Zellen außerhalb der Glove-Box praxisnah einsetzen zu können und vor Luftsauerstoff zu schützen. Gängige Pouch-Zellen bestehen aus gasdichten Al-PE-Folien. Ebenfalls muss dafür gesorgt werden, dass die Pouch-Zellen reproduzierbar mit einem gleichen Anpressdruck verpresst werden. Ggf. kann hierzu eine Kooperation mit einem Batterieforschungszentrum eingegangen werden (aufwändige Prozesstechnik).

Eine ideale Zelle müsste wie folgt aufgebaut sein: Die VO<sub>x</sub>-Nanorollen müssten derart orthogonal auf der Elektrode ausgerichtet sein (vgl. Bild einer Spaghetti-Packung), dass sich zwischen jeder Röhre ein Partikel Leitruß befindet. Dies wäre eine Variante, wenn es nicht gelingt in einem optimierten Syntheseprozess das Amin-Templat zu entfernen und die Zwischenräume mit Leitruß zu füllen.

Die weitere Erforschung der Betriebsbedingungen (Temperatur, Elektrolytkonzentration) wurde in dieser Arbeit kurz skizziert. Weitere Arbeiten hinsichtlich des Temperaturverhaltens, der Konzentrationsabhängigkeit und der Art der Elektrolytzusammensetzung sind sinnvoll. Darauf aufbauend muss der Bildungsmechanismus einer möglichen SEI weiter untersucht werden (beispielsweise durch in-situ XPS). Dieses Themenfeld ist eng mit den Betriebsparametern der Zellen verknüpft. Aufgrund von beschränkten Ressourcen wurde der Abschnitt zu einer möglichen SEI-Bildung nur sehr kurz beleuchtet.

Weiterhin kann an der Art der Elektrodenherstellung geforscht werden. Beispielsweise ist es möglich, die Elektrodenpaste in einem Ink-Jet-Verfahren (3D-Druck) auf die Stromableiter zu applizieren. Weiterführende Arbeiten mittels eines Templates, das vorab auf die Elektroden aufgebracht wird, sorgen ggf. für eine Vorzugsrichtung (z.B. senkrechte Anordnung der Nanoröhren) auf der Elektrode.

Das Verständnis des Aufrollmechanismus der VO<sub>x</sub>-Schichten stellt das Potential dar, während der Synthese leitfähige Additive (z.B.: Kohlenstoff) oder Metall-Ionen (z.B.: Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>) mit in die Schichtstruktur aufzunehmen. Es wäre ebenfalls denkbar, das Amin der Stützstruktur derart zu modifizieren, dass bereits ein Metall eingebettet ist.

Neben den gezeigten VO<sub>x</sub>-Schichten existieren auch weitere spannende Kathodenmaterialien wie z.B. α-MnO<sub>2</sub>. Durch die vorhandenen Tunnelstrukturen des α-MnO<sub>2</sub> wird die für die Reaktion zur Verfügung stehende Oberfläche vergrößert und damit gleichermaßen die spezifische Kapazität einer späteren Batterieanwendung.

Eine weiterführende Untersuchung der VO<sub>x</sub>-Layer ist ebenfalls denkbar. So kann z.B. eine verlangsamte Trocknung und Kalzinierung dazu führen, dass das Amin zwischen den einzelnen Röhrenschichten langsam entweicht. So würde die gesamte Oberfläche der Röhre zur Verfügung stehen.

Ein nächster Schritt könnte sein, von dem Halbzellen-System auf ein Vollzellen-System (Verwendung einer richtigen Anode; kein metallisches Natrium) zu wechseln. Ein Ansatz hierzu wäre beispielsweise eine Abscheidung von Zinn auf Aluminium-Stromableitern. Natrium reagiert mit dem Zinn analog wie das Lithium mit dem Graphit reagiert (vgl. Mao et al., 2016).

Meiner Meinung nach stellt die weitere Untersuchung von verschiedenen Kathodenmaterialien für den effizienten Einsatz in kommerziellen Batterien mit eine der größten Herausforderung in der Batterieforschung innerhalb der nächsten zehn Jahre dar.

## Anhang

### Alternativer Syntheseweg Autoklaven-Synthese

Es wird ein Autoklave mit einem Reaktorvolumen  $V = 250$  ml verwendet. Da der Autoklave nicht gas- und wasserdicht ist, wird ein Teflon-Liner (Innenbehälter) verwendet. Der Stahl-Autoklave dient daher zur dichten Verpressung des Teflon-Liners. Der Deckel des Autoklaven wird mit einem Drehmoment von  $M = 20$  Nm angezogen.

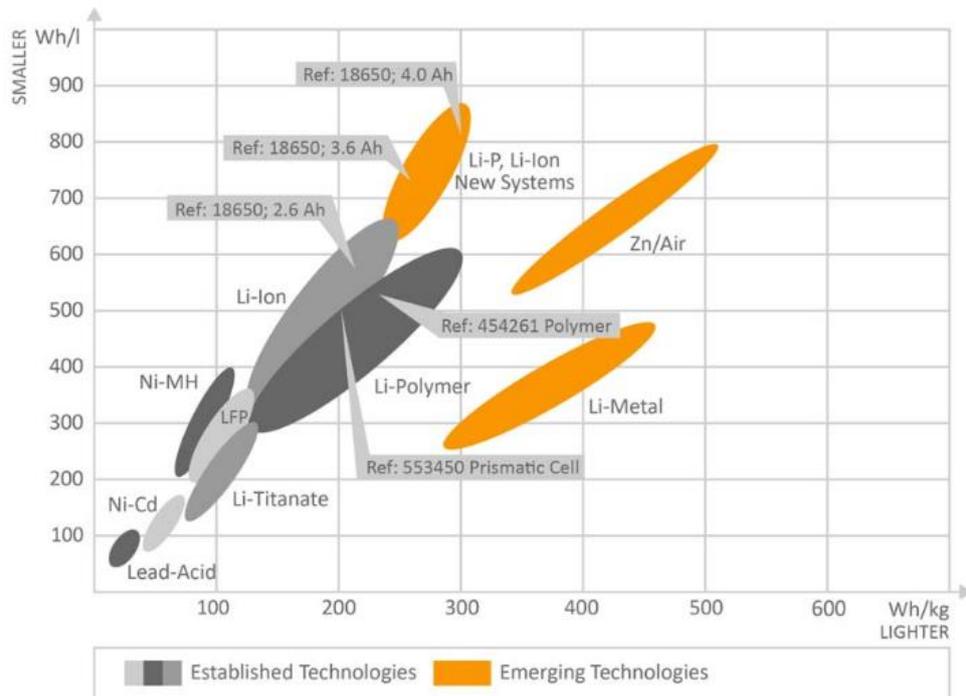
Nachdem die Syntheselösung in den Autoklaven gefüllt wurde, wird der Deckel inklusive Dichtscheibe verschlossen. Es gilt auch hier zu beachten, dass das Füllvolumen des Teflon-Liners nur  $2/3$  des Reaktorvolumens ausmacht, um einem Explodieren und/oder Auslaufen des Autoklaven vorzubeugen.

Das Grundprinzip des Autoklaven ähnelt dem Prinzip eines Dampfkochtopfs. Unter Erhöhung des Drucks kann eine höhere Reaktionstemperatur erlangt werden, was sich wiederum gemäß RGT-Regel auf die Reaktionszeit auswirkt und diese verkürzt.

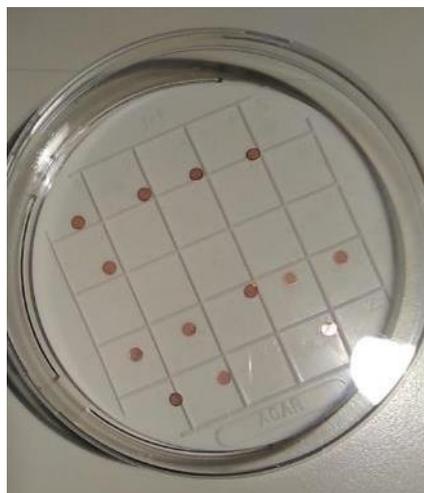
Für die Autoklaven-Synthese der  $\text{VO}_x$ -Nanorollen werden folgende Syntheseparameter verwendet:

- $T = 180$  °C
- $t = 1$  w
- kein Rühren

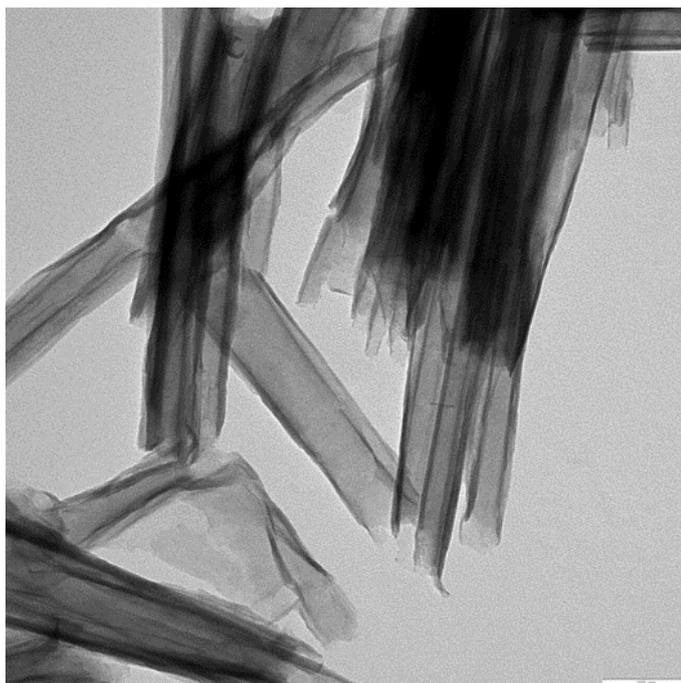
Die Autoklaven-Synthese wird für eine Zeit von einer Woche in einen Laborofen bei  $T = 180^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die hohe Eigenmasse des Stahl-Autoklaven resultiert in einer Abweichung der Synthesezeit, da die Syntheselösung bereits in der Aufheizphase anfängt zu reagieren. Dieser Effekt stellt sich ebenfalls in der Abkühlphase nach der Synthesezeit von einer Woche ein. So kann beispielsweise aus einer Reaktionszeit von  $t = 7$  d aufgrund der Massenträgheit eine Reaktionszeit von  $t_{\text{träge}} = 8$  d resultieren. Aufgrund der Verwendung eines Laborofens, waren ein zeitlich paralleles Rühren sowie ein Temperaturlog während der Synthese nicht möglich.



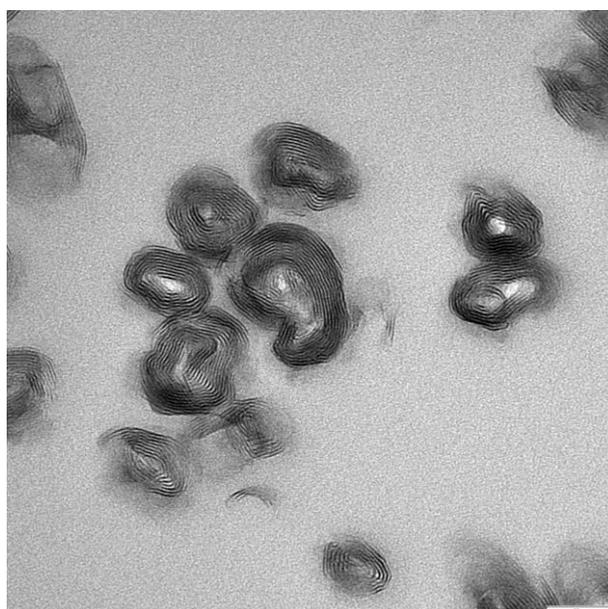
Anhang 1: Übersicht über die Energiedichten unterschiedlicher Batterietechnologien (VDE Verband der Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik e. V., 2015).



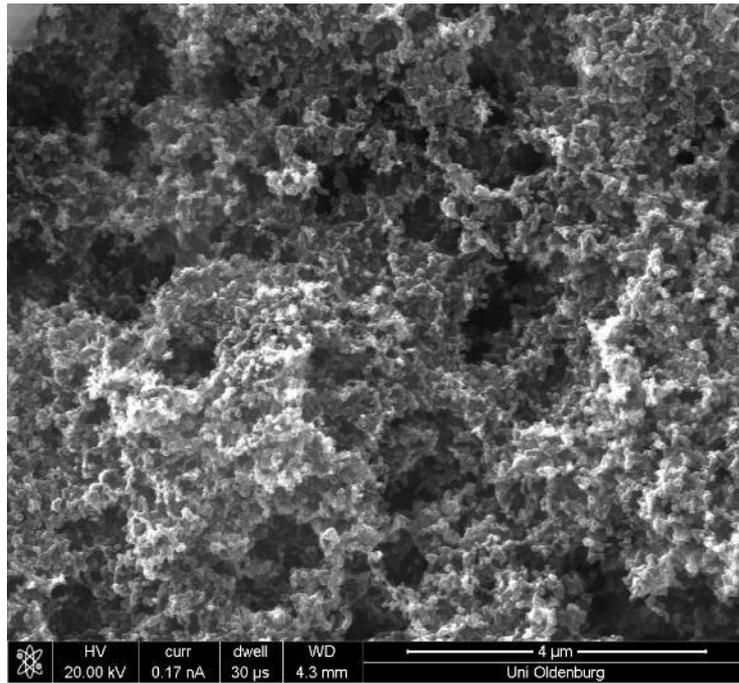
Anhang 2: Präparierte TEM-Grids mit Kohlenstoffbeschichtung zur Erhöhung der Leitfähigkeit. Trocknung in Petrischale.



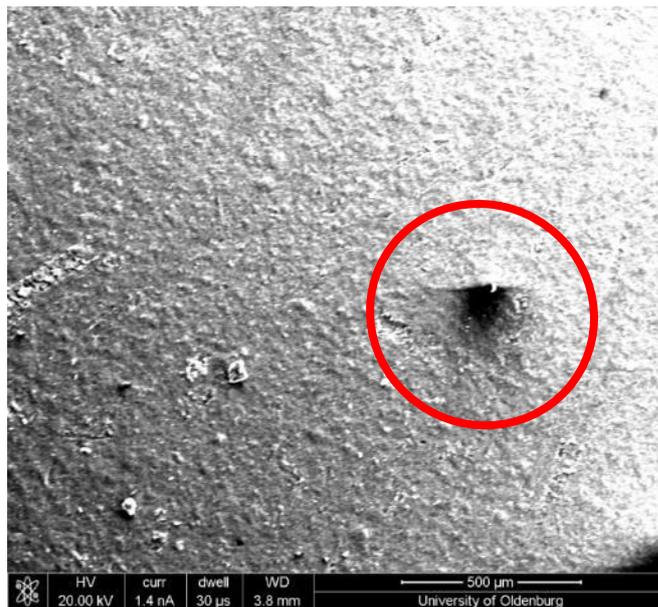
Anhang 3: TEM-Aufnahme einer  $\text{VO}_x$ -Nanorollensynthese mit verlängertem Waschschrift ( $t = 72$  h anstatt der üblichen  $t = 24$  h).



Anhang 4: Querschnitts-TEM-Aufnahme.



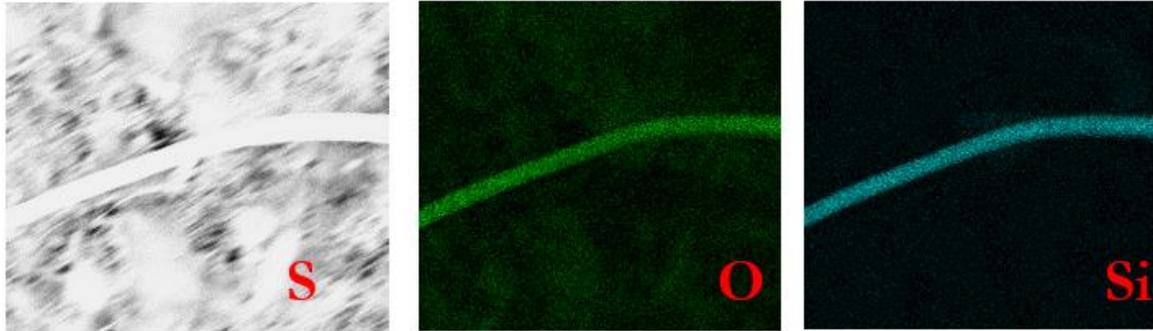
Anhang 5: Blindelektrode bestehend aus SuperP99+ und PVDF-Binder.



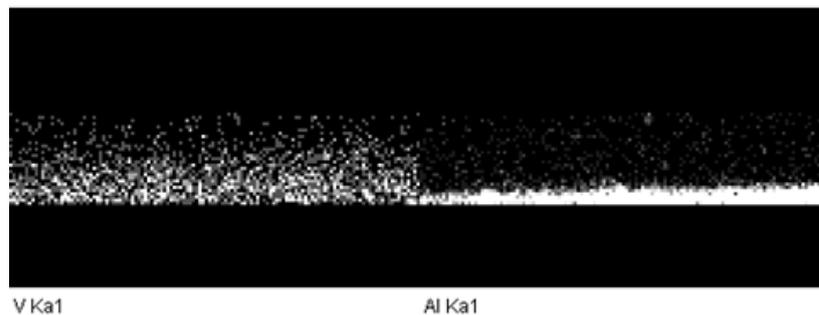
Anhang 6: VO<sub>x</sub>-Nanorollen-Elektrode direkt nach Herstellung mit 1M NaPF<sub>6</sub>-Elektrolytkontakt. Rote Markierung: Kontamination durch Staub, etc. Vergrößerung 81x.

### Glasfaser-Verunreinigungen EDX

Eine Möglichkeit der Verunreinigung bei zyklisierten Elektroden sind Glasfasern, die sich aufgrund des Anpressdrucks in der Zelle vom Separator ablösen und an der Oberfläche der Elektrode anhaften. Die Glasfasern bestehen aus  $\text{SiO}_2$ . Um die Art der Verschmutzung zu identifizieren, wird EDX verwendet. Dargestellt ist der Elektronenbild (SE), das Silizium-Signal (Si) und das Sauerstoff-Signal (O).



Anhang 7: EDX-Aufnahme zur qualitativen Identifizierung der Glasfaser. Bild links: Elektrodenbild (SE). Bild mittig: Silizium-Signal (Si). Bild rechts: Sauerstoff-Signal (O).



Anhang 8: EDX-Messung der REM-Querschnittaufnahme von Vanadium und Aluminium. Ein deutliches Al-Signal des Al-Blechs ist zu erkennen. Ebenfalls zeigt sich das V-Signal bevorzugt in der Nähe des Al-Stromableiters ( $\text{VO}_x$  in Elektrodenpaste).

Anhang 9: Übersicht über die mittels Querschnitts-TEM ermittelte Schicht-Anzahl der  $\text{VO}_x$  Nanoröhren.

Röhren-Index $i$ [-]	Schichtanzahl $N$ [-]
1	11
2	9
3	6
4	12
5	9
6	15
7	13
8	12
9	10
10	16



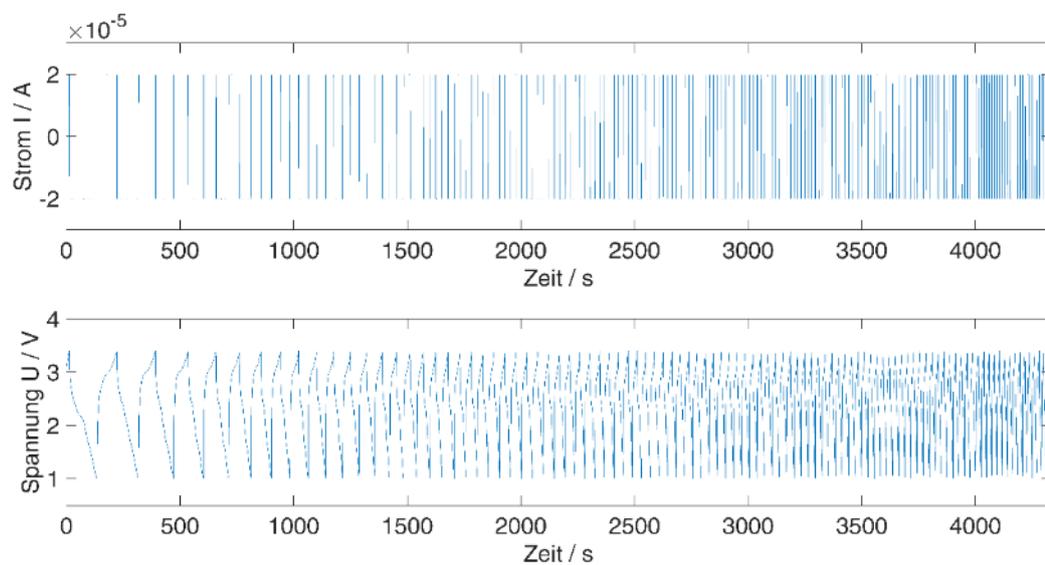
Anhang 10: Verwendeter Laboraufbau zur Herstellung der Elektroden-Paste. Korkring zum Fixieren der Rollrandgläser.



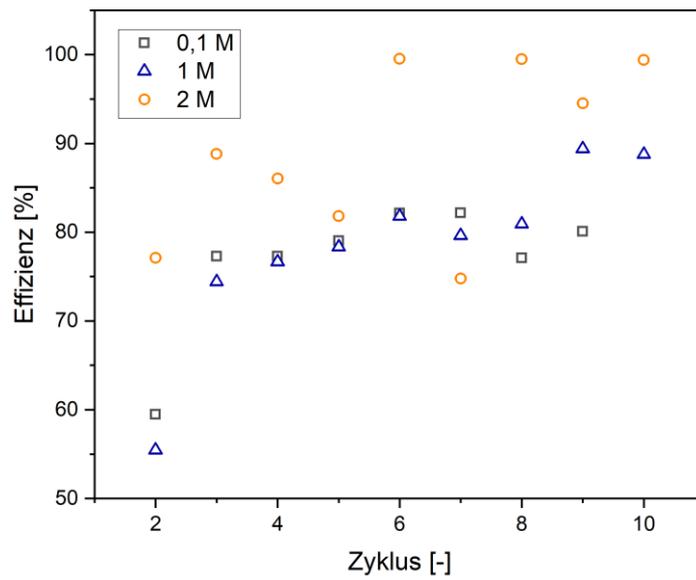
Anhang 11: Foto des verwendeten XPS-Messgeräts der Universität Oldenburg.



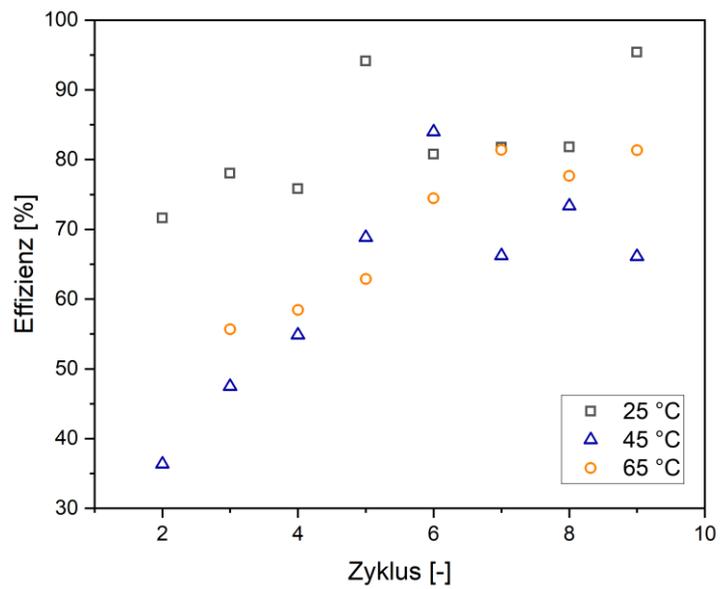
Anhang 12: Fertig zusammengesetzte Swagelok-Zelle. Dritter Anschluss nicht verwendet. Der dritte Anschluss kann für ein 3-Elektroden-Setup verwendet werden.



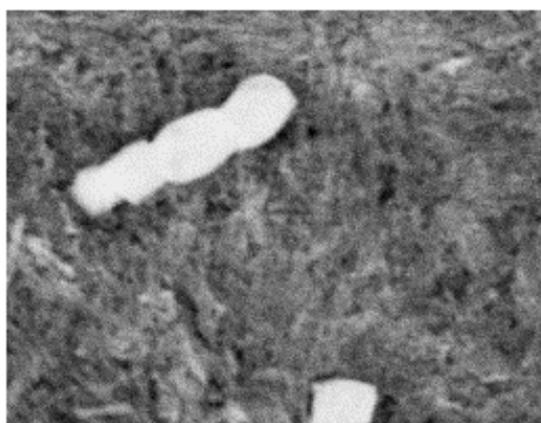
Anhang 13: Strom- und Spannungsverlauf einer Langzeitzyklisierung.



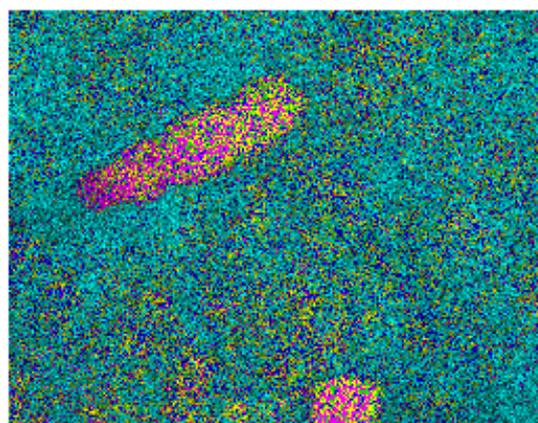
Anhang 14: Einfluss der Leitsalzkonzentration auf die Effizienz.



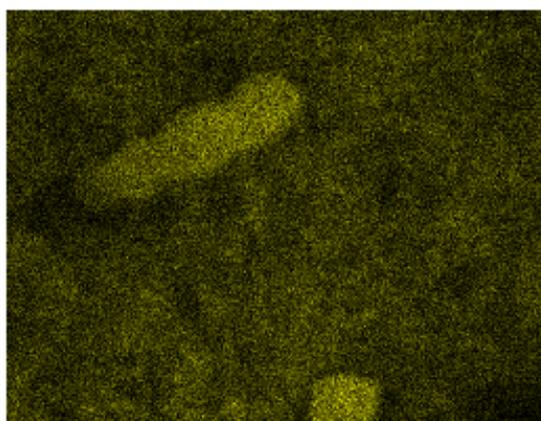
Anhang 15: Verlauf der Effizienz in Abhängigkeit der Temperatur.



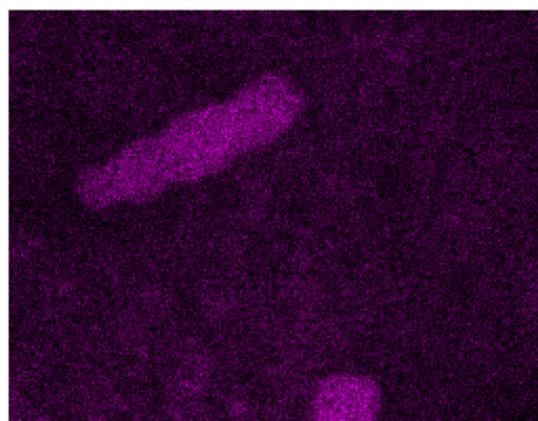
**SE**



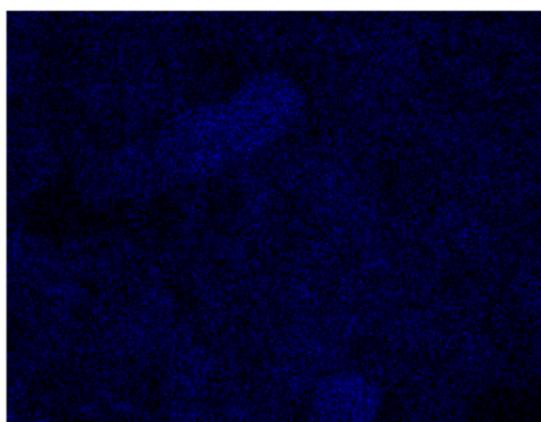
**Überlagerung**



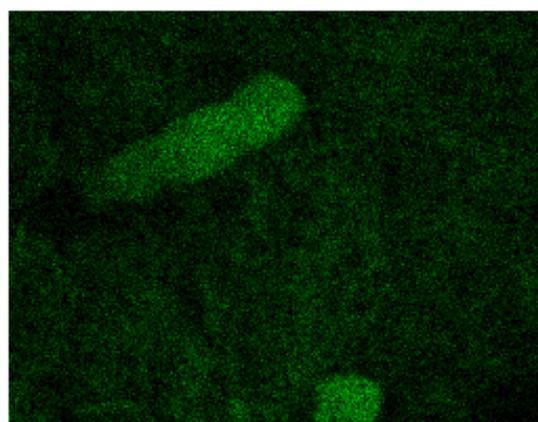
**Na**



**P**

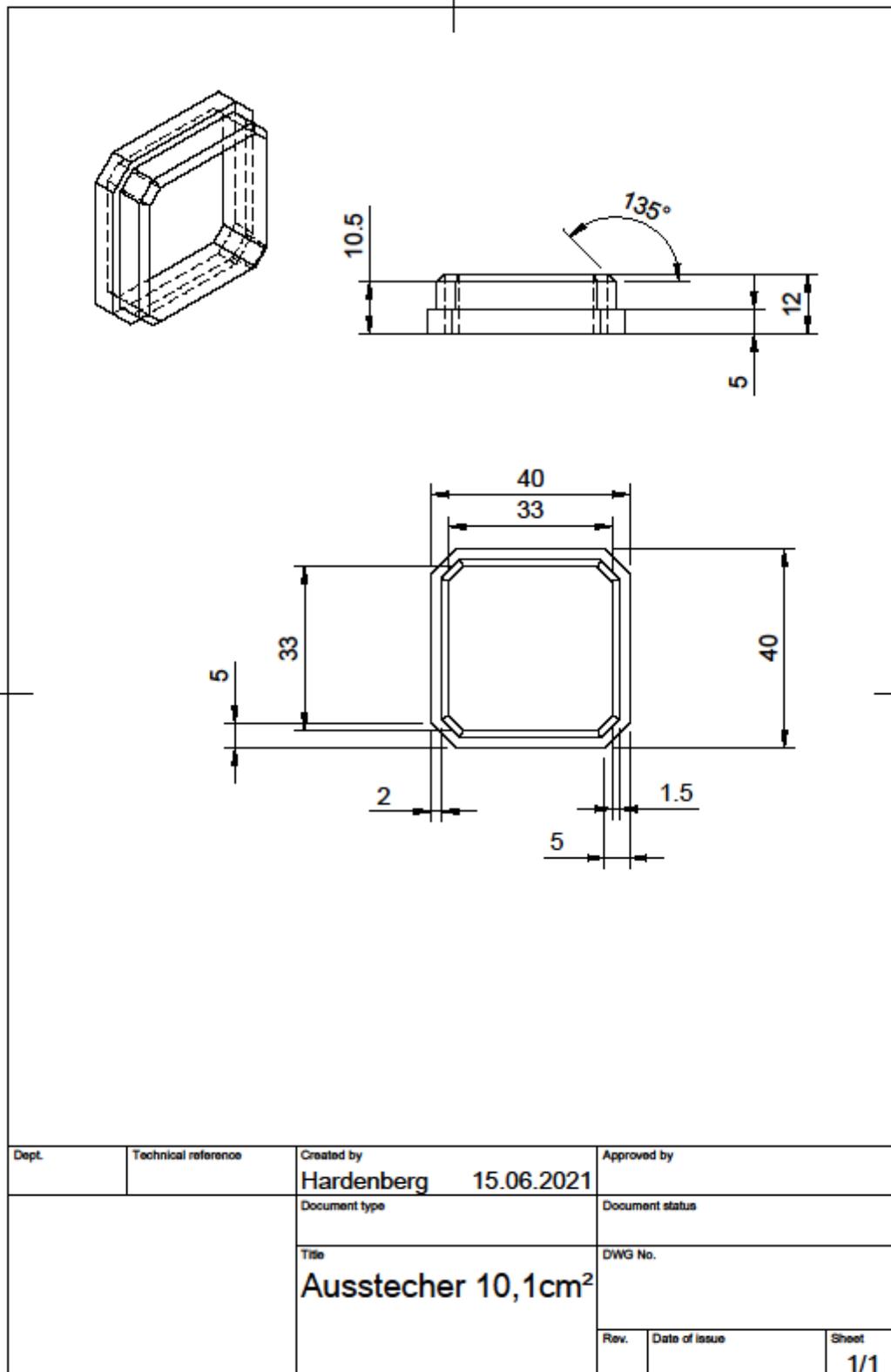


**F**

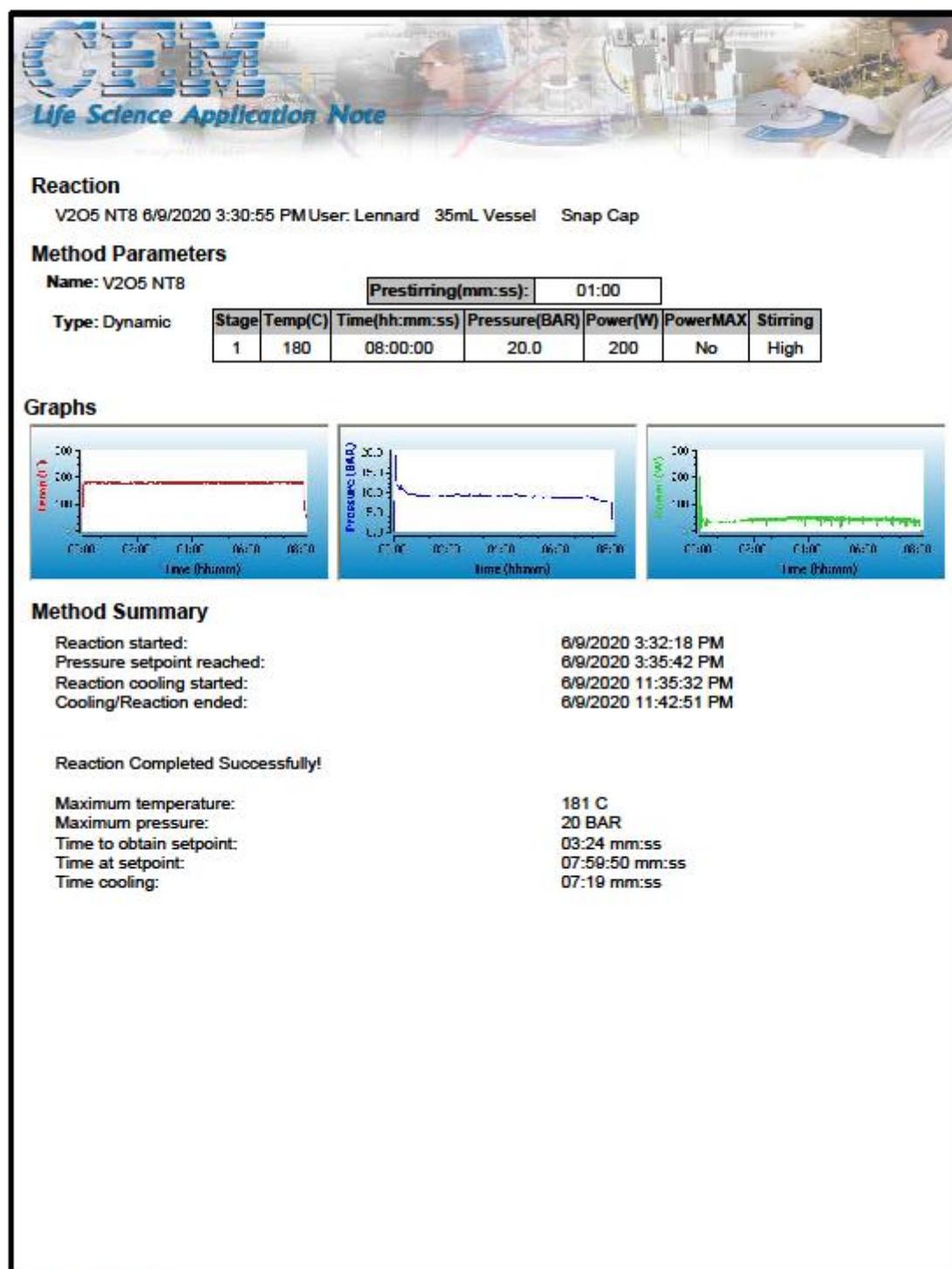


**O**

Anhang 16: EDX-Analyse der geladenen Elektrode. In der Überlagerung ist zu erkennen, dass es sich um auskristallisierten  $\text{NaPF}_6$ -Elektrolyten handelt.



Anhang 17: Technische Zeichnung der Elektroden-Schablone.



**CEM** Accelerating the transformation of concept to cure  
P.O. Box 200 Matthews, NC 28106 • 800.726.3331 • www.cemsynthesis.com

Anhang 18: Temperatur- und Druckverlauf einer Mikrowellen-Synthese von  $t = 8$  h.

**Chemikalienverzeichnis**

<b>Bezeichnung</b>	<b>Hersteller</b>
1Methyl-2-pyrrolidone (NMP), 99+%	Alfa Aesar
Aluminiumblech	rct-online.de
Carbon black, Super P Conductive, 99+%	Alfa Aesar
Dodecylamin 98 %	Sigma-Aldrich
Ethanol 99,8% (EtOH)	Roth
Ethylencarbonat (EC)	Merck
Natrium	Alfa-Aesar
Poly(vinylidene fluoride) (PVDF)	Alfa Aesar
Polycarbonat Folie	CASO Profi Foil Pouch
Propylene carbonate (PC), 99,7%	Sigma-Aldrich
Sodium hexafluorophosphate (NaPF <sub>6</sub> ), 99+%	Alfa Aesar
Vanadium(V)oxide (>99,6%)	Aldrich

## Geräteverzeichnis

Gerät	Bezeichnung
Stickstoffsorption	Micromeritics TRISTAR II
IR-Spektrometer	Bruker Tensor 27
Klimaschrank	Memmert HCP108
Mikrowelle	Discover CEM
Potentiostat	Ametek Parstat MC
TEM	Zeiss EM 900N
Vakuumofen	Thermo Electron corporation Heraeus vacutherm
XANES	"easyXES100-extended", easyXAFS, LLC.
XPS	ESCALAB 250 Xi (Thermo Fisher)
XRD	PANalytical EMPYREAN
Zentrifuge	Hettich Zentrifuge Universal 320

## Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1:** Nettostromerzeugung in Deutschland im Jahr 2020 (Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, 2021). 11
- Abbildung 2:** Bosch 18 V Lithium-Ionen-Akkusystem (Werkzeuge für Heim & Garten, 2021). 13
- Abbildung 3:** Vergleich der spezifischen Kapazitäten und Standardpotentiale ausgewählter Mono-, Bi- und Multivalenter-Ionen (vgl. Gummow et al., 2018). Deutlich zu erkennen ist das hohe Standardpotential und die hohe spezifische Kapazität von Lithium. Dennoch weisen auch alternative Ionen (Natrium/Magnesium) u.a. hohe Standpotentiale auf. Ein Diagramm mit unterschiedlichen Batterietechnologien und Energiedichten ist in Anhang 1 dargestellt. Dabei fällt besonders auf, dass die Li-Ion- und Li-Polymer-Technik den Schwerpunkt bilden. 15
- Abbildung 4:** Funktionsprinzip einer Lithium-Ionen-Batterie bei einer Entladung (*discharge*) (vgl. Bruce, 2008). Bei der Oxidation (Entladung) wird ein Elektron abgegeben. Dabei wird ein einfach positiv geladenes Lithium-Ion in der Kathode interkaliert. Das Elektron wird beispielsweise zum Betrieb einer Lampe verwendet. 16
- Abbildung 5:** Schematische Darstellung des Aufbaus einer Pouch-Zelle. 20
- Abbildung 6:** Schematischer Aufbau der verwendeten Zelle sowie entsprechender Komponenten (vgl. Hammer, 2012). 21
- Abbildung 7:** Schematische Darstellung zur Erzeugung der Röntgenstrahlung. Die aus einer Glühwendel emittierten Elektronen werden zu einer wassergekühlten Anode hin beschleunigt und abgebremst. Durch die Abbremsung der Elektronen entsteht die charakteristische Bremsstrahlung. Diese verfälscht jedoch die eigentliche Analysemessung. 23
- Abbildung 8:** Die relative Intensität der Bremsstrahlung hängt vom Element ab (Wittstock, 2019). 24
- Abbildung 9:** Grundlagen der Röntgenbeugung. Monochromatische Röntgenstrahlung trifft auf die einzelnen Atome. Wird die Bragg-Gleichung erfüllt, so kommt es zu konstruktiver Interferenz (Universität Göttingen, 2014). 25
- Abbildung 10:** Schematischer Aufbau XPS Gerät (Wittstock, 2019). 26
- Abbildung 11:** Auger Signale einer Mg-Anode und einer Al-Anode (Wittstock, 2019). 27
- Abbildung 12:** Vergleich Elektronenmikroskop mit Lichtmikroskop (Thomas, Gemming, 2013). Links ist das Prinzip eines Elektronenmikroskops dargestellt. 29
- Abbildung 13:** Objektwechselwirkungen mit hochenergetischen Elektronen (vgl. Fortgeschrittenen Praktikum, 2017). 29
- Abbildung 14:** Vorbereitung der Vanadiumoxid-Nanorollen-Synthese in den entsprechenden Mikrowelle-Vails. Die Vails werden mit einem Septum verschlossen. Es wurde ein Vail-Halter selber konstruiert und mit einem 3D-Drucker angefertigt. Zu erkennen ist ein orangener Feststoff an der Gefäßwand sowie eine orange-roter Bodensatz. 32
- Abbildung 15:** Herstellungsrouten der VO<sub>x</sub>-Nanorollen, eigene Darstellung. 34
- Abbildung 16:** Schematische Darstellung Probenpräparation zur Querschnittsaufnahme, eigene Darstellung. Es werden 25 Schichten abgetragen und nicht weiter betrachtet. Die 26. Schicht wird auf dem TEM-Netz zur weiteren TEM Analyse fixiert; eigene Abbildung. 36
- Abbildung 17:** Objektträger zur Pulvermessung mittels XRD. Eigene Aufnahme. Es wird ein Abstandshalter (*spacer*) (Material PMMA) unter das Pulver gesetzt, um auch geringe Pulvervolumen

- messen zu können. Die orangefarbene Probe oben stellt das Eduktmaterial an Vanadiumoxid dar. Ein leichter Farbtrend über grün (mitte) hin zu schwarz (unten) ist zu erkennen. 37
- Abbildung 18:** Fertige, unter Argon präparierte Batterieelektrode. Zwei Kapton-Folien schützen die Probe vor einer möglichen Oxidation an Luft. 38
- Abbildung 19:** Notwendige Prozessschritte zur Herstellung einer Batterieelektrode. 40
- Abbildung 20:** Gerakelte Elektrodenpaste mit einer Nassfilmdicke  $d_{\text{nass}} = 100 \mu\text{m}$ . 41
- Abbildung 21:** Aufbau einer Swagelok-Zelle. Eine PE-Folie schützt vor einem internen Kurzschluss der Zelle, eigene Abbildung. 42
- Abbildung 22:** Eigens entworfene und gedruckte Schablone für den Elektrodenzuschnitt. 3D-Modell gedruckt in Polylactid (PLA). Technische Zeichnung siehe Anhang 17. 43
- Abbildung 23:** Fertig hergestellte Pouch-Zelle angeschlossen mit Krokodilklemmen. 44
- Abbildung 24:** Farbe des Edukt-Materials sowie Farbverlauf der Syntheseprodukte. Das Edukt-Material weist eine orange Farbe auf. Mit zunehmender Synthesedauer zeichnet sich ein Farbverlauf von braun über grün bis hin zu schwarz ab. 45
- Abbildung 25:** TEM-Aufnahme einer Mikrowellen-Synthese bei  $t = 8 \text{ h}$ ,  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$  zur Morphologie-Untersuchung bei einer Skala von 250 nm. 46
- Abbildung 26:** Vergrößerung  $\text{VO}_x$ -Nanorollen bei einer Skala von  $0,2 \mu\text{m}$ . Die rote Markierung (Kreis) zeigt „Zacken“ auf der Oberfläche. Die Röhren sind beidseitig geöffnet und haben unterschiedliche Längen. 47
- Abbildung 27:** Größenverteilung der Längen und Durchmesser der  $\text{VO}_x$ -Nanorollen bei einer Reaktionszeit von  $t = 8 \text{ h}$ . Es ergibt sich eine Länge von  $L = (792 \pm 268) \text{ nm}$  sowie ein Durchmesser von  $D = (100 \pm 22) \text{ nm}$ . 48
- Abbildung 28:** HR-TEM-Aufnahme kurz vor der Auflösungsgrenze zur Bestimmung der Schichtabstände der  $\text{VO}_x$ -Nanorollen. 49
- Abbildung 29:** Verteilung des Schichtabstands der Vanadium-Nanorollensynthese. 50
- Abbildung 30:** Querschnitts-(cross-sectional)-TEM-Aufnahme der eingebetteten  $\text{VO}_x$ -Nanorollen in Harz (Plano). Abtrennung einer dünnen Schicht ( $d \approx 70 \text{ nm}$ ) vom Harz-Block mittels Diamant-Klinge. 51
- Abbildung 31:** EDX-Analyse zum qualitativen Nachweis von Vanadium (grün, mitte) und Sauerstoff (rot, rechts). 52
- Abbildung 32:** EDX-Linienscan orthogonal (senkrecht) zur  $\text{VO}_x$ -Röhre. 52
- Abbildung 33:** Auftragung der ermittelten Intensitäten von  $K\alpha$  und  $L\alpha$  gegen den Abstand der Messpunkte der EDX-Linienscans. 53
- Abbildung 34:** Aufwicklungsmechanismus einer  $\text{VO}_x$ -Nanorolle; Reaktionszeit  $t = 4 \text{ h}$ . 54
- Abbildung 35:** TEM-Querschnittsaufnahme. Es können  $\text{VO}_x$ -Schichten beobachtet werden, die noch nicht vollständig gerollt sind (gelbe Markierung). Die Nanoröhren können ebenfalls aus mehreren Lagen bestehen, die anfangen, sich aufzurollen. 55
- Abbildung 36:** Vanadiumoxid-Partikel-Plättchen-Bildung; TEM-Aufnahme  $t_{\text{Synthese}} = 1 \text{ h}$ . 56
- Abbildung 37:** Vanadiumoxid-Plättchen nach einer Synthesezeit von  $t_{\text{Synthese}} = 1 \text{ h}$ . 56
- Abbildung 38:** Aufwicklungsmechanismus der  $\text{VO}_x$ -Nanorollen, eigene Darstellung. 57
- Abbildung 39:** Einfluss der Synthesezeit auf die Morphologie der  $\text{VO}_x$ -Schichtstruktur. Ab einer Synthesezeit von  $t \approx 2 \text{ h}$  beginnt die Bildung der  $\text{VO}_x$ -Schichtstruktur. 58

- Abbildung 40:** TGA-Messung einer VO<sub>x</sub>-Nanorollen-Probe. Die Messung fand unter Stickstoff mit einem Volumenstrom von 2,4 L/min bei einer Heizrate von  $R = 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  statt. 59
- Abbildung 41:** TEM-Bilder zum Vergleich einer unbehandelten Probe (links) und einer Probe, die mittels TGA vermessen wurde (rechts). Es fällt auf, dass die TGA vermessene Probe keine Nanoröhrenstrukturen mehr ausweist. Dies ist ein Indiz dafür, dass sich zwischen den einzelnen Schichten Amine befinden. 60
- Abbildung 42:** Vergleich IR-Messungen – VO<sub>x</sub>-Nanorollen (schwarz)/bei  $T = 260 \text{ }^\circ\text{C}$  evakuierte VO<sub>x</sub>-Nanorollen. 61
- Abbildung 43:** Literatur-IR-Spektrum von Dodecylamin (Spectral Database for Organic Compounds SDBS, 2021). 61
- Abbildung 44:** TEM-Aufnahme der evakuierten VO<sub>x</sub>-Probe bei  $T = 260 \text{ }^\circ\text{C}$ . Es ist zu erkennen, dass keine Schichtstruktur mehr vorhanden ist. Die Schichtstruktur ist nicht mehr zu erkennen. 62
- Abbildung 45:** Stickstoffsorptionsmessung Autoklaven-Synthese  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 168 \text{ h}$ . Spezifische Oberfläche  $A_{\text{spez}} \approx 16 \text{ m}^2/\text{g}$ . 63
- Abbildung 46:** Vergleich des Syntheseedukts V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit der Referenz sowie Vergleich von Autoklaven-Synthese mit der Mikrowellen-Synthese bei  $t = 8 \text{ h}$ . 64
- Abbildung 47:** Vergleich einer Autoklaven-Synthese mit einer Mikrowellen-Synthese. 65
- Abbildung 48:** Diffraktogramm einer Mikrowellen-Synthese für  $t = 8 \text{ h}$  bei  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ . 66
- Abbildung 49:** XRD-Diffraktogramme der Vanadiumnanorollen-Synthese im Zeitverlauf von  $t = 1 \text{ h}$  bis hin zu  $t = 16 \text{ h}$ . Als Vergleich wurde das Ausgangsmaterial (bulk) ebenfalls gemessen. Mit fortschreitender Syntheszeit verbreiten sich die Signalintensitäten (z.B. bei  $3,5^\circ$ ). Dies legt nahe, dass sich immer kleinere Schichtabstände  $d$  gebildet haben. Für das Bulk-Material sind keine Reflexe im Winkelbereich um  $10^\circ$  zu erkennen. 67
- Abbildung 50:** Vergleich der Spektren einer Autoklaven-Synthese (schwarz) und einer Mikrowellen-Synthese (rot). 68
- Abbildung 51:** Spektrum der VO<sub>x</sub>-Nanorollen-Messung mit entsprechenden Referenzmessungen Zement V (III), Zement V (IV), Zement V (V). Mittels einer Linearkombination könnten weitere Rückschlüsse auf die Zusammensetzung gezogen werden. 69
- Abbildung 52:** Spektrum der synthetisierten Vanadiumoxid-Nanorollen. Auf den ersten Blick fallen die Unterschiede der einzelnen Syntheszeiten nicht ins Gewicht. Es zeichnet sich jedoch der Trend ab, dass die hergestellten Syntheseansätze einen größeren Anteil an Vanadium in der Oxidationsstufe V als in der Oxidationsstufe IV aufweisen. 69
- Abbildung 53:** UV-Vis-Spektren bei verschiedenen Syntheszeiten. Aus dem Vergleich der Absorption lassen sich nur marginale Unterschiede ablesen. 70
- Abbildung 54:** Verlauf der indirekten Bandlücke in Abhängigkeit der Synthesedauer. Ab einer Syntheszeit von  $t = 1 \text{ h}$  beginnt das Aufbrechen des Polymernetzwerkes. 71
- Abbildung 55:** Der Bildungsmechanismus wird ansatzweise durch Ehsan Kianfar (2015) beschrieben. 72
- Abbildung 56:** Hypothetischer Bildungsmechanismus von Vanadium-Oxid-Nanorollen. Die Edukte Dodecylamin und bulk-Vanadiumpentoxid werden in Form einer Precursor-Lösung unter Verwendung von Mikrowellenstrahlung zur Reaktion gebracht. Im zeitlichen Verlauf der Reaktion bilden sich einzelnen Monolagen von Vanadiumpentoxid und Dodecylamin. Es bildet sich ein räumlich wachsender Schichtenkomplex aus Dodecylamin-Molekülen und Vanadiumpentoxid aus. Bei einer kritischen Größe

von circa  $D \approx 1000$  nm und einer Zeitdauer von  $t \approx 3$  h wird das Schichtengebilde instabil und es beginnen sich die ersten Monolagen von dem Schichtstapel abzulösen. Da die Systeme zu einem Entropieminimum streben, rollen sich die einzelnen Monolagen zu Nanorollen auf. 73

**Abbildung 57:** VO<sub>x</sub>-Nanorollen-Elektrode direkt nach Herstellung. Links: Vergrößerung 1.000x. Rechts: Vergrößerung 35.000x. Die VO<sub>x</sub>-Nanorollen befinden nachweislich sich auf der Elektrode. 74

**Abbildung 58:** REM-Querschnittsaufnahme. Eingebettete Elektrode in Harz (LR-White). Folgender Schichtaufbau ist zu erkennen: Aluminium-Substrat (1), Elektrodenpaste mit Aktivmaterial (2), Harz zur Einbettung (3). Es kann eine Schichtdicke der Elektrodenpaste von  $D_{\text{Elektrodenpaste}} = (16,42 \pm 0,91) \mu\text{m}$  ermittelt werden. 76

**Abbildung 59:** Zyklovoltammogramm einer Swagelok-Zelle mit einer Vorschubgeschwindigkeit  $v = 0,1$  mV/s. 77

**Abbildung 60:** Verlauf der spezifischen Kapazität  $c$  der ersten zehn Lade-/Entladezyklen. Zum Vergleich wurde mit einer Blind-Elektrode gearbeitet (schwarze Datenpunkte). Es zeigen sich kleine Kapazitäten bei Elektroden, die nur aus Leitruß bestehen ( $c \approx 3$  mAh/g). Die geringen Kapazitäten der Blind-Elektrode sind wahrscheinlich auf kapazitive Effekte zurückzuführen. 78

**Abbildung 61:** Verlauf der coulombschen Effizienz der ersten zehn Lade-/Entladezyklen inklusive Fehlerbalken. 79

**Abbildung 62:** Verlauf der Kapazität und der Effizienz über 100 Zyklen. 80

**Abbildung 63:** Verlauf der spezifischen Kapazität  $c$  in Abhängigkeit der Elektrolytkonzentration. Der 2M-Elektrolyt zeigt die größeren Kapazitäten der Messreihe (gemessen bei Raumtemperatur). 81

**Abbildung 64:** Verlauf der coulombschen Effizienz über zehn Zyklen in Abhängigkeit der Konzentration des verwendeten Elektrolyts. Ein höher konzentrierter Elektrolyt eignet sich besser für Batterieanwendungen, da wahrscheinlich ein Teil des Elektrolyts für den Aufbau einer SEI „verbraucht“ wird. 81

**Abbildung 65:** Verlauf der spezifischen Kapazität  $c$  der ersten zehn Lade-/Entladezyklen in Abhängigkeit der Temperatur (1 M-Leitsalzkonzentration). 82

**Abbildung 66:** Vergleich der VO<sub>x</sub>-Nanorollen-Elektroden. Links: Ohne Elektrolytkontakt. Rechts: Mit Elektrolytkontakt. Gelbe Markierungen: Unterschiede in der „Schärfe“ der VO<sub>x</sub>-Layer. 83

**Abbildung 67:** VO<sub>x</sub>-Nanorollen-Elektrode geladen bei  $U = 1,0$  V nach einem Zyklus. Verwendung von 1M NaPF<sub>6</sub> (1:1 wt% EC/PC). Links: Vergrößerung 81x. Rechts: Vergrößerung 10.000x. Gelbe Markierung: Verunreinigung durch eine Glasfaser (siehe Anhang 7). 84

**Abbildung 68:** VO<sub>x</sub>-Nanorollen-Elektrode geladen bei  $U = 1,0$  V. Verwendung von 1M NaPF<sub>6</sub> (1:1 wt% EC/PC). Gelbe Markierung: Neugebildete Kristalle/Plättchen. Vergrößerung 25.000x. 84

**Abbildung 69:** VO<sub>x</sub>-Nanorollen-Elektrode geladen bei  $U = 1,0$  V nach zehntem Zyklus. Verwendung von 1M NaPF<sub>6</sub> (1:1 wt% EC/PC). Links: Vergrößerung 80x. Rechts: Vergrößerung 650x. Verunreinigungen durch Glasfasern (siehe Anhang). 85

**Abbildung 70:** Vergrößerung 6500x. VO<sub>x</sub>-Nanorollen-Elektrode geladen bei  $U = 1,0$  V nach zehntem Zyklus. Verwendung von 1M NaPF<sub>6</sub> (1:1 wt% EC/PC). Links: Vergrößerung 6500x. Kubische Strukturen. Rechts: Veränderte VO<sub>x</sub>-Nanorollen. Vergrößerung 12.000x. 85

**Abbildung 71:** VO<sub>x</sub>-Nanorollen-Elektrode entladen bei  $U = 3,4$  V nach erstem Zyklus. Verwendung von 1M NaPF<sub>6</sub> (1:1 wt% EC/PC). Links: Vergrößerung 350x. Kubische Strukturen. Rechts: Verunreinigungen durch Glasfasern. Vergrößerung 800x. 86

<b>Abbildung 72:</b> VO <sub>x</sub> -Nanorollen-Elektrode entladen bei $U = 3,4$ V nach zehntem Zyklus. Verwendung von 1M NaPF <sub>6</sub> (1:1 wt% EC/PC). <u>Links:</u> Vergrößerung 80x. Kubische Strukturen. <u>Rechts:</u> Verunreinigungen durch Glasfasern. Vergrößerung 2395x.	86
<b>Abbildung 73:</b> VO <sub>x</sub> -Nanorollen-Elektroden geladen bei $U = 1,0$ V nach erstem und zehntem Zyklus. Verwendung von 1M NaPF <sub>6</sub> (1:1 wt% EC/PC). <u>Links:</u> Erster Zyklus. <u>Rechts:</u> Zehnter Zyklus.	87
<b>Abbildung 74:</b> VO <sub>x</sub> -Nanorollen-Elektroden ge- und entladen nach zehntem Zyklus. Verwendung von 1M NaPF <sub>6</sub> (1:1 wt% EC/PC). <u>Links:</u> Entladene Elektrode mit kleinen Vertiefungen auf der Elektrode (gelbe Markierung). <u>Rechts:</u> Geladene Elektrode.	87
<b>Abbildung 75:</b> Post-mortem-XRD Diffraktogramme. Es sind Unterschiede zwischen der geladenen und der entladenen Elektrode sichtbar.	88
<b>Abbildung 76:</b> Vergleich der mittels XPS untersuchten Elektroden.	89
<b>Abbildung 77:</b> XPS-Spektrum der Elektrode nach der Herstellung als Referenz.	90
<b>Abbildung 78:</b> XPS-Spektrum der Elektrode nach der Herstellung mit Elektrolytkontakt.	90
<b>Abbildung 79:</b> XPS-Spektrum der geladenen Elektrode (10 Zyklen 1,0 V).	91
<b>Abbildung 80:</b> XPS-Spektrum der entladenen Elektrode (10 Zyklen 3,4 V).	92

## Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1:</b> Vergleich von Primär- und Sekundärzellen.	12
<b>Tabelle 2:</b> Vergleich der wichtigsten Kenndaten von Lithium-Ionen und Natrium-Ionen (Slater et al., 2013).	17
<b>Tabelle 3:</b> Vergleich von Autoklaven- und Mikrowellen-Synthese	22
<b>Tabelle 4:</b> Tabellierte Bestandteile des XPS-Geräts.	26
<b>Tabelle 5:</b> Berücksichtigung der einzelnen Schicht-Komponenten und derer Richtungsindizes.	65
<b>Tabelle 6:</b> Übersicht über die experimentell ermittelten Kapazitäten. Es wird eine durchschnittliche Kapazität in Höhe von $c \approx (70 \pm 17)$ mAh/g erzielt.	79
<b>Tabelle 7:</b> Mögliche chemische Zusammensetzung der VO <sub>x</sub> -Nanorollen.	89
<b>Tabelle 8:</b> XPS-Daten Elektrode nach Herstellung.	90
<b>Tabelle 9:</b> XPS-Daten der Elektrode mit Elektrolytkontakt.	90
<b>Tabelle 10:</b> XPS-Daten der geladenen Elektrode (10 Zyklen 1,0 V).	91
<b>Tabelle 11:</b> XPS-Daten der entladenen Elektrode (10 Zyklen 3,4 V).	91

## Literaturverzeichnis

- Batterieforum Deutschland. Blei-Säure-Batterien - Batterieforum Deutschland. <https://www.batterieforum-deutschland.de/infportal/batterie-kompodium/sekundaere-batterie/blei-saeure-batterien/> (letzter Zugriff: 22.06.2021).
- BattG - Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Batterien und Akkumulatoren. <https://www.gesetze-im-internet.de/battg/BJNR158210009.html> (letzter Zugriff: 22.06.2021).
- Bommier, C.; Ji, X. Electrolytes, SEI Formation, and Binders: A Review of Nonelectrode Factors for Sodium-Ion Battery Anodes. *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2018**, *14* (16), e1703576. DOI: 10.1002/sml.201703576.
- Breuer, H. *Allgemeine und anorganische Chemie*, Orig.-Ausg., dtv 3217; Dt. Taschenbuch-Verl.: München, 1981.
- Breuer, R. Akku-Forschung: Das Ende der Lithium-Ionen-Batterie. *Süddeutsche Zeitung* [Online], 15.10.2018. <https://www.sueddeutsche.de/digital/batterien-weg-vom-lithium-1.4169140> (letzter Zugriff: 22.06.2021).
- Bruce, P. G. Energy storage beyond the horizon: Rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics* **2008**, *179* (21-26), 752–760. DOI: 10.1016/j.ssi.2008.01.095.
- Bundesamt für Justiz. § 17 TrinkwV - Einzelnorm. [https://www.gesetze-im-internet.de/trinkwv\\_2023/\\_17.html](https://www.gesetze-im-internet.de/trinkwv_2023/_17.html) (letzter Zugriff: 07.01.2024).
- Campbell, C. J., & Laherrère, J. H. The end of cheap oil. *Scientific American* [Online] **1998**, *278*(3), 78–83.
- Cohen, J. E. Human population: the next half century. *Science (New York, N.Y.)* **2003**, *302* (5648), 1172–1175. DOI: 10.1126/science.1088665.
- Contemporary Amperex Technology Co., Ltd. (CATL). CATL Unveils Its Latest Breakthrough Technology by Releasing Its First Generation of Sodium-ion Batteries. <https://www.catl.com/en/news/665.html> (letzter Zugriff: 13.10.2021).
- Dawei Su; Chengyin Wang; Hyojun Ahn; Guoxiu Wang. Octahedral tin dioxide nanocrystals as high capacity anode materials for Na-ion batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* [Online] **2013**, *15* (30), 12543–12550. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2013/cp/c3cp52037d>.
- Dogan, A. U.; Dogan, M.; Onal, M.; Sarikaya, Y.; Aburub, A.; Wurster, D. E. Baseline studies of the clay minerals society source clays: Specific surface area by the Brunauer Emmett Teller (BET) method. *Clays and clay miner.* **2006**, *54* (1), 62–66. DOI: 10.1346/ccmn.2006.0540108.
- Ehsan Kianfar. *Study Synthesis of Vanadium Oxide Nanotubes with two template hexadecylamin and hexylamine* 7, 2015.
- Flauser, J.; Stratmann, K. Das Stromnetz wird instabil. *Handelsblatt* [Online], 22.01.2012. <https://www.handelsblatt.com/unternehmen/industrie/energiewende-das-stromnetz-wird-instabil/6089692.html> (letzter Zugriff: 22.06.2021).
- Fortgeschrittenen Praktikum. *Goldnanokristallsynthese*, 2017.
- Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE. Öffentliche Nettostromerzeugung in Deutschland in 2020. [https://energy-charts.info/charts/energy\\_pie/chart.html?l=de&c=DE&interval=year&year=2020](https://energy-charts.info/charts/energy_pie/chart.html?l=de&c=DE&interval=year&year=2020) (letzter Zugriff: 28.05.2021).

- G Gautham Prasad; Nidheesh Shetty; Simran Thakur; Rakshitha; K B Bommegowda. Supercapacitor technology and its applications: a review. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* [Online] **2019**, 561 (1), 12105. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899x/561/1/012105/meta>.
- Garies, A. Der Hybrid-Großspeicher in Varel - einfach erklärt. *EWE AG* [Online], 31.05.2018. <https://projekt-enera.de/blog/der-hybrid-grossspeicher-in-varel-einfach-erklart/> (letzter Zugriff: 22.06.2021).
- GESTIS-Stoffdatenbank. <https://gestis.dguv.de/data?name=492876> (letzter Zugriff: 21.06.2021).
- Grant S. Henderson; Frank M.F. de Groot; Benjamin J.A. Moulton. X-ray Absorption Near-Edge Structure (XANES) Spectroscopy. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **2014**, 78 (1), 75–138. DOI: 10.2138/rmg.2014.78.3.
- Gummow, R. J.; Vamvounis, G.; Kannan, M. B.; He, Y. Calcium-Ion Batteries: Current State-of-the-Art and Future Perspectives. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2018**, 30 (39), e1801702. DOI: 10.1002/adma.201801702.
- Hammer, E. *EHF Kompaktseminar*, 2012.
- Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*; Korthauer, R., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, s.l., 2013.
- Heelan, J.; Gratz, E.; Zheng, Z.; Wang, Q.; Chen, M.; Apelian, D.; Wang, Y. Current and Prospective Li-Ion Battery Recycling and Recovery Processes. *JOM* [Online] **2016**, 68 (10), 2632–2638. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11837-016-1994-y>.
- Hocquet, J. C. Grundherrschaft und Salzgewinnung im Mittelalter. *Institut für Österreichische Geschichtsforschung, Mitteilungen* [Online] **1990**, 98, 81. <https://www.proquest.com/scholarly-journals/grundherrschaft-und-salzgewinnung-im-mittelalter/docview/1301155246/se-2?accountid=12968>.
- Huie, M. M.; Bock, D. C.; Takeuchi, E. S.; Marschilok, A. C.; Takeuchi, K. J. Cathode materials for magnesium and magnesium-ion based batteries. *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, 287, 15–27. DOI: 10.1016/j.ccr.2014.11.005.
- Hwang, J.-Y.; Myung, S.-T.; Sun, Y.-K. Sodium-ion batteries: present and future. *Chemical Society Reviews* [Online] **2017**, 46 (12), 3529–3614. <https://pubs.rsc.org/--/content/articlehtml/2017/cs/c6cs00776g>.
- Jung, J.; Zhang, L.; Zhang, J. *Lead-Acid battery technologies. Fundamentals, materials, and applications*; Electrochemical energy storage and conversion 8; CRC Press: Boca Raton, Fla., 2015.
- Kim, H.; Kim, D. Y.; Kim, Y.; Lee, S.-S.; Park, K. Na insertion mechanisms in vanadium oxide nanotubes for Na-ion batteries. *ACS applied materials & interfaces* **2015**, 7 (3), 1477–1485. DOI: 10.1021/am506051t.
- Kim, H.; Kim, R.-H.; Lee, S.-S.; Kim, Y.; Kim, D. Y.; Park, K. Effects of Ni doping on the initial electrochemical performance of vanadium oxide nanotubes for Na-ion batteries. *ACS applied materials & interfaces* **2014**, 6 (14), 11692–11697. DOI: 10.1021/am502480v.
- Konarov, A.; Voronina, N.; Jo, J. H.; Bakenov, Z.; Sun, Y.-K.; Myung, S.-T. Present and Future Perspective on Electrode Materials for Rechargeable Zinc-Ion Batteries. *ACS Energy Lett.* **2018**, 3 (10), 2620–2640. DOI: 10.1021/acsenenergylett.8b01552.
- Kweon, H.; Lee, K. W.; Lee, E. M.; Park, J.; Kim, I.-M.; Lee, C. E.; Jung, G.; Gedanken, A.; Kolytyn, Y. Effect of water intercalation on VO<sub>x</sub> layers in dodecylamine-intercalated vanadium oxide nanotubes. *Phys. Rev. B* **2007**, 76 (4). DOI: 10.1103/PhysRevB.76.045434.

- Liu, A.; Ichihara, M.; Honma, I.; Zhou, H. Vanadium-oxide nanotubes: Synthesis and template-related electrochemical properties. *Electrochemistry Communications* **2007**, *9* (7), 1766–1771. DOI: 10.1016/j.elecom.2007.03.027.
- LUMITOS AG. Natrium. <https://www.chemie.de/lexikon/Natrium.html> (letzter Zugriff: 15.02.2024).
- Mao, J.; Fan, X.; Luo, C.; Wang, C. Building Self-Healing Alloy Architecture for Stable Sodium-Ion Battery Anodes: A Case Study of Tin Anode Materials. *ACS applied materials & interfaces* **2016**, *8* (11), 7147–7155. DOI: 10.1021/acsami.6b00641.
- Massé, R. C.; Uchaker, E.; Cao, G. Beyond Li-ion: electrode materials for sodium- and magnesium-ion batteries. *Sci. China Mater.* **2015**, *58* (9), 715–766. DOI: 10.1007/s40843-015-0084-8.
- Mauger, A.; Julien, C. M. Critical review on lithium-ion batteries: are they safe? Sustainable? *Ionics* **2017**, *23* (8), 1933–1947. DOI: 10.1007/s11581-017-2177-8.
- Meier, C. J. Sind Nanoröhrchen das neue Asbest? *Spektrum.de* [Online], 10.01.2012. <https://www.spektrum.de/news/sind-nanoroehrchen-das-neue-asbest/1166359> (letzter Zugriff: 22.06.2021).
- Mennel, T. Das Erneuerbare-Energien-Gesetz — Erfolgsgeschichte oder Kostenfalle? *Wirtschaftsdienst* **2012**, *92* (S1), 17–22. DOI: 10.1007/s10273-012-1345-8.
- Michael E. Spahr; Petra Stoschitzki-Bitterli; Reinhard Nesper; Otto Haas; and Petr Novák. Vanadium Oxide Nanotubes A New Nanostructured Redox-Active Material for the Electrochemical Insertion of Lithium. *J. Electrochem. Soc.* [Online] **1999**, No. 146, 2780–2783.
- Monica Sawicki; Leon L. Shaw. Advances and challenges of sodium ion batteries as post lithium ion batteries. *RSC Advances* [Online] **2015**, *5* (65), 53129–53154. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/ra/c5ra08321d>.
- Mortimer, C. E.; Müller, U. *Chemie. Das Basiswissen der Chemie ; 545 Formelbilder, 128 Tabellen*, 10., überarb. Aufl.; Thieme: Stuttgart, 2010.
- Next Kraftwerke GmbH. 49,5-Hertz-Problematik. *Next Kraftwerke GmbH* [Online], 16.12.2016. <https://www.next-kraftwerke.de/wissen/495-hertz-problematik> (letzter Zugriff: 22.06.2021).
- Niederberger, M.; Muhr, H.-J.; Krumeich, F.; Bieri, F.; Günther, D.; Nesper, R. Low-Cost Synthesis of Vanadium Oxide Nanotubes via Two Novel Non-Alkoxide Routes. *Chem. Mater.* **2000**, *12* (7), 1995–2000. DOI: 10.1021/cm001028c.
- Noack, J.; Roznyatovskaya, N.; Herr, T.; Fischer, P. Die Chemie der Redox-Flow-Batterien. *Angew. Chem.* **2015**, *127* (34), 9912–9947. DOI: 10.1002/ange.201410823.
- Oehl, N.; Hardenberg, L.; Knipper, M.; Kolny-Olesiak, J.; Parisi, J.; Plaggenborg, T. Critical size for the  $\beta$ - to  $\alpha$ -transformation in tin nanoparticles after lithium insertion and extraction. *CrystEngComm* [Online] **2015**, *17* (19), 3695–3700. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/ce/c5ce00148j>.
- Ponrouch, A.; Monti, D.; Boschini, A.; Steen, B.; Johansson, P.; Palacín, M. R. Non-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* [Online] **2015**, *3* (1), 22–42. <https://pubs.rsc.org/fi/content/articlehtml/2015/ta/c4ta04428b>.
- reichelt elektronik GmbH. EVE 18650-33V - Industriezelle, 18650, 3,6 V, 3200 mAh, ungeschützt. [https://www.reichelt.de/de/de/industriezelle-18650-3-6-v-3200-mah-ungeschuetzt-eve-18650-33v-p333850.html?PROVID=2788&gclid=CjwKCAiAibeuBhAAEiwAiXB0JKhqE8jA7yKdPxMwR3sIASaOvVGgh1C3VZic4UdZUIXDviHyF\\_cXIhoCbxwQAvD\\_BwE&&r=1](https://www.reichelt.de/de/de/industriezelle-18650-3-6-v-3200-mah-ungeschuetzt-eve-18650-33v-p333850.html?PROVID=2788&gclid=CjwKCAiAibeuBhAAEiwAiXB0JKhqE8jA7yKdPxMwR3sIASaOvVGgh1C3VZic4UdZUIXDviHyF_cXIhoCbxwQAvD_BwE&&r=1) (letzter Zugriff: 15.02.2024).
-

- Röhlig, K.-J.; Geckeis, H.; Mengel, K. Endlagerung radioaktiver Abfälle. *Chemie in unserer Zeit* **2012**, *46* (3), 140–149. DOI: 10.1002/ciuz.201200578.
- Sigma Aldrich. Carbon nanotube, single-walled carbon  $\geq 85\%$ ,  $>70\%$  (carbon as SWNT), diam. 1.3-2.3 nm | 308068-56-6. <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/product/aldrich/805033?context=product> (letzter Zugriff: 21.06.2021).
- Slater, M. D.; Kim, D.; Lee, E.; Johnson, C. S. Sodium-Ion Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23* (8), 947–958. DOI: 10.1002/adfm.201200691.
- Spectral Database for Organic Compounds SDBS. Dodecylamine. <https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/landingpage?sdbno=2391> (letzter Zugriff: 21.06.2021).
- Superkondensatoren als Puffer für das Stromnetz -- Kunststoff-Messe. [https://www.k-online.de/de/News/Archiv\\_Science/Superkondensatoren\\_als\\_Puffer\\_f%C3%BCr\\_das\\_Stromnetz](https://www.k-online.de/de/News/Archiv_Science/Superkondensatoren_als_Puffer_f%C3%BCr_das_Stromnetz) (letzter Zugriff: 22.06.2021).
- Tang, B.; Zhou, J.; Fang, G.; Guo, S.; Guo, X.; Shan, L.; Tang, Y.; Liang, S. Structural Modification of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as High-Performance Aqueous Zinc-Ion Battery Cathode. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166* (4), A480-A486. DOI: 10.1149/2.0081904jes.
- Thomas, J.; Gemming, T. *Analytische Transmissionselektronenmikroskopie*; Springer Vienna: Vienna, 2013.
- Umweltbundesamt. Batterien und Akkus. <https://www.umweltbundesamt.de/umwelttipps-fuer-den-alltag/elektrogeraete/batterien-akkus> (letzter Zugriff: 22.06.2021).
- Universität Göttingen. Bragg-Reflexion. <https://lp.uni-goettingen.de/get/text/1526> (letzter Zugriff: 08.11.2024).
- VDE Verband der Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik e. V. Kompendium: Li-Ionen-Batterien [Online] **2015**.
- Volta, A.; Banks, J. I. On the electricity excited by the mere contact of conducting substances of different kinds. *The Philosophical Magazine* **1800**, *7* (28), 289–311.
- Wang, M.; Huai, L.; Hu, G.; Yang, S.; Ren, F.; Wang, S.; Zhang, Z.; Chen, Z.; Peng, Z.; Shen, C.; Wang, D. Effect of LiFSI Concentrations To Form Thickness- and Modulus-Controlled SEI Layers on Lithium Metal Anodes. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (18), 9825–9834. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b02314.
- Werkzeuge für Heim & Garten. Akkupack PBA 18V 2.5Ah W-B Systemzubehör 18 Volt Lithium-Ionen | Bosch DIY. <https://www.bosch-diy.com/de/de/p/akkupack-pba-18v-2-5ah-w-b-1600a005b0-v38004> (letzter Zugriff: 28.05.2021).
- West, K.; Zachau-Christiansen, B.; Jacobsen, T.; Skaarup, S. Sodium insertion in vanadium oxides. *Solid State Ionics* **1988**, *28-30*, 1128–1131.
- Wirtschaft und Energie, Bundesministerium für. Klimaschutzplan 2050. <https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Artikel/Industrie/klimaschutz-klimaschutzplan-2050.html> (letzter Zugriff: 24.03.2021).
- Wittstock. *Vorlesungsfolien zum XPS Methodenkurs*, 2019.

## **Erklärung der eigenständigen Arbeit**

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Außerdem versichere ich, dass ich die allgemeinen Prinzipien wissenschaftlicher Arbeit und Veröffentlichung, wie sie in den Leitlinien guter wissenschaftlicher Praxis der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg festgelegt sind, befolgt habe.

Diese Dissertation liegt weder in ihrer Gesamtheit noch in Teilen einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vor.

Varel, 03.12.2024

Lennard Hardenberg

## Curriculum Vitae

- 2017 **Master of Science (M. Sc.) Engineering Physics**  
Vertiefungsrichtung: Erneuerbare Energien  
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
- 2014 **Bachelor of Engineering (B. Eng.) Engineering Physics**  
Vertiefungsrichtung: Erneuerbare Energien  
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
- 2013 **Auslandssemester – 6 Monate**  
Vertiefungsrichtung: Erneuerbare Energien  
Technische Universität Dänemark
- 2011 **Abitur**  
Naturwissenschaftliches Profil  
Gymnasium Bad Zwischenahn-Edeweicht