

# Synthese, Charakterisierung von geordneten 1D- Nanomaterialien und ihre photokatalytischen sowie elektrochemischen Funktionseigenschaften.

**Synthesis, characterization of ordered 1D-nanomaterials and studies of their photocatalytical as well as electrochemical functional properties.**

Vom Fachbereich Chemie zur Erlangung des akademischen Grades Doktor Ingenieur (Dr.-Ing.)  
genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Hermann Tempel aus München.

Februar 2014 – Darmstadt – D17



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Gutachter: Prof. Dr. J. J. Schneider

Gutachter: Prof. Dr. H.-J. Kleebe

Tag der Einreichung: 15. August 2013

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Oktober 2013

---

Synthese, Charakterisierung von geordneten 1D-Nanomaterialien und ihre photokatalytischen sowie elektrochemischen Funktionseigenschaften.

Synthesis, characterization of ordered 1D-nanomaterials and studies of their photocatalytical as well as electrochemical functional properties.

Genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Hermann Tempel aus München

1. Gutachten: Prof. Dr. J. J. Schneider

2. Gutachten: Prof. Dr. H.-J. Kleebe

Tag der Einreichung: 12. August 2013

Tag der Prüfung: 14. Oktober 2013

Darmstadt – D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-38126

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/3812>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

[tuprints@ulb.tu-darmstadt.de](mailto:tuprints@ulb.tu-darmstadt.de)



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 2.0 Deutschland

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>

---

Für Sabine und meine Eltern, die mich immer unterstützt haben.

---

---

## Zusammenfassung

---

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese von geordneten oxidischen 1D-Nanomaterialien. Zur Synthese dieser Materialien werden templatgestützte Synthesen verwendet. Es werden Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) durch templatgestützte Synthese in anodisch oxidiertem Aluminiumoxid mit verschiedenen Porendurchmessern mittels chemischer Gasphasenabscheidung hergestellt. Zusätzlich zur Synthese der CNTs in den porösen Aluminiumoxid-templaten wird eine templatgestützte Gasphasenabscheidung (CVD) von Metalloxidnanoröhren in Aluminiumoxidtemplaten untersucht. Es können durch die templatgestützte CVD-Methode Metalloxidnanoröhren aus Titandioxid, Vanadiumoxid, Hafniumdioxid und Zirkondioxid erfolgreich hergestellt werden. Zusätzlich werden aus Titan- und Vanadiumoxid auch Hybridmaterialien synthetisiert. Diese dreidimensional geordneten Hybride werden auf ihre photokatalytischen Eigenschaften hin untersucht. Es wird gezeigt, dass ein Hybridmaterial aus Titan- und Vanadiumoxid eine Lösung des Farbstoffs Methyleneblau durch die Einwirkung von sichtbarem Licht entfärbt. Dieser hier entwickelte Prozess zur Herstellung der Metalloxidnanoröhren wird anschließend auf die Synthese von Hybridmaterialien aus CNTs und Metalloxiden ( $\text{VO}_x$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ) übertragen. Durch diese Technik lassen sich gezielt Komposit- und Hybridmaterialien über die Gasphase herstellen. Wodurch die dreidimensional geordnete Struktur der CNTs auch nach der Beschichtung erhalten bleibt. Diese Komposite aus Metalloxiden und CNTs können als Anoden in Lithium-Ionen-Batterien Verwendung finden. Zur Herstellung von Kathodenmaterialien auf der Basis von CNTs, werden CNTs mittels Sol-Gel-Beschichtungen mit aktiven Lithium-Olivin-Materialien (sowohl silikat- als auch phosphatbasiert) beschichtet. Diese Komposite werden in der vorliegenden Arbeit auf ihre elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Es wird gezeigt, dass eine Beladung von CNTs mit  $\text{TiO}_2$  die Stabilität und Kapazität der Batterien erhöht. Weiterhin wird der Einfluss von ionischen Flüssigkeiten als Elektrolyt auf die Stabilität der Batteriezellen untersucht. Auch hier zeigt sich eine Verbesserung der Zelleigenschaften bezüglich der Kapazität im Vergleich zu den meist verwendeten Standardelektrolyten<sup>1</sup>. Der Einsatz von hybridischen Materialien aus einem Elektrospleinprozess als Kathoden wird als alternativer Weg zur Herstellung geordneter Kathoden für Lithium-Ionen-Batterien untersucht.

---

<sup>1</sup> ein molare Lösungen von  $\text{LiPF}_6$  in zyklischen Karbonaten, wie z. B. Ethylencarbonat (EC) oder Dimethylcarbonat (DMC) sowie deren Gemischen

---

## Abstract

---

The aim is to synthesize various kinds of ordered one dimensional nanomaterials. Within these the synthesis of carbon nanotubes (CNTs) using a template assisted chemical gas phase deposition (CVD) technique is investigated. Therefore CNTs are deposited in porous aluminium oxide templates of different pore diameters. The template assisted cvd technique is as well established to synthesize metal oxide nanotubes. These metal oxide nanotubes are based on titaniumoxide, vanadiumoxide, hafniumoxide and zirconiumoxide as well as their composites and hybrides with carbon nanotubes. The sucessful synthesis of metal oxide nanotubes from titaniumdioxide, vanadiumoxide, hafniumdioxide and zirconiumdioxide is reported in this thesis. The hybride materials, consisting of titaniumoxide and vanadiumoxide nanotubes, have been studied in photocatalysis. The decoloration of methyleneblue dye by the exposure of visible light to the solution containing this structured hybride is demonstrated. Composite materials from CNTs and titaniumoxide have been studied as anode materials in lithium ion batteries. For the synthesis of this materials the process of gas phase deposition is used. By this method the structure of the CNTs can be preserved. This composite enhances the stability and capacity of the carbon based anode materials. To synthesize lithium ion battery cathodes materials CNTs and sol gel derived lithium olivine materials (with silicate and phosphate anions) were synthesized. These two electrode materials for lithium ion batteries have been further investigated in detail with electrochemical methods. To optimize the battery cell system the influence of ionic liquid electrolytes on the rate stability of the lithhium ion batteries is investigated. As an alternative to synthesize cathodic battery materials an electrospinning method by which hybrides from carbonaceous 1D-nanomaterials and active olivine materials can be gained within one step is studied.

---

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht.

---

## Veröffentlichungen

---

1. H. Kivrak, S. Kuliyeve, **H. Tempel**, J. Schneider und D. Uner, Carbon Nanotube Structures as Support for Ethanol Electro-Oxidation Catalysis, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, **2011**, 9, A36.
2. J. J. Schneider, J. Khanderi, A. Popp, J. Engstler, **H. Tempel**, A. Sarapulova, N. N. Bramnik, D. Mikhailova, H. Ehrenberg, L. A. Schmitt, L. Dimesso, C. Förster und W. Jägermann, Hybrid Architectures from 3D Aligned Arrays of Multiwall Carbon Nanotubes and Nanoparticulate LiCoPO<sub>4</sub>: Synthesis, Properties and Evaluation of Their Electrochemical Performance as Cathode Materials in Lithium Ion Batteries, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2011**, 4349-4359.
3. L. Dimesso, C. Förster, W. Jaegermann, J. P. Khanderi, **H. Tempel**, A. Popp, J. Engstler, J. J. Schneider, A. Sarapulova, D. Mikhailova, L. A. Schmitt, S. Oswald und H. Ehrenberg, Developments in nanostructured LiMPO<sub>4</sub> (M = Fe, Co, Ni, Mn) composites based on three dimensional carbon architecture, *Chemical Society Reviews*, **2012**, 41, 5068-5080.
4. M. Khanefit, B. Stühn, J. Engstler, **H. Tempel**, J. J. Schneider, T. Pirzer und T. Hugel, Imbibition of polystyrene melts in aligned carbon nanotube arrays, *Applied Physics*, **2013**, 113 (7), 074305.

---

## Tagungsbeiträge

---

1. **Vortrag:** *Patterned growth of CNTs with a narrow diameter distribution by an ink-jet printing method*,  
IntenC Workshop an der METU in **Ankara, Türkei 2009**.
2. **Vortrag:** *Use of CNTs in Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC)*,  
IntenC Workshop an der TU-Darmstadt, **Darmstadt 2010**.
3. **Vortrag:** *Increased Photovoltaic Activity Of Dye-Sensitized Solar Cells With Carbon Nanotube Enhanced Anode*,  
6th EFCATS Summer School „Catalysis & Surface Science for Renewables & Energy “ in **Izmir, Türkei 2010**.
4. **Poster:** *Novel oxide based gradient bandgap material for solar cell applications*,  
7th EFCATS Summer School „Energy and Materials from the sun“ in der Rolduc Abbey, **Kerkrade, Holland 2011**.

- 
5. **Vortrag:** *Hochgeordnete 3D-Kohlenstoffnanoröhren /Metall-Olefin Komposite als Kathodenmaterialien in Lithium-Ionen-Batterien,*  
Young Nano Professionals Workshop, Dechema, **Frankfurt am Main, 2011.**

---

## Danksagung

---

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. J. J. Schneider für die Möglichkeit zur Anfertigung meiner Dissertation in seinem Fachgebiet und die Unterstützung während der praktischen und schriftlichen Ausarbeitung meiner Dissertation. Weiterer Dank gilt dem gesamten Arbeitskreis von Herrn Prof. Schneider für die vielen Anregungen und Diskussionen, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Besonders hervorzuheben sind Herr Dr. J. Engstler für seine stete tatkräftige Unterstützung und die Anfertigung der TEM-Untersuchungen der Arbeit. Hier gilt weiterer Dank Herrn T. Heinlein, der ebenfalls TEM-Untersuchungen an den Materialien durchgeführt hat. Für die Aufnahme und Unterstützung bei der Auswertung der XPS-Spektren möchte ich Herrn Dr. A. Issanin und Herrn Dr. G. Chekashin aus der Gruppe von Herrn Prof. Dr. W. Jägermann am Institut für Materialwissenschaften der TU-Darmstadt danken.



---

## Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>Synthese von geordneten 1D-Nanomaterialien</b>	<b>1</b>
<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung der Arbeit</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>8</b>
2.1	Grundlagen zu den verwendeten Templatmethoden für die Herstellung geordneter Strukturen . . . . .	8
2.1.1	Die Endotemplatmethode . . . . .	9
2.1.2	Exotemplatmethode . . . . .	10
2.2	Abscheidungsverfahren zur Herstellung der Nanomaterialien . . . . .	12
2.2.1	Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren mit Hilfe der exotemplatgestützten chemischen Gasphasenabscheidung . . . . .	14
2.2.2	Herstellung von Metalloxidnanoröhren mit Hilfe der exotemplatgestützten chemischen Gasphasenabscheidung . . . . .	16
2.2.3	Herstellung von geordneten Nanomaterialien durch die Sol-Gel-Technik . .	19
2.3	Photoinduzierter katalytischer Abbau von Farbstoffen am Beispiel des Methyleneblaus . . . . .	21
<b>3</b>	<b>Ergebnisse der Synthesen geordneter 1D-Nanoröhren</b>	<b>26</b>
3.1	Synthese von Kohlenstoffnanoröhren in nanoporösem Aluminiumoxid . . . . .	26
3.2	Herstellung von Kompositen aus CNTs und Metalloxiden . . . . .	31
3.2.1	Synthese von Kompositen aus CNTs und Titandioxid . . . . .	31
3.2.2	Synthese von Kompositen aus Titanoxid-Vanadiumoxid und CNTs . . . . .	36
3.3	Templatgestützte Synthese von dreidimensional geordneten Metalloxidnanoröhren in porösen Aluminiumoxidmembranen . . . . .	42
3.3.1	Gasphasenabscheidung von Metalloxidnanoröhren . . . . .	42
3.3.2	Sol-Gel-Synthese von Hybridmaterialien aus Titan- und Vanadiumoxidnanoröhren . . . . .	61
3.4	Lichtinduzierte Katalyse durch geordnete Nanoröhren . . . . .	65
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung der Herstellung von Metalloxidnanoröhren</b>	<b>70</b>
<b>5</b>	<b>Experimentelle Details zum Teil I</b>	<b>71</b>

5.1	Templatgestützte Herstellung von Kohlenstoffnanomaterialien (CNTs) . . . . .	71
5.2	Templatgestützte CVD-Herstellung von Metalloxidnanoröhren . . . . .	72
5.3	Templatgestützte Herstellung von Titan-Vanadiumoxidkompositen mittels Flüssigphaseninfiltration . . . . .	74
5.4	Liste der verwendeten Chemikalien und Geräte . . . . .	76
<b>Literatur</b>		<b>77</b>
<b>II Aufbau nanostrukturierter 1D-Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien aus Kohlenstoffnanoröhren und Metalloxiden</b>		<b>88</b>
<b>1</b>	<b>Einführung in die Herstellung von eindimensional nanostrukturierten Elektrodenmaterialien zur Verwendung in Lithium-Ionen-Batterien</b>	<b>89</b>
<b>2</b>	<b>Funktionsprinzip von Lithium-Ionen-Batterien</b>	<b>94</b>
<b>3</b>	<b>Elektrochemische Grundlagen von Batterien</b>	<b>96</b>
3.1	Einige theoretische Grundlagen . . . . .	96
3.2	Theoretische Kennzahlen der elektrochemischen Zellen . . . . .	99
3.3	Charakterisierungsmethoden für Lithium-Ionen-Batterien . . . . .	102
<b>4</b>	<b>Diskussion und Ergebnisse der Synthesen von Lithium-Ionen-Batterien</b>	<b>104</b>
4.1	Herstellung von faserartig strukturierten Materialien zur Verwendung als Batteriekathoden durch die Methode des Elektrosplennens . . . . .	104
4.2	Herstellung von Kompositmaterialien für Batteriekathoden durch Beschichtung von dreidimensional angeordneten CNT-Strukturen . . . . .	115
4.3	Herstellung von Batterie-Anoden durch Synthese von Kohlenstoffnanostrukturen direkt auf dem Elektrodenmaterial . . . . .	121
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick zur Herstellung von Batterieelektroden auf Basis dreidimensional strukturierter Kohlenstoffmaterialien</b>	<b>126</b>
<b>6</b>	<b>Experimentelle Details der Herstellung von Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien</b>	<b>128</b>
6.1	Herstellung von Anoden für Lithium-Ionen-Batterien aus CNTs . . . . .	128
6.2	Synthese von Kathoden für Lithium-Ionen-Batterien aus CNTs . . . . .	129
6.2.1	Herstellung von Beschichtungslösungen durch Hydrothermalsynthese für Kathodenmaterialien . . . . .	130
6.2.2	Herstellung von Beschichtungslösungen nach der modifizierten Pechini-Methode für Kathodenmaterialien . . . . .	131
6.2.3	Herstellung von Lithium-Ionen-Kathoden durch einen Elektrosplennprozess	131

---

6.3 Liste der verwendeten Chemikalien und Geräte . . . . .	132
<b>Literatur</b>	<b>133</b>
<b>III Verzeichnisse und Anhang</b>	<b>139</b>
Liste der zur Analyse verwendeten Geräte	140
Abkürzungsverzeichnis	142
Abbildungsverzeichnis	145
Tabellenverzeichnis	164
<b>Anhang</b>	<b>A</b>
XRD-Daten . . . . .	A
Lebenslauf . . . . .	F

---

**Teil I.**

**Synthese von geordneten  
1D-Nanomaterialien**

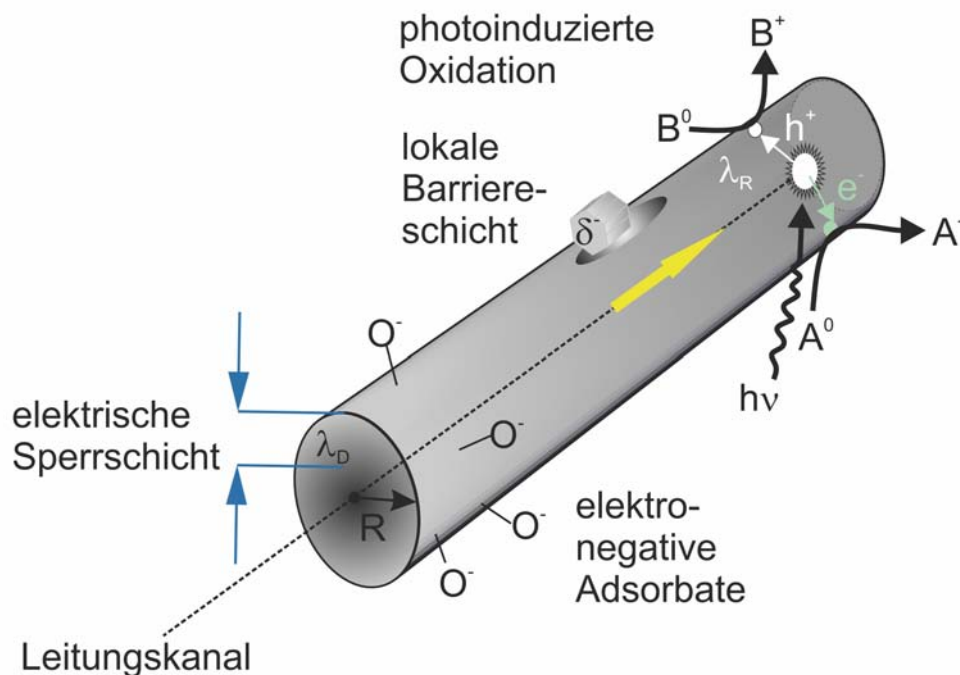
---

---

## 1 Einleitung und Zielsetzung der Arbeit

---

Die hier vorliegende Arbeit hat zum Ziel geordnete eindimensionale Nanomaterialien herzustellen und auf ihre Funktion zu untersuchen (z. B. in der photoinduzierten Katalyse). Als eindimensionale (1D) Nanostrukturen werden Materialien bezeichnet, die eine Vorzugsrichtung besitzen und bei denen zwei Dimensionen kleiner als  $100\text{ nm}$  sind [1–5]. Die Verwendung von 1D-Strukturen ist besonders von Interesse, wenn Prozesse untersucht werden sollen, die bevorzugt an der Oberfläche von Materialien ablaufen. 1D-Materialien besitzen ein besonders großes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen [5, 6]. So verändert sich bei Eisenpartikeln mit einem Durchmesser von  $30\text{ nm}$  der Anteil der Atome an der Oberfläche von 5% auf 50%, wenn der Partikeldurchmesser auf nur  $3\text{ nm}$  verringert wird [7]. Durch die Anordnung der 1D-Nanomaterialien zu geordneten Strukturen sind schnelle Transportprozesse durch Oberflächendiffusion gewährleistet [5, 6]. Aus diesem Grund werden in der aktuellen Forschung vielfach nanostrukturierte 1D-Materialien eingesetzt [4, 8, 9]. Dabei spielen diese Materialien sowohl in der (Photo-)Katalyse als auch in der Energiespeicherung und Technik eine immer größere Rolle [5]. In Abbildung I.1.1 ist ein Nanodraht schematisch dargestellt. Es ist dargestellt, dass sich in einem Nanodraht eine elektrische Sperrschicht ausbildet, die eine bessere eindimensionale elektrische Leitung durch den Nanodraht bewirkt. Zudem ist im vorderen Teil der Abbildung I.1.1 dargestellt, dass die Adsorption selektiv sein kann, wodurch ein Sensor, der auf Nanodrähten basiert, effektiver ist als ein Sensor, der auf amorphem Material beruht [6]. Zusätzlich ist die Photokatalyse an einem 1D-Nanodraht im hinteren Teil der Abbildung I.1.1 dargestellt. Dabei ist die Ladungstrennung, die durch die eindimensionale elektrische Leitung eines Nanodrahtes möglich wird, ebenfalls dargestellt. Erst hierdurch kann eine räumliche Trennung der Oxidation von der Reduktionsreaktion an einem solchen Nanodraht erzielt werden. 1D-Nanomaterialien weisen aufgrund der Dimensionen ihrer nanoskaligen Kristallite bereits Eigenschaften auf, die sich vom Bulkmaterial unterscheiden (z. B. Bandlücken in Halbleitern) [10]. Diese Eigenschaften lassen sich zumeist mit den klassischen Modellen zur Beschreibung elektronischer Zustände nicht mehr erklären. Hier sind atomistische Modelle notwendig [5]. Es findet dann ein Übergang vom Bulkverhalten zu den mikroskopischen und atomaren Eigenschaften von Materialien statt. Die Komplexität der verschiedenen Parameter die zur Beherrschung der Nanotechnologie bei der Herstellung von speziellen Nanostrukturen wird von Rubahn mit folgendem Vergleich treffend beschrieben: Die Anzahl der Nanoobjekte ( $10^{25}$ ), die in einem mit nanoskaligen Objekten (z. B. Fullerene Durchmesser  $0,7\text{ nm}$ ) gefüllten Fußball (Durchmesser  $22\text{ cm}$ ) enthalten sind, entsprechen der gesamten Erde (Durchmesser  $12700\text{ km}$ ) gefüllt mit makroskopischen Objekten (Tischtennisbälle Durchmesser  $5\text{ cm}$ ) (nach [5]). In diesem Zitat wird die Schwierigkeit, die zur Beherrschung der selektiven Herstellung von Nanomaterialien notwendig ist, deutlich. Dies wird



**Abbildung I.1.1.:** Schematische Darstellung eines 1D-Nanodrahts. Im vorderen Teil der Abbildung ist die elektrische Sperrschicht dargestellt, aus der sich der Leitungskanal und die eindimensionale elektrische Leitung an dem Draht ergibt, dargestellt. Dies hat Einfluss auf die Photokatalyse, die im hinteren Teil der Abbildung dargestellt ist. Auch die selektive Adsorption an dem Draht, durch die sich selektive Sensoren herstellen lassen, ist in der Abbildung dargestellt (nach [6]).

durch die schnelle Entwicklung der Materialsynthesen und die zeitlich immer verzögerte Entwicklung neuer Analysemethoden, die in der Lage sind die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zu analysieren deutlich [5]. Zusätzlich zu dieser Situation ist es nicht möglich durch die Verringerung der Größenskalen auf kleine Dimensionen stabile Phasen aus den Phasendiagrammen für Bulkmaterialien abzuleiten [5, 10]. Vor Allem wegen der Schwierigkeit einzelne Phasen in Nanomaterialien gezielt zu stabilisieren werden Nanomaterialien häufig als Hybrid- bzw. Kompositmaterialien eingesetzt. Die Unterscheidung dieser beiden Begriffe soll im Folgenden kurz erläutert werden.

In der vorliegenden Arbeit bietet die Trennung der Begriffe nach ihrer ursprünglichen Bedeutung die Grundlage der Definition. Als Hybridmaterial wird dabei gemischtes Material, dass sich aus verschiedenen nicht sichtbar trennbaren heterogenen Einheiten aufbaut, bezeichnet (z. B. Vanadiumoxid auf Titandioxidnanoröhren nach der Kalzination<sup>2</sup>). Im Gegensatz zu Hybrid ist der Begriff des Komposits einheitlich definiert und besagt, dass es sich um eindeutig unterscheidbare Materialien aus verschiedenen Komponenten handelt (z. B. mit Titandioxid

<sup>2</sup> Die unterschiedlichen Materialien sind nach der Kalzination durch Interdiffusion der Oxide nicht mehr unterscheidbar.

beschichtete Kohlenstoffnanoröhren) [11, 12]. In der Technik wird als Komposit meist eine matrixbasierte Kombination der Materialien bezeichnet. Im Deutschen existiert hierfür der Begriff des Verbundwerkstoffs als typischer Vertreter von Kompositen [13]. Zusätzlich zu den beiden getrennten Termini Hybrid und Komposit wird häufig auch von „hybrid composites“ gesprochen. Hierbei handelt es sich um einen Begriff, der die Vermischung von matrixbasierten Kompositen miteinander beschreibt, wodurch ein Hybridmaterial erhalten wird (z. B. Glasfaser-Carbonfaser-Komposite) [13]. Ein anderer weit verbreiteter Begriff, der einer Erläuterung bedarf, ist der Begriff des Nanokomposits. Dieser Begriff beschreibt ein Kompositmaterial, das aus zwei oder mehr Phasen besteht, von denen eine Phase nanoskalige Dimensionen aufweist [10, 14]. Nach dieser Definition sind die Kompositmaterialien, die in der vorliegenden Arbeit hergestellt werden, stets Nanokomposite. Die Begriffe Komposit und Nanokomposit werden aus diesem Grund in dieser Arbeit synonym verwendet.

Die Herstellung von Nanomaterialien lässt sich in zwei prinzipielle Methoden unterscheiden. Die erste Methode ist nach dem englischen Begriff Top-Down benannt und beruht u. a. auf lithographischen und Opferschichttechniken [5, 9, 10, 15, 16]. Diese Vorgehensweise ist in der nachfolgenden Abbildung I.1.2 auf der linken Seite dargestellt. Dabei werden bspw. aus Schichten durch Lithographie Bereiche definiert in denen die auf dem Substrat fixierte Struktur bestehen bleibt, die übrigen Bereiche der Schicht werden nachfolgend selektiv entfernt. Im Gegensatz zu



**Abbildung I.1.2.:** Schematische Darstellung der möglichen Verfahren zur Synthese von Nanomaterialien (nach [5]). Auf der linken Seite ist das Prinzip der Top-Down-Herstellung von Nanomaterialien dargestellt. Hier werden ausgehend von einer unstrukturierten Schicht (Bulk) durch Strukturierungsverfahren, wie z. B. Lithographie, Nanostrukturen erzeugt. Die auf der rechten Seite der Grafik dargestellte Methode, das sogenannte Bottom-Up-Verfahren, nutzt im Gegensatz hierzu Methoden wie Selbstorganisation oder strukturdirigierende Matrizen (wie z. B. Template) zur Erzeugung von Nanostrukturen.

diesem Ansatz werden im zweiten Verfahren, dem Bottom-Up-Verfahren, von Molekülen oder nanoskaligen Bausteinen ausgehend, Nanostrukturen aufgebaut (vgl. Abbildung I.1.2 rechte Seite). Diese Nanostrukturen werden darin entweder durch Selbstorganisation oder strukturgebende Matrizen (Template) aus kleinen Einheiten zielgerichtet aufgebaut. Die Unterscheidung der möglichen Template dient der Verdeutlichung der Möglichkeiten, die sich bei der Ver-

---

wendung von Templaten ergeben. So werden Template, wie poröses Aluminiumoxid (PAOX<sup>3</sup>) und mittels Ionenbeschuss hergestellte<sup>4</sup> Polycarbonatmembranen als harte Template bezeichnet [15]. Im Gegensatz zu diesen werden die zur Synthese von Silicaten und Aluminaten, wie MCM-41 und Zeolithen, verwendeten zumeist flüssigen oder flüssigkeitsbasierten Tenside als weiche Template bezeichnet [15, 17, 18]. Maßgeblich für die Strukturausbildung bei weichen Templaten ist die Entwicklung einer sich durch Selbstorganisation ausbildenden Überstruktur, die das eigentliche Templat repräsentiert [19]. Harte Template werden meist durch chemische Ätzprozesse hergestellt. Aus den unterschiedlichen Eigenschaften der Template haben sich auch stark unterschiedliche Methoden der Abformung entwickelt. Eine Übersicht über die Einordnung der verschiedenen Möglichkeiten um 1D-Nanostrukturen herzustellen ist in Abbildung I.1.3 gezeigt [4]. Die in dieser Arbeit verwendeten Verfahren sind in rot dargestellt. Die hauptsächlich in der vorliegenden Arbeit verwendeten Methoden sind die templatgestützten MOCVD- und CVD-Verfahren. Dabei ist das MOCVD<sup>5</sup>-Verfahren eine spezielle Form des CVD-Verfahrens [4]. Diese metallorganischen Vorläuferverbindungen lassen eine Abscheidung sowohl aus der Gasphase als auch aus der Flüssigphase zu [4, 20–28].

Die Herstellung von geordneten Nanoröhren wird in der Literatur mit Hilfe verschiedener Methoden durchgeführt. Dabei ist eine weit verbreitete Art der Synthese von Nanoröhren die Verwendung von Templaten. Zu nennen ist hier z. B. die Herstellung von CNTs mit Hilfe von elektrolytisch anodisiertem Aluminiumoxid-Templaten (PAOX) durch die CVD-Methode [4, 29–35]. Diese Methode erlaubt es, hochgeordnete CNTs über einen einfachen Abscheidungsprozess aus der Gasphase herzustellen. Zur Herstellung von Metalloxidnanoröhren mittels des CVD-Verfahrens kann ebenfalls poröses Aluminiumoxid als Templat verwendet werden. In der Literatur wird hierzu ein zweistufiger Prozess genutzt [36–38]. In der vorliegenden Arbeit werden im Gegensatz dazu Metalloxidnanoröhren direkt, d. h. in einem einstufigen Prozess, in PAOX-Templaten mit der CVD-Methode hergestellt. Bei der chemischen Gasphasenabscheidung können Schichtdicken der 1D-Nanostrukturen von einigen Mikrometern erzielt werden.

Die literaturbekannten Arbeiten zur templatgestützten Synthese von Metalloxiden verwenden zur Abscheidung von Metalloxiden in PAOX-Templaten die ALD<sup>6</sup>-Technik [39–42]. Diese Technik ermöglicht die Erzeugung von gleichmäßigen kristallinen monolagigen (Atomlagen) in Form von Filmen. Zur Erzeugung dickerer Schichten müssen mit der ALD-Technik viele hundert Zyklen durchgeführt werden. Dies ist ein zeitaufwändiger Vorgang, da vor jedem neuen Abscheidungszyklus sichergestellt werden muss, dass kein reaktiver Vorläufer mehr in der Reaktionskammer

---

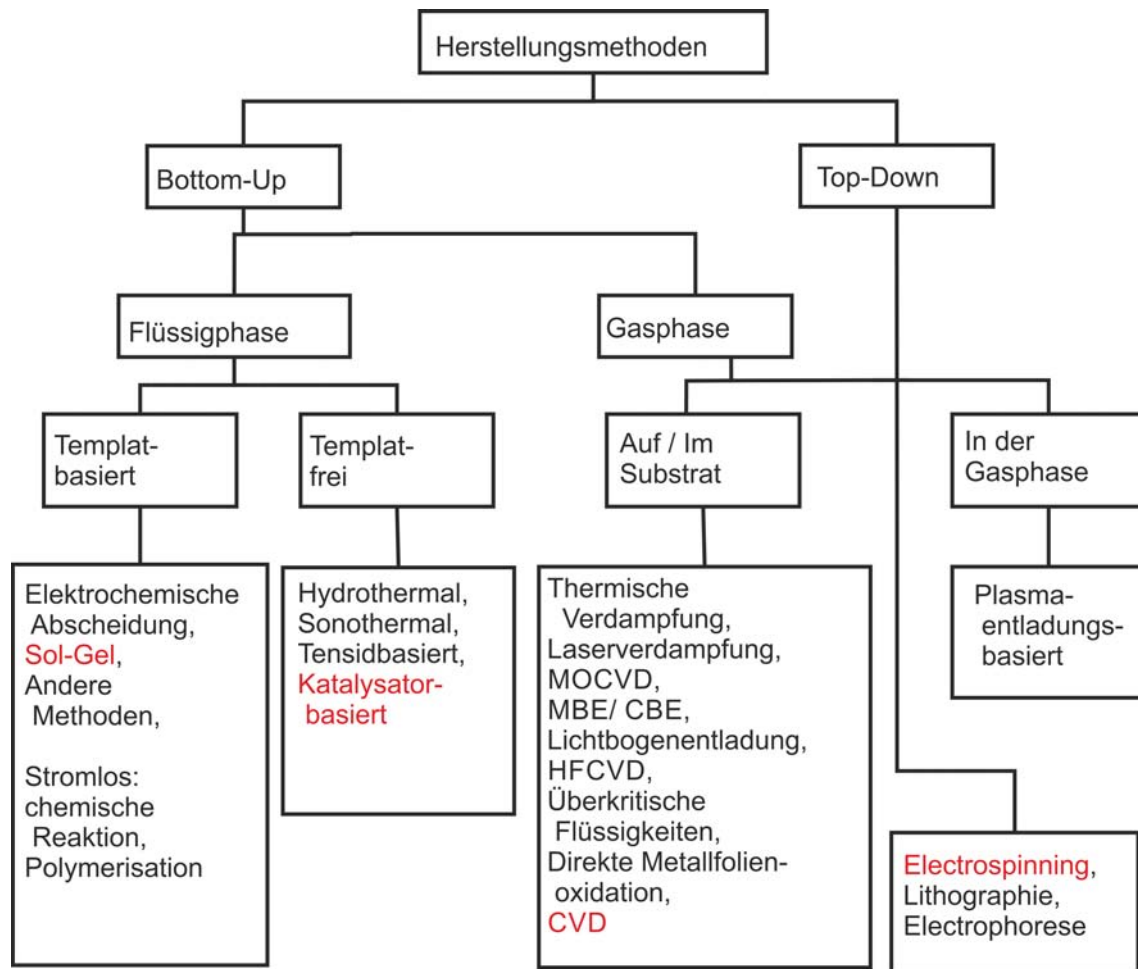
<sup>3</sup> Engl. porous aluminium oxide; dt. poröses Aluminiumoxid

<sup>4</sup> Diese Template werden durch den Beschuss mit schweren Ionen oder anderen hochenergetischen Teilchen hergestellt. Hierdurch wird ein Strahenschaden im Material erzeugt. Der gewünschte Porendurchmesser dieser Template kann dann durch das Ätzen vom geschädigten Bereich aus selektiv eingestellt werden. Es sind Porendurchmesser von 20 Nanometern bis zu einigen Mikrometern möglich.

<sup>5</sup> Engl. metal organic chemical vapour deposition; dt. CVD-Verfahren mit metallorganischen Vorläuferverbindungen

<sup>6</sup> Engl. atomic layer deposition; dt. Atomlagenabscheidung





**Abbildung I.1.3.:** Schematische Darstellung zur Einordnung der verschiedenen Herstellungsmethoden von Nanomaterialien. Dabei bezieht sich die Bottom-Up und die Top-Down Methode auf die Synthesestrategie zur Herstellung von geordneten Nanomaterialien. Die rot dargestellten Methoden finden in der vorliegenden Arbeit Verwendung (nach [4]).

vorliegt. Dies wird zumeist durch vollständiges Evakuieren der Reaktionskammer nach jedem Abscheidezyklus erreicht.

Ein weiteres in der vorliegenden Arbeit verwendetes Verfahren ist die Sol-Gel-Beschichtung von Polycarbonatmembranen. Die Herstellung von Metalloxidnanoröhren durch Sol-Gel-Synthese in Polycarbonattemplat ist in der Literatur für Europium- und Zinkoxid-Nanoröhren untersucht worden [4, 43–46]. In der vorliegenden Arbeit werden mit Hilfe einer ähnlichen Technik Titandioxid-Vanadiumoxid-Kompositmaterialien in Polycarbonattemplat hergestellt.

Ein zentrales synthetisches Ziel dieser Arbeit ist es mit Hilfe der Templatsynthese geordnete eindimensionale funktionale Strukturen herzustellen. Dabei werden sowohl geordnete 1D-Nanokompositmaterialien, als auch phasenreine 1D-Nanomaterialien synthetisiert. Als Basis für Komposite werden Kohlenstoffnanoröhren und Metalloxidnanoröhren eingesetzt. Ein weiteres Ziel der Arbeit ist die Überprüfung, ob sich auch amorphe und nanokristalline Materialien für die Verwendung in den betrachteten Anwendungen eignen. Die in dieser Arbeit synthetisierten

---

Materialien sind alle potenziell zur Verwendung im Bereich der Energietechnologie (Energiespeicherung und -gewinnung) geeignet. Je nach verwendetem Herstellungsverfahren können die Eigenschaften der Materialien variiert werden. Wichtig ist dabei die Herstellung oxidischer Materialien zur Verwendung in der Photokatalyse, wobei die substöchiometrischen Phasen der Oxide von besonderem Interesse sind. Dies wird daran deutlich, dass die aktiven Materialien häufig erst durch einen zusätzlichen Reduktionsschritt erhalten werden [47]. Betrachtet werden in der vorliegenden Arbeit die templatbasierte chemische Gasphasenabscheidung, die Synthese von Kohlenstoffnanoröhren (CNTs), Titandioxidnanoröhren (TiONTs), Vanadiumoxidnanoröhren (VONTs), Hafniumdioxidnanoröhren (HfONTs) und Zirkoniumdioxidnanoröhren (ZrONTs), sowie Komposite und Hybride aus diesen Materialien. Die Metalloxidnanoröhren (und deren Komposite) sind in der (Photo-)Katalyse von Interesse. Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit werden die Synthesen der geordneten 1D-Nanomaterialien beschrieben. Hier wird als Beispielanwendung der photoinduzierte Abbau von Methyleneblau durch Titan-Vanadiumoxid Hybridnanoröhren untersucht. In einem zweiten Teil der Arbeit werden Batterieelektroden für die Verwendung in Lithium-Ionen-Zellen aus geordneten 1D-Strukturen synthetisiert und auf ihre elektrochemischen Eigenschaften hin untersucht.

---

## 2 Theoretische Grundlagen

---

### 2.1 Grundlagen zu den verwendeten Templatmethoden für die Herstellung geordneter Strukturen

---

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten strukturgebenden Verfahren werden als Templatverfahren bezeichnet. Dabei wird je nach der Position des Templats im Bezug auf das Produktmaterial, zwischen Endo- und Exotemplatverfahren<sup>7</sup> unterschieden. Das Templat wird als strukturgebende Einheit im Verlauf des Prozesses abgeformt.

Zur gezielten Synthese von 1D-Nanomaterialien kann die Templatmethode als elegante Möglichkeit verwendet werden, da die Zugänglichkeit für komplexierende Moleküle und nanoporöse Festkörper gut ist. Schematische Darstellungen für die verschiedenen Templatierungsmethoden sind in Abbildung I.2.1 dargestellt [48]. Anhand der Abbildung I.2.1 wird deutlich, dass ein Templat, welches vom Edukt bzw. der Vorläuferverbindung umschlossen wird, als Endotemplat bezeichnet wird. Als Beispiel für die Verwendung von 1D-Endotemplaten in dieser Arbeit kann die Verwendung von Polymerfasern zur Herstellung von Batterieelektroden im zweiten Teil der Arbeit heran gezogen werden. Als weitere etablierte Beispiele sind die Synthese von verschiedenen Silikaten z. B. den eindimensionalen oxidischen Zeolithmaterialien der MCM-Familie (z. B. MCM-41) zu nennen [17, 49–52]. Dagegen wird als Exotemplat, wie aus der Abbildung I.2.1 zu entnehmen, ein Templat bezeichnet, wenn es als Matrix dient in der eine (Vorläufer-) Verbindung abgeschieden wird. Ein Beispiel aus dieser Arbeit stellt poröses Aluminiumoxid dar. Im Folgenden werden die generellen Templatierungsstrategien, Exo- und Endotemplatierung, an Hand von Beispielen näher beschrieben. Anschließend werden die in dieser Arbeit verwendeten Abscheidungsverfahren erläutert. Diese sind die auf einem Gasphasenprozess basierende CVD-Synthese mit deren Hilfe Kohlenstoffnanoröhren und Metalloxidnanoröhren in Aluminiumoxidtemplaten hergestellt werden können und das Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung von Metalloxidkompositen in Polycarbonatemplaten.

---

<sup>7</sup> Endo griech. für dt. Innen; exo griech. für dt. Außen

## Endotemplat-Verfahren



## Exotemplat-Verfahren



**Abbildung I.2.1.:** Schematische Darstellung der Abgrenzung der Endo- und Exotemplatmethoden nach Schüth [48]. Im oberen Bild ist die Endotemplatmethode dargestellt. Bei dieser Methode wird das formgebende Material (Endotemplat) von der das Produkt bildenden Substanz umschlossen und bildet somit eine Matrix für den Aufbau des Produkts. Die untere Abbildung zeigt schematisch den Verlauf des Exotemplatverfahrens. Hierbei werden poröse Materialien als Template verwendet und darin die Produktmaterialien abgeschieden. Wobei das aussenliegende Templat nach der Abscheidung entfernt wird um das Negativabbild des Templats freizulegen.

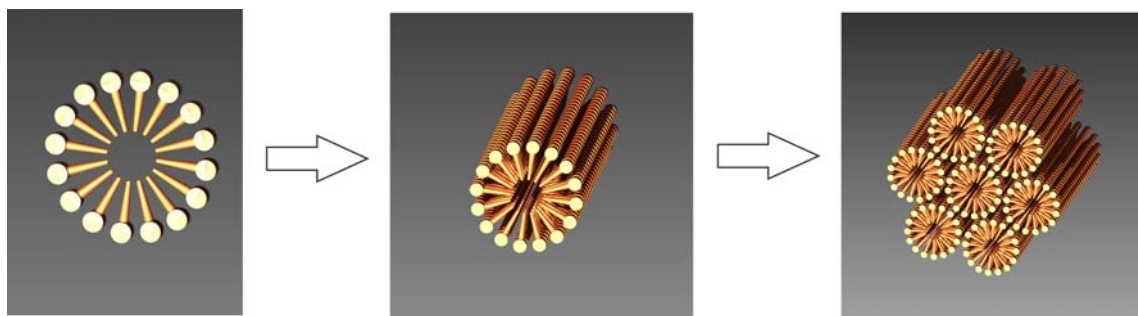
### 2.1.1 Die Endotemplatmethode

Endotemplate sind im Gegensatz zu den bereits erwähnten Exotemplaten meist komplexierende Verbindungen, die durch ihre Molekülgeometrie eine gewisse Größe für die Produkte erzeugen. Mit diesem Verfahren werden meist Poren in Festkörpern erzeugt. Vielfach werden als Endotemplate molekulare und supramolekulare Verbindungen eingesetzt. Die wichtigste Verbindungsklasse in diesem Zusammenhang sind Tenside. Sie liefern eine variable Möglichkeit zur Erstellung von porösen Materialien. Das Templat wird nach bzw. bei der Herstellung bzw. Kristallisation des Festkörpers entfernt. Ein Beispiel für die Nutzung von Endotemplaten ist die Synthese von Metalloxidnanofasern aus elektrogesponnenen Polymeren [17, 53, 54]. Auch Zeolithe und MCM-Silikate werden mit Hilfe von Endotemplaten durch Selbstorganisation<sup>8</sup> synthetisiert [17]. Die Art der Selbstorganisation beruht auf elektrostatischen und Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Templatmolekülen (meist Tenside) und dem Lösungsmittel. Diese haben den Vorteil, dass sich ein von der Konzentration und dem Lösungsmittel abhängiges System aus Micellen ausbildet. Diese Micellen lassen sich je nach

<sup>8</sup> Abgeleitet von engl. „self-assembly“

Medium als Endo- oder Exotemplat verwenden. Dabei ist die Konzentration und das Medium (Lösungsmittel) entscheidend, ob sich kugelförmige oder stabförmige Strukturen erzeugen lassen (I.2.2) [17, 48]. Um ein derartiges System als Exotemplat zu verwenden, sollten sich dichte kugelförmige Micellen ausbilden. Eine andere Möglichkeit besteht in der Verwendung von Kronethern als Strukturgeber, die dann analog zu den Festkörperstrukturen eine dichteste Packung ausbilden [48, 51].

Die Herstellung von sog. metallorganischen Netzwerken (MOF)<sup>9</sup> beruht auf der Komplexierung von Metallatomen durch geeignete vernetzbare organische Verbindungen. Hier dient das Metallatom bzw. -ion als Templat für die Komplexierung und Ausbildung der Netzwerkstruktur [55, 56]. Die Nutzung von einzelnen Atomen als Template stellt somit das untere Größenlimit einzelner strukturgebender Template [55]. Als Endotemplate werden im zweiten Teil dieser Arbeit Polymerfasern eingesetzt, die mittels Elektrosponnen gewonnen wurden. Ziel hierbei ist es, im Gegensatz zu den Templatverfahren bei denen das Templat dazu dient poröse Funktionsmaterialien zu erzeugen, das Templat mit in die Struktur zu integrieren [57].



**Abbildung I.2.2.:** Schematische Darstellung des MCM-41 nach [48]. Dabei wird aus einer einzelnen Micelle (links) ein Stab (Mitte) gebildet, der sich dann hexagonal (rechts) anordnet. Diese Struktur wird mit Hilfe von Tensiden aus Triethoxysilan gebildet. Nach der Kalzinierung verbleibt das gewünschte MCM-41.

---

### 2.1.2 Exotemplatmethode

---

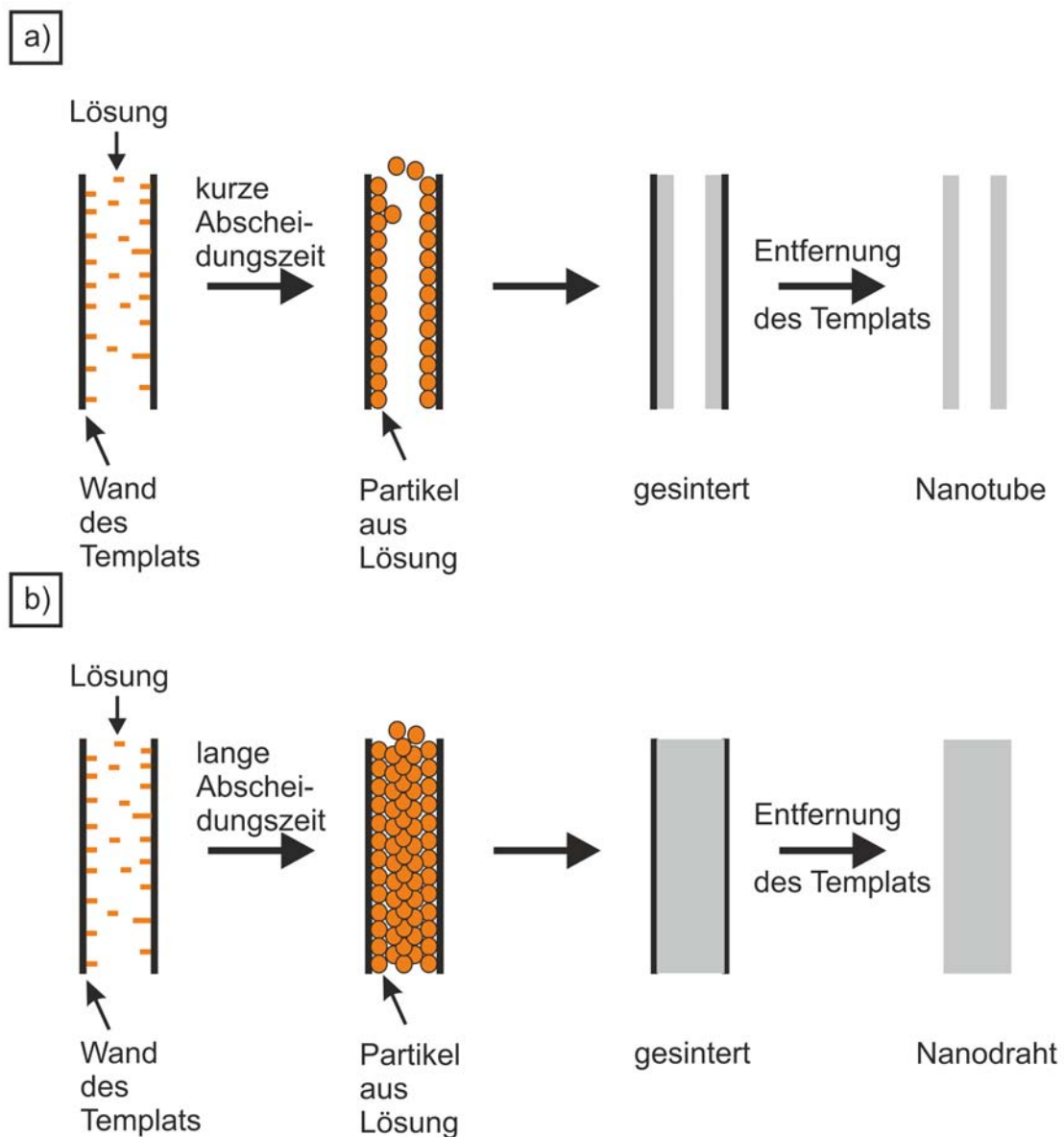
Als Exotemplate werden Template bezeichnet, die durch ihre innere Struktur die Schablone für die Abscheidung anderer Materialien darstellen. Hierfür eignen sich je nach gewünschter Größe der Struktur komplexierende Moleküle (für den Subnanometer bis einige hundert Nanometer), wie auch formgebende Festkörper. Als Festkörper können MCM-41 Strukturen genauso wie Polymere und poröse Oxide, z. B. anodisch oxidiertes Aluminiumoxid (PAOX) verwendet werden. Die Herstellung von CNTs mit Hilfe der anodisch hergestellten Alumimiumoxide wurde von C. A. Martin et al. 1995 erstmals beschrieben [34, 58].

Exotemplate finden in der Natur vielfach Verwendung um definierte Strukturen aufzubauen. Der von Antonietti et al. geprägte Begriff des „Nanocastings“ beschreibt eine andere Form des Syn-

---

<sup>9</sup> Von engl. metal organic frameworks

theseprinzips mittels eines Exotemplats [59]. Dieses Prinzip haben Ajayan et al. für die Herstellung von Vanadiumoxidnanoröhren aus CNTs verwendet [37]. Dabei wird eine Struktur mittels Flüssigphaseninfiltration (vgl. Abbildung I.2.3) vollständig mit einem Vorläufer befüllt und bei der Entfernung des Templats (Membran) bleibt das Produkt als Replik der inneren Oberfläche zurück [37, 60]. Dieses Nanocastingverfahren lässt sich auch zur Herstellung von Metalloxidnanoröhren verwenden. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung von Synthesen für dreidimensional geordnete nanostrukturierte Materialien. Daher werden als Template anodierte Aluminiumoxidmembranen und Ionenbeschuss hergestellte Polycarbonatmembranen eingesetzt.



**Abbildung I.2.3.:** Schematische Darstellungen der schrittweisen Infiltration von Exotemplaten zur Herstellung von a) Nanoröhren und b) Nanodrähten (nach [4]).

---

## 2.2 Abscheidungsmethoden zur Herstellung der Nanomaterialien

---

Die Herstellung der Nanomaterialien mit Hilfe von Exotemplaten kann aus verschiedenen Vorläuferverbindungen durchgeführt werden [33, 35]. Im Rahmen dieser Arbeit sollen CNTs in PAOX-Templaten verschiedener Porengrößen realisiert werden und eine Kontrolle über die Dicke der Deckschichten auf den CNTs erzielt werden. Zunächst wird die Methode der chemischen Gasphasenabscheidung und der apparative Aufbau, der zur Synthese verwendet wird, vorgestellt. Anschließend wird in den Unterkapiteln detailliert auf die Chemie der Synthese der CNTs und Metalloxidnanoröhren (MONT<sup>10</sup>) mittels CVD-Methode eingegangen.

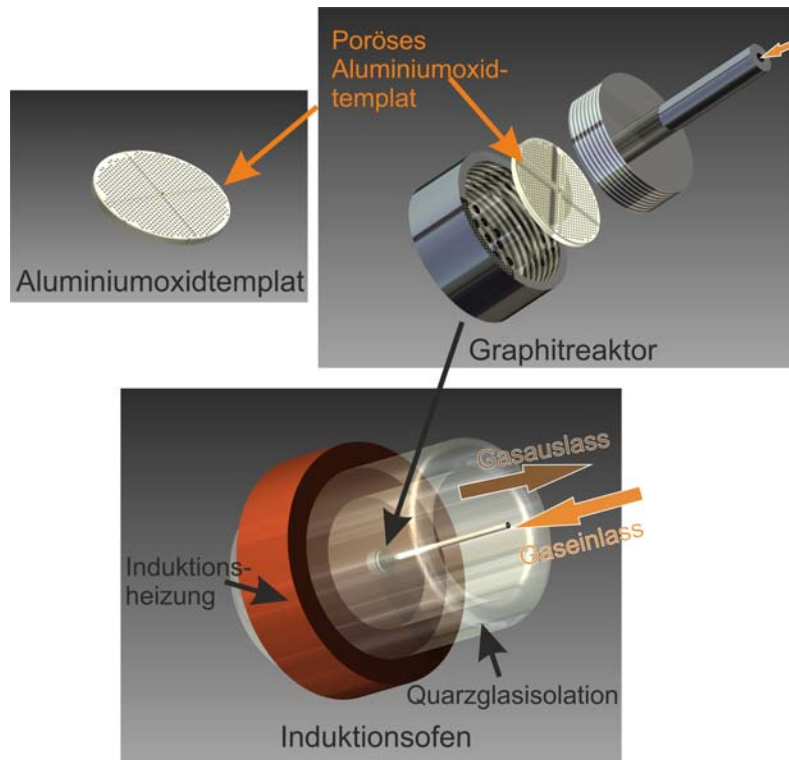
Das Prinzip der chemischen Gasphasenabscheidung beruht auf der (häufig rein thermischen) Zersetzung einer gasförmigen Vorläuferverbindung<sup>11</sup>. Als Vorläuferverbindungen eignen sich thermisch labile, gasförmige und unzersetzt verdampfbare Substanzen. Diese werden mit Hilfe eines Trägergases (meist Ar, N<sub>2</sub>) in die heiße Zone des Reaktors transportiert und dort durch die hohen Temperaturen thermisch zersetzt. Als Zersetzungsprodukte fallen neben den erwünschten Produkten idealerweise hauptsächlich gasförmige Stoffe an (zumindest bei den im Reaktor herrschenden Temperaturen). Damit sich eventuell anfallende Nebenprodukte nicht direkt als Verunreinigung auf den als Substrat verwendeten Oberflächen niederschlagen, werden weitere Reaktivgase zugesetzt. Diese sind zur Einstellung der Reaktionsgleichgewichte notwendig. Die Herstellung der CNTs und MONTs erfolgt mit Hilfe eines Durchflussreaktors, der in Abbildung I.2.4 dargestellt ist. Die Abbildung I.2.4 ist entlang der Gasdurchflussrichtung durch den beheizten Teil des CVD-Reaktors dargestellt. Die Graphithalterung befindet sich in einem Quarzglasrohr (vgl. Abbildung I.2.4), welches durch einen Flanschbauteil mit einer Vakuumpumpe und den Massendurchflussreglern zum Gaseinlass verbunden ist. Dies wird in der Schemazeichnung des Aufbaus (Abbildung I.2.5) der CVD-Anlage verdeutlicht. Zur CNT-Herstellung wird der Flansch mit dem Verdampfer durch einen Flansch ohne seitlichen Zugang ersetzt. Dadurch wird eine Kontamination der Materialien untereinander ausgeschlossen. In Abbildung I.2.5 ist der schematische Aufbau der gesamten CVD-Anlage zur Herstellung von CNTs und Metalloxidnanoröhren dargestellt. Hierin ist die Lage der beiden Druckaufnehmer, die den Druck im Einlass und pumpenseitigen Teil der Anlage messen, zu sehen. Anhand dieser kann die Abscheidung und die Verdampfung von Precursorgas nachvollzogen werden. Weiterhin wird mittels der Massendurchflussregler eine definierte Gasmenge in den Vorlaufbereich des Reaktors eingeschleust.

---

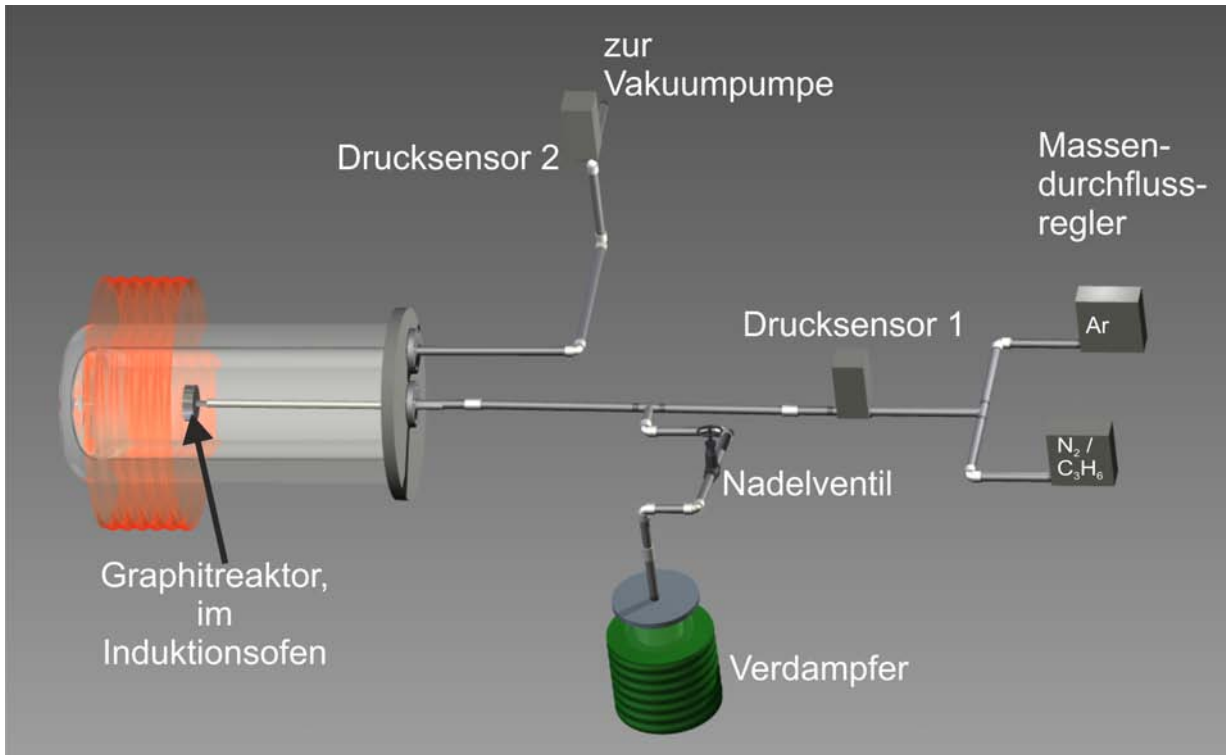
<sup>10</sup> Engl. **metal oxide nanotubes** dt. Metalloxidnanoröhren

<sup>11</sup> Engl. **precursor**





**Abbildung I.2.4.:** Schemazeichnungen des Reaktors für die CVD-Abscheidung von CNTs und MONTs. Das Aluminiumoxidtemplat wird in den Graphitreaktor gelegt und dieser danach in den Induktionsofen eingebaut. Die orangefarbenen Pfeile geben die Gasflussrichtung an.



**Abbildung I.2.5.:** Schema des Aufbaus der CVD-Verdampfungsanlage zur Herstellung von CNTs und Metalloxidnanoröhren. Bei der CNT-Herstellung bleibt der Verdampfer, der die metallorganischen Vorläufer verdampft, ausgeschaltet. Analog wird bei der Herstellung von Metalloxidnanoröhren statt Propen Argon zugespeist.



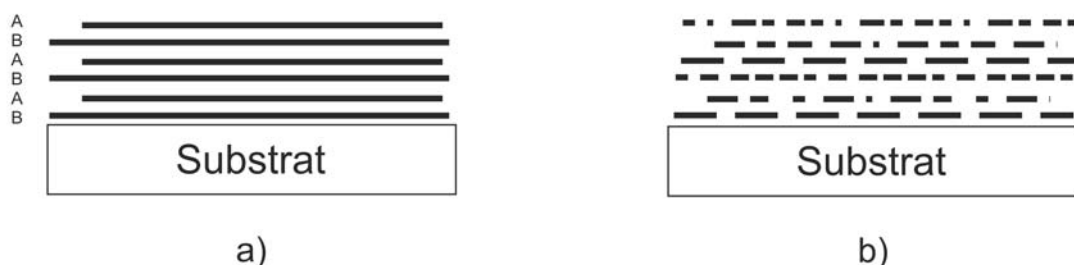
---

## 2.2.1 Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren mit Hilfe der exotemplatgestützten chemischen Gasphasenabscheidung

---

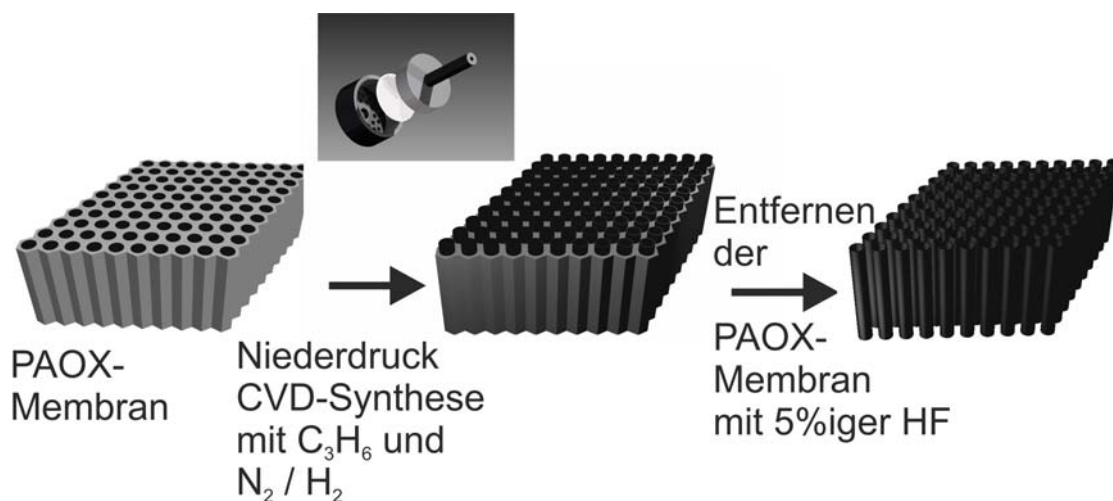
Für die Herstellung von Kohlenstoffbeschichtungen ist die Abscheidung von Kohlenstoff aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen der aktuelle Stand der Technik [20]. Seit dem erstmaligen Nachweis der CNTs im Jahr 1991 von Iijima und der Entwicklung der katalytischen CVD-Synthese von CNTs 1992 wurden verschiedenste CVD-Synthesemethoden für CNTs entwickelt [61–69]. Bei den meisten dieser Methoden handelt es sich, im Gegensatz zu der in dieser Arbeit verwendeten Templatmethode, um Synthesemethoden zur metallkatalysierten Herstellung von CNTs. Das stete Ziel der Neuentwicklungen ist dabei die Synthese von CNTs mit möglichst gleichartiger Orientierungsrichtung der Graphenschichten zueinander. Dies resultiert in weitestgehend einheitlichen Eigenschaften von CNTs. Allerdings ist bisher kein derartiger Prozess zur Synthese von CNTs entwickelt worden. Aus diesem Grund wird zumeist eine nachfolgende Aufreinigung mit der Entfernung der metallischen oder halbleitenden bzw. mehrwändigen CNTs durchgeführt, um selektive Eigenschaften der CNTs zu erhalten [64, 65, 67]. Die bereits in den 1980er Jahren bekannte Abscheidung von Kohlenstoffschichten aus Propen wurde nach der Entdeckung der CNTs von Iijima zu einer Synthesevariante für CNTs entwickelt [30, 34, 57, 61, 70–72]. Mit der oben dargestellten Synthese von CNTs, die durch die Verwendung von anodisiertem Aluminiumoxid als Templat katalysatorfrei durchgeführt wird, wird zunächst ein Komposit aus CNTs und Aluminiumoxid erhalten [30, 31, 33–35, 57, 58, 71–75]. Als Kohlenstoffquelle wird dabei Propen verwendet [70, 76–81].

Die Abbildung I.2.6 zeigt die Anordnung der graphitischen Bereiche in Graphit und turbostratischem Graphit. Darin sind die graphitischen Bereiche als schwarze Striche dargestellt. In turbostratischem Graphit ist die Ordnung der Schichten zueinander nicht wie in Graphit (v. a. HOPG) durch eine ABAB-Schichtabfolge (vgl. Abbildung I.2.6a) gekennzeichnet. Mit dem dargestellten



**Abbildung I.2.6.:** a) Schematische Darstellung der Anordnung der parallelen graphitischen Bereiche in Graphit (HOPG, Schichtfolge ABAB...). Im Gegensatz dazu ist in b) die Anordnung der graphitischen Bereiche in turbostratischem Graphit schematisch dargestellt. Der Unterschied liegt in der unterschiedlichen Größe und Anordnung der graphitischen Domänen in turbostratischem Graphit, wodurch die Fernordnung der Bereiche zueinander gestört wird. Die einzelnen graphitischen Domänen sind schematisch als schwarze Striche unterschiedlicher Länge dargestellt (nach [81]).

Exotemplatverfahren zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren ist es nicht möglich CNTs mit einem hohen Anteil großer graphitischer Strukturen zu erhalten, da die maximal erreichbaren Reaktionstemperaturen von 800°C für eine vollständige Graphitisierung nicht ausreichen. Dies steht im Gegensatz zu den Hochtemperatursynthesen, wie beispielsweise der HiPCo-Methode<sup>12</sup>, die bei weitaus höheren Temperaturen (900 – 1300°C) und mit einem Katalysatormetall arbeitet. Der Durchmesser der CNTs ist vom Porendurchmesser des Templates abhängig. Die PAOX-Templates weisen eine zweidimensionale Ordnung ihrer vertikal angeordneten Poren auf [82–91]. Im Verlauf der CNT-Herstellung werden diese Poren mit Kohlenstoff befüllt. Zusätzlich bildet sich dabei auf der Oberfläche eine poröse Kohlenstoffschicht aus, die zur Stabilisierung des Gesamtsystems beiträgt [30]. Die bei der Reaktion entstehenden Zersetzungsprodukte des Propens sind von Lu et al. gaschromatographisch nachgewiesen worden [92]. Der zur Synthese verwendete Reaktor erzwingt einen Durchflusses durch die Membran um sicher zu stellen, dass die Poren des PAOX-Templats auch mit Propen gefüllt werden [20, 93, 94]. Dadurch wird eine homogene Abscheidung des Kohlenstoffs auf den Membranen sichergestellt. Nach der Synthese der CNTs in der Membran wird diese mit verdünnter Flusssäure entfernt. Das Syntheschema der CNT-Herstellung ist in nachfolgender Abbildung I.2.7. Die Charakterisierung der CNTs erfolgt mittels Raman, FTIR, REM und TEM [95–105].



**Abbildung I.2.7.:** Schematische Darstellung der Herstellung von CNTs mit Hilfe des Exotemplatverfahrens. Als Template werden PAOX-Membranen verwendet. Die Beschichtung der Membranen und Synthese der CNTs erfolgt im dargestellten Reaktor mit Propen als Kohlenstoffquelle und Formiergas (5%  $H_2$ -Anteil, 95%  $N_2$ ) bei 1 – 100 mbar und 750°C. Das erhaltene Komposit wird dann mit Hilfe von verdünnter Flusssäure vom Aluminiumoxid befreit und getrocknet.

<sup>12</sup> Prozess der kommerziellen Herstellung der sog. Baytubes™ der Bayer AG®

---

## 2.2.2 Herstellung von Metalloxidnanoröhren mit Hilfe der exotemplatgestützten chemischen Gasphasenabscheidung

---

Der Begriff der chemischen Gasphasenabscheidung wurde maßgeblich von Blocher geprägt [20, 106, 107]. Seit R. W. Bunsen im Jahre 1852 die Abscheidung von Eisenoxid aus gasförmigem Eisenchlorid im Rahmen seiner Studien chemischer Gastransportprozesse untersucht hat, wurden systematisch verschiedenste Vorläuferverbindungen und Prozesse zur Herstellung von Beschichtungen mit Hilfe des CVD-Verfahrens entwickelt [20, 107]. Die CVD-Abscheidung von Metalloxiden geht demnach bis auf R. W. Bunsen [107] zurück [24–26, 107, 108]. Als geeignete Vorläufer zur Erzeugung von Titan- und Vanadiumoxiden dienen deren Alkoholate [27, 28, 109–112]. Diese sind unzersetzt verdampfbar und lassen sich unter Feuchtigkeitsausschluss gut lagern. Weiterhin bilden sie bei ihrer thermischen Zersetzung neben den gewünschten Oxiden nur Aceton, Wasser, Wasserstoff und flüchtige Kohlenwasserstoffe als Nebenprodukte [113]. Eine Zersetzung des Acetons und der Kohlenwasserstoffe findet bei einer Temperatur von 450°C nicht statt. Die Synthese von Metalloxidnanoröhren erfolgt analog zur Herstellung der templatgesteuerten Synthese der CNTs in Aluminiumoxidtemplaten mit verschiedenen Porendurchmessern. Die Zersetzung der Isopropoxidvorläufer ist stark von der Reaktionstemperatur abhängig. Dies bedeutet, dass sich bei verschiedenen Temperaturen unterschiedliche Phasen der Oxide<sup>13</sup> selektiv herstellen lassen [113, 114]. Wenn unter absolutem Sauerstoffausschluss gearbeitet wird, lassen sich durch die reduzierende Atmosphäre, die durch die Zersetzung der Vorläuferverbindungen entsteht, nur substöchiometrische Oxide erzeugen. Die erhaltenen Strukturen sind polykristallin und bestehen aus nanoskaligen Kristalliten.

Ein typischer Effekt nanokristalliner Materialien ist die Stabilisierung von Phasen durch kinetische Hemmung ihres Wachstums. Dadurch treten diese Phasen im Vergleich zum Bulk bei anderen Druck- und Temperaturbedingungen auf [10]. Da die in der vorliegenden Arbeit betrachteten Materialien (Titanoxide und Vanadiumoxide) im Bulk unter reduzierenden Bedingungen oder Sauerstoffmangel zur Bildung nichtstöchiometrischer Verbindungen neigen, wird unter den vorliegenden Synthesebedingungen ebenfalls von einer Bildung substöchiometrischer Oxide ausgegangen. Eine Übersicht über die möglichen Strukturen der relevanten Metalloxide ist in nachfolgender Tabelle I.2.1 dargestellt. Wie in Tabelle I.2.1 zu sehen, sind einige der nichtstöchiometrischen Verbindungen zusätzlich zu den in ihnen enthaltenen Fehlstellen mit Metallclustern durchsetzt. Diese Metallcluster rufen die elektrischen Eigenschaften der Oxide, die elektrisch leitend sein können, hervor. Die elektrische Leitung kann bei ausreichender Konzentration an Metallclustern erreicht werden. Die Bandlücken dieser Materialien sind durch zusätzliche im diesen „dotierten“ Mischsystemen vorhandene freie Elektronen deutlich vermindert. Die nichtstöchiometrischen Dioxide des vierwertigen Titans und vierwertigen Vanadiums bilden

---

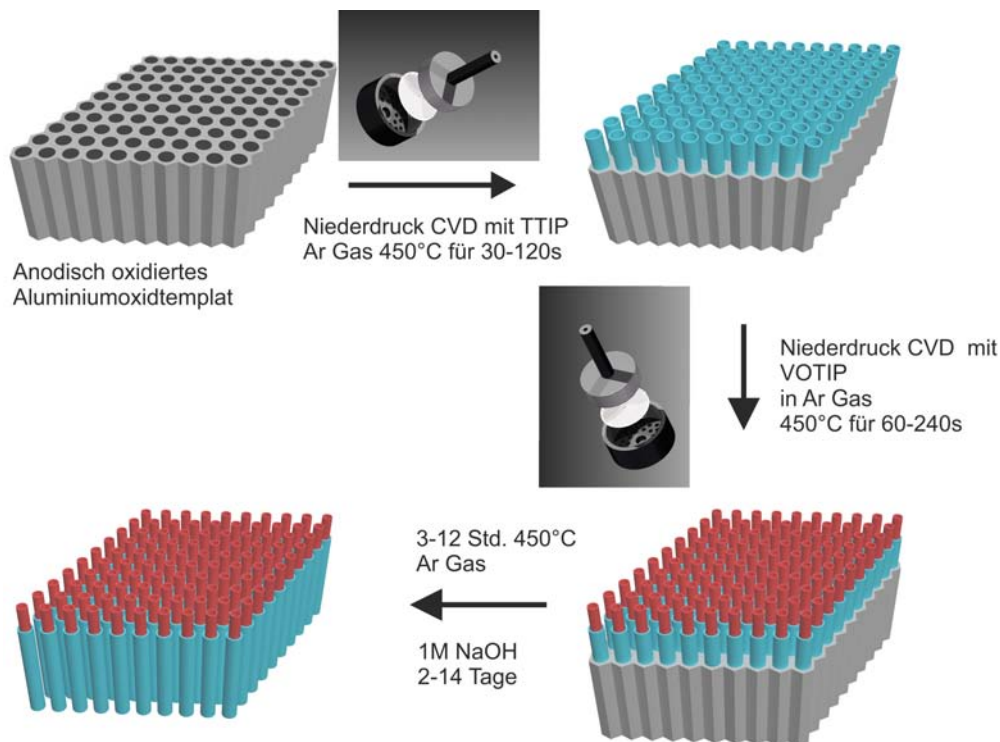
<sup>13</sup> Dies wurde in der Literatur für die Herstellung von Schichten des Vanadiumoxids durch CVD-Synthese aus Vanadiumoxoisopropoxid auf glatten Oberflächen nachgewiesen [113].

**Tabelle I.2.1.:** Übersicht über die Strukturen der Übergangsmetalloxide  $MO_x$  (nichtstöchiometrische Verbindungen sind kursiv gedruckt) (nach [115, S. 1621]).

	Ti	V	Zr	Hf
$MO_{<1}$	$Ti_nO$	$V_2O$	-	-
$MO$	$N^{(1)}$	$N^{(1)}$	N	N
$M_3O_4$	-	-	-	-
$M_2O_3$	K	K	-	-
$MO_2$	R	$R^{(1)}$	$F^{(1)}$	$F^{(1)}$
$MO_{>2}$	-	$V_2O_5$	-	-

K = Korund  $Al_2O_3$ , N = NaCl, F = Fluorit  $CaF_2$ , R = Rutil  $TiO_2$ .  
<sup>(1)</sup> Metallclusterhaltig

sauerstoffärmere Phasen  $MO_{2-x} = M_nO_{2n-1}$  ( $n > 3$ ) aus. Darin wird die Rutilstruktur durch eine vermehrte Anzahl von gemeinsamen kanten- oder flächenverknüpften  $MO_6$ -Oktaedern zu Scherstrukturen ausgeheilt [115, S. 1623]. Für die Metalloxide des Hafniums und Zirkoniums sind wie aus der Tabelle I.2.1 folgt keine nichtstöchiometrischen Verbindungen bekannt. Die Synthese der Metalloxidnanoröhren verläuft nach dem in Abbildung I.2.8 dargestellten Schema. Wie in



**Abbildung I.2.8.:** Schematische Darstellung der Herstellung von Core-Shell-Metalloxidnanoröhren mit Hilfe des CVD-Verfahrens. Falls die zweite Beschichtung nicht durchgeführt wird, können auf diese Art auch aus einem einphasigen Metalloxid bestehende Metalloxidnanoröhren ( $TiO_2$ ,  $VO_x$ ,  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ) hergestellt werden.

der schematischen Darstellung (Abbildung I.2.8) zu sehen, werden die Metalloxidvorläufer zu-

nächst (analog zum Propen der CNTs) durch die Verdampfung des flüssigen Alkoxidprecursors mit Hilfe eines Trägergasstroms aus Argon in die Poren des Aluminiumoxidtemplats befördert. Die Vorläuferverbindungen werden durch die im Reaktor herrschende Temperatur zersetzt. Wo bei sich das entstehende Oxid direkt an den Wänden des Templats als substöchiometrisches teilkristallines Oxid abscheidet. Nach dem Abkühlen des Reaktors werden die Template für drei bis acht Stunden in Argonatmosphäre erneut erhitzt. Hierdurch wird aus dem teilkristallinen ein nanokristallines Material. Eine Absättigung dieses Materials mit Sauerstoff kann durch Erhitzen an Luft oder in Sauerstoffatmosphäre erfolgen. Die Template werden anschließend durch einen nasschemischen Ätzprozess mit 1M NaOH entfernt. Es bleiben freie Nanoröhren zurück. Die Fixierung dieser Nanoröhren ist nur vor dem Ätzprozess möglich und zur Erhaltung der dreidimensionalen Anordnung der Strukturen essentiell. In der nachfolgenden Tabelle I.2.2 sind die Vor- und Nachteile der verschiedenen in dieser Arbeit verwendeten Methoden zur Herstellung von nanostrukturierten Metalloxiden einander gegenübergestellt.

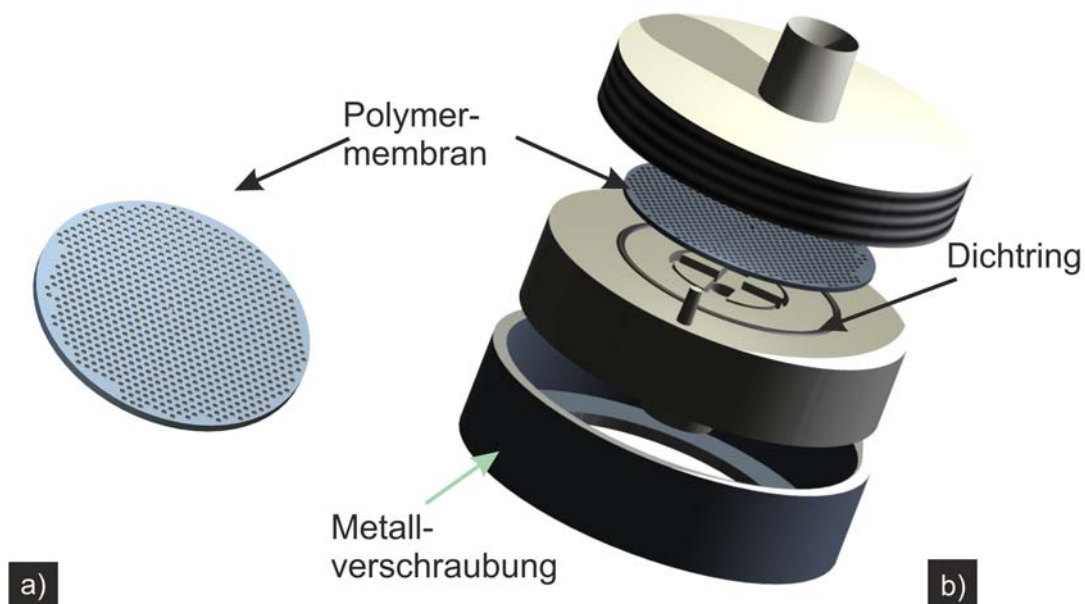
**Tabelle I.2.2.:** Beschreibung der Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Herstellungsmethoden der Synthese der Metalloxidnanoröhren

Ziel	Vorteil	Nachteil
Direkter Zugang zu kristallinem Material	Gasphasenabscheidung	PAOX Abtrennung bei höherer Temperatur schwierig
Synthetisch geringe Anforderungen	Flüssigphasensynthese	Vermischung verschiedener Materialien bei nicht ausreichender Vorkalzination möglich
Direkte Herstellung geordneter Metalloxidmaterialien	Gasphasenabscheidung und Flüssigphasensynthese	Nur geringe Mengen mit kommerziellen Templaten möglich
Aufskalierbarkeit	—	Bei beiden Methoden schwierig da von der Templatqualität und Größe abhängig
Freistehende Nanoröhren	Flüssigphasensynthese und Gasphasensynthese	Bei Flüssigphasensynthese geringe Stabilität der Strukturen da Deckschichten den Ätzprozess behindern

### 2.2.3 Herstellung von geordneten Nanomaterialien durch die Sol-Gel-Technik

Die Methode der Flüssigphasentemplatierung ist eine Methode zur Herstellung von geordneten Nanoröhren in Templatmembranen. Es werden Polymermembranen, die kommerziell erhältlich sind und als Ionenspurmembranen bezeichnet werden, als Exotemplate verwendet. Diese Membranen werden aus Polymerfolien durch Bestrahlung mit schweren Ionen (ionisierte Edelgase oder auch Schwermetallionen) hergestellt. Es bleiben nach dem Erweitern der Poren geradlinige Kanäle entlang der „Ionenspur“ [116, 117] zurück. Je nach Zeitdauer des Ätzprozesses variiert der Porendurchmesser der Membran zwischen  $30\text{ nm}$  und  $5\ \mu\text{m}$ . Die Anordnung der Poren ist dabei nicht definiert und kann mit dem Bestrahlungswinkel des Ionenflusses, der zum Bestrahlen der Membran verwendet wird, kontrolliert werden. Dabei muss die Dichte des Ionenflusses, der auf die Membran auftrifft, je nach Dichte der Poren und gewünschtem Porendurchmesser variiert werden. Diese Membranen werden mit einer alkoholischen Sol-Gel-Lösung durch mehrfache Infiltration befüllt.

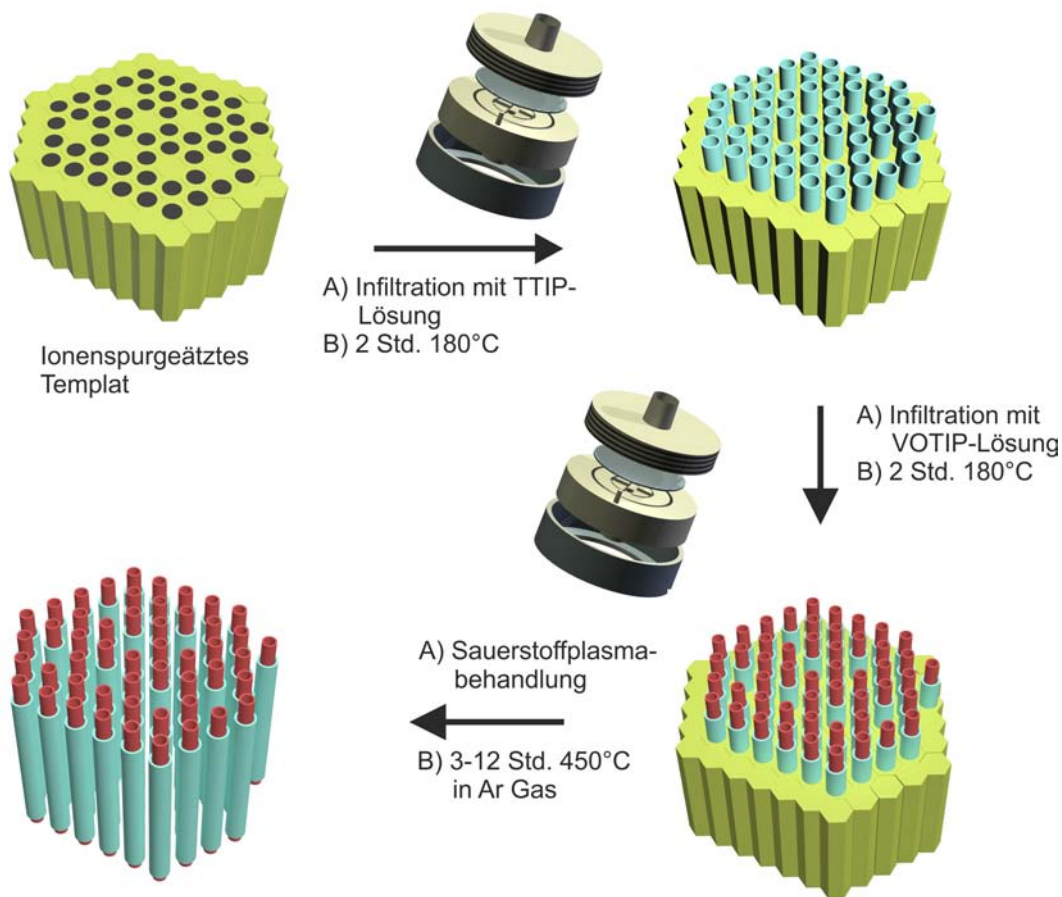
Zur Infiltration wird in dieser Arbeit eine Apparatur mit dem in Abbildung 1.2.9 schematisch dargestellten Aufbau verwendet. Die Infiltration der Membranen mit der Lösung der Vorläuferverbindung erfolgt durch den reduzierten Druck auf der unteren Seite der Apparatur. Nach der Infiltration wird die Membran im Trockenofen bei  $180^\circ\text{C}$  kalziniert. Hierbei zerfällt die Vorläuferverbindung zu einem sog. Grünkörper. Dieser weist bereits die Röhrenstrukturen der Membran auf, ist aber noch nicht kristallin. Höhere Temperaturen führen zur Verände-



**Abbildung 1.2.9.:** Schematische Darstellung der Membran (Polycarbonat, Cyclopore) zur Infiltration **a)**. **b)** zeigt schematisch die Infiltrationsapparatur aus PTFE mit Aluminiumverschraubung und Normschliffeingängen bzw. Normschliffausgängen (die Membran aus **a)** ist darin blau dargestellt).



rung der Polycarbonatmembran, da es sich um ein thermoplastisches Polymer handelt. Diese Veränderung würde den Verlust der Porenstrukturen durch Erweichung und anschließendem Schmelzen der Membran zur Folge haben. Der schematische Ablauf des Infiltrationsprozesses ist in Abbildung I.2.10 dargestellt. Um dennoch die freistehenden Strukturen zu erhalten, wird



**Abbildung I.2.10.:** Schematische Darstellung der Herstellung von Kern-Schale-Nanoröhren aus Titanoxid und Vanadiumoxid mittels Lösungsinfiltration. Metalloxidnanoröhren oder -stäbe lassen sich durch die Entfernung der Membran nach der ersten Infiltration nach diesem Schema ebenfalls erzeugen.

die Membran physikalisch (z. B. Trockenätzen im Sauerstoffionenplasma) oder nasschemisch (Entfernen der Membran durch Auflösen in Dichlormethan) vor der anschließenden Temperaturbehandlung zur Erzeugung der oxidischen Strukturen entfernt. Ein wichtiger Schritt zum Erhalt der freistehenden Röhrenstrukturen ist eine Fixierung der Membranen auf einem Substrat (Glas, Quarzglas, Silizium, etc.). Diese Fixierung stellt einen kritischen Schritt auf dem Weg zur Herstellung dreidimensional geordneter freistehender oxidischer Nanoröhren dar. Hierzu lassen sich bspw. verschiedene chemikalienresistente und zugleich hitzestabile Klebstoffe einsetzen. Eine anschließende Kalzinierung ist dann im Bereich der Stabilität des jeweiligen Klebstoffs möglich.

---

## 2.3 Photoinduzierter katalytischer Abbau von Farbstoffen am Beispiel des Methylenblaus

---

Die bisher beschriebenen oxidischen geordneten 1D-Nanoröhren können z. B. in der Katalyse eingesetzt werden. In diesem Kapitel werden die Grundlagen des photoinduzierten Abbaus von Methylenblau, der als Beispiel für den Einsatz der Hybridmaterialien aus Metalloxidnanoröhren untersucht wurde, beschrieben.

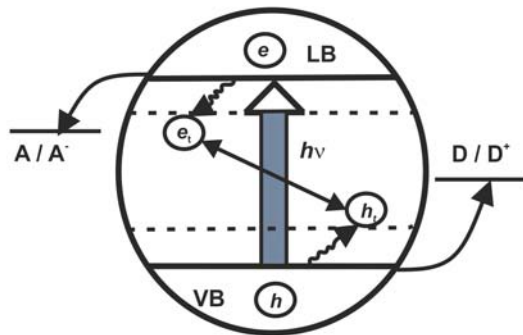
Durch die Absorption elektromagnetischer Strahlung in Halbleitern werden Elektronen in das Leitungsband des Halbleiters angeregt. Dieser stets reversible Prozess kann durch die Rekombination des im Valenzband entstandenen Lochs mit einem Elektron aus dem Leitungsband durch die Abstrahlung von Lichtquanten wieder „rückgängig“ gemacht werden. Diese Rekombination hängt von der Struktur des jeweiligen Energiebandes und den mittleren freien Weglängen der Elektronen im Leitungsband ab, da bei kleinen freien Weglängen die Wahrscheinlichkeit für den dauerhaften Elektronenabtransport durch eine Elektrode gering ist. Denn kleine freie Weglängen der Elektronen entsprechen einer schlechten elektrischen Leitfähigkeit, welche eine Ursache für hohe Rekombinationsverluste darstellt [118–121]. Weitere Ursachen für Rekombinationen der Elektronen mit den durch die Anregung entstandenen Löchern können energetische Zustände innerhalb der Bandlücke (z. B. durch Verunreinigungen) einer Substanz und die Schottky Fehlstellen des Kristalls sein [120, 122, 123]. Anhand der in Abbildung I.2.11 dargestellten Prozessabläufe der photokatalytischen Reaktionen kann eine Unterscheidung zwischen photokatalysierter (photoassisted) und photoinduzierter (photoinduced) katalytischer Reaktion erfolgen [125–127].

Die mechanistische Unterscheidung zwischen den Prozessen ist wichtig, da die Abbaugeschwindigkeit bei der photoinduzierten Katalyse nicht direkt proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit der Photoreaktion ist. Es handelt sich demnach beim Abbau des Methylenblaus an einer  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche um eine photoinduzierte katalytische Reaktion. Dies wird im Folgenden näher erläutert.

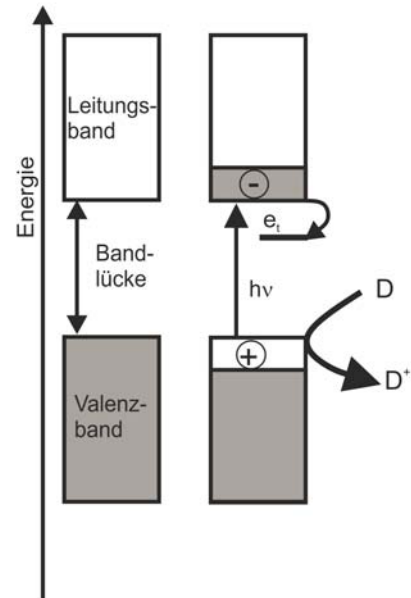
Maßgeblich für die Verwendbarkeit eines Halbleiters für photoelektronische Prozesse ist die Effizienz seiner Ladungstrennung, die von der Mobilität der Elektronen und der Beweglichkeit der Löcher abhängt [120, 128]. Wenn eine permanente Ladungstrennung durch den Halbleiter möglich ist, wird es für das Elektron oder Loch möglich, als Reduktions- bzw. Oxidationsäquivalent an Redoxprozessen teilzunehmen (einem sog. „charge-transfer“-Prozess). Der Prozess findet als typischer Oberflächenprozess an der Oberfläche des Halbleiters statt [124]. Um eine effiziente Ladungsübertagung zu erhalten, ist daher eine möglichst große aktive Oberfläche notwendig [124, 129].

Während des photokatalytischen Abbaus von Methylenblau erfolgt zunächst die Reduktion des Methylenblaus zu seiner farblosen Leukoform (vgl. Abbildung I.2.12). Zusätzlich zu dieser Re-





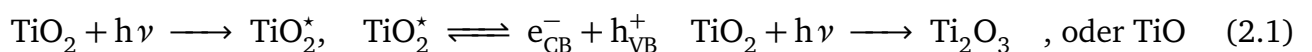
**a)** Erzeugung von eingefangenen Elektronen  $e_i$  und Löchern  $h_i$ , sowie deren Weitergabe an Elektronenakzeptoren ( $A/A^*$ ) und Elektronendonatoren ( $D/D^*$ ).



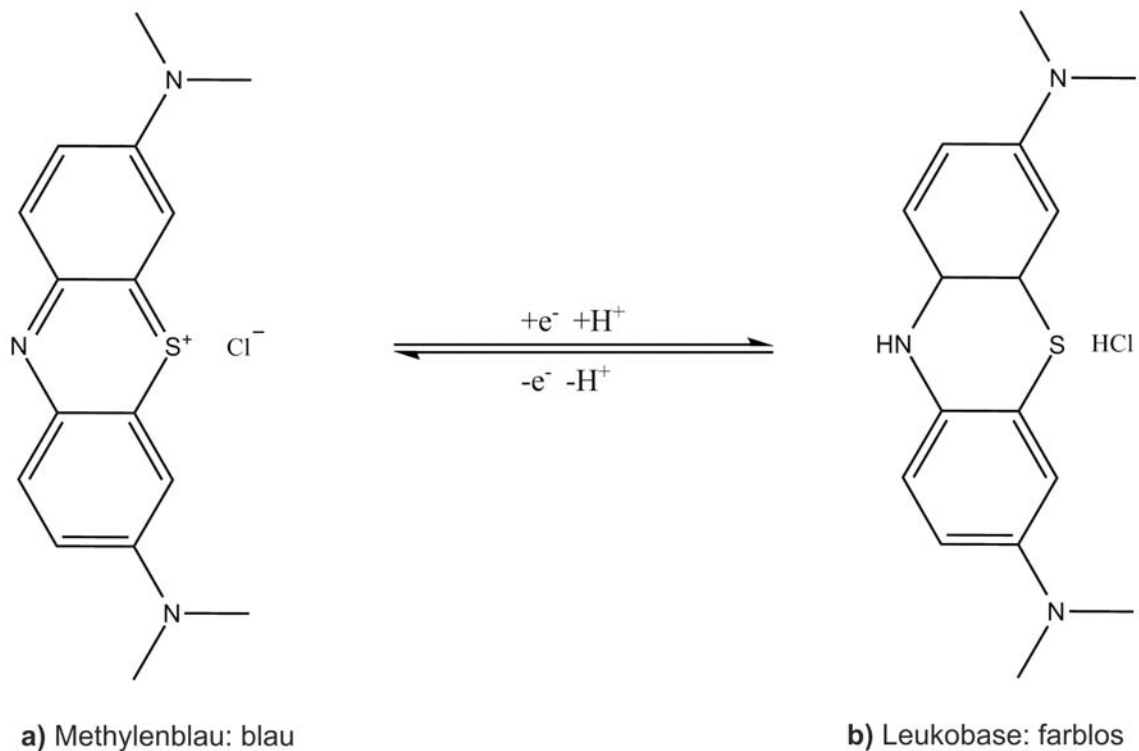
**b)** Entstehung von (an Oberflächen mittels Fehlstellen) eingefangenen Elektronen durch Lichtabsorption. D steht für einen Elektronendonator.

**Abbildung I.2.11.:** Schematische Darstellung der Absorption von Lichtquanten ( $h\nu$ ) in Halbleitern (nach [124]). In **a)** ist der Ablauf photoinduzierten Katalyse dargestellt, bei dieser nehmen mehr als nur eine Substanz am katalytischen Prozess teil. Die erzeugten Elektronen und Löcher werden in einem gekoppelten Zyklus an die Referenzsubstanz weitergegeben. In **b)** hingegen werden die Oberflächenelektronen durch den katalytischen Prozess direkt verbraucht und wechselwirken mit der entsprechenden Substanz.

duktion des Methylenblaus kann auch ein Totalabbau des Methylenblaus erfolgen [130, 131]. Dabei wird von Kohlendioxid als Produkt der Reaktion berichtet. Die einzelnen Teilreaktionen bzw. Zwischenstufen dieses Abbaus sind bisher allerdings nicht vollständig bekannt. Die photokatalytische Reaktivität von  $\text{TiO}_2$  beruht z. B. auf einer Lichtabsorption von Titandioxid, wie in nachfolgender Reaktionsgleichung 2.1 dargestellt (nach [47, 132]).



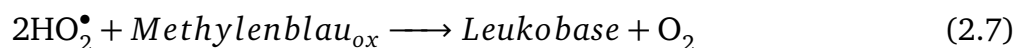
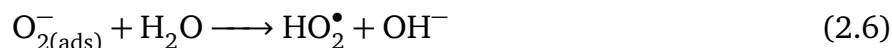
Durch die Bestrahlung des Titandioxids ( $\text{TiO}_2$ ) entstehen nach der Ladungstrennung sog. Elektronen-Lochpaare, die Elektronen auf das an das  $\text{TiO}_2$  adsorbierte Methylenblau transferieren können. Dieser Prozess und die Aufnahme von Protonen aus der Lösung ermöglichen schließlich die Desorption des nun farblosen Methylenblaus. Dabei ist das Redoxpotential der Reduktion der freiwerdenden Elektronen  $E_{\text{CB}}$  gegen die Standardwasserstoffelektrode (NHE) für  $\text{TiO}_2$   $E_{\text{CB}} = -0,54 \text{ V}$  und für das Valenzband ergibt sich  $E_{\text{VB}} = +2,66 \text{ V}$  [133]. Für das Redox-



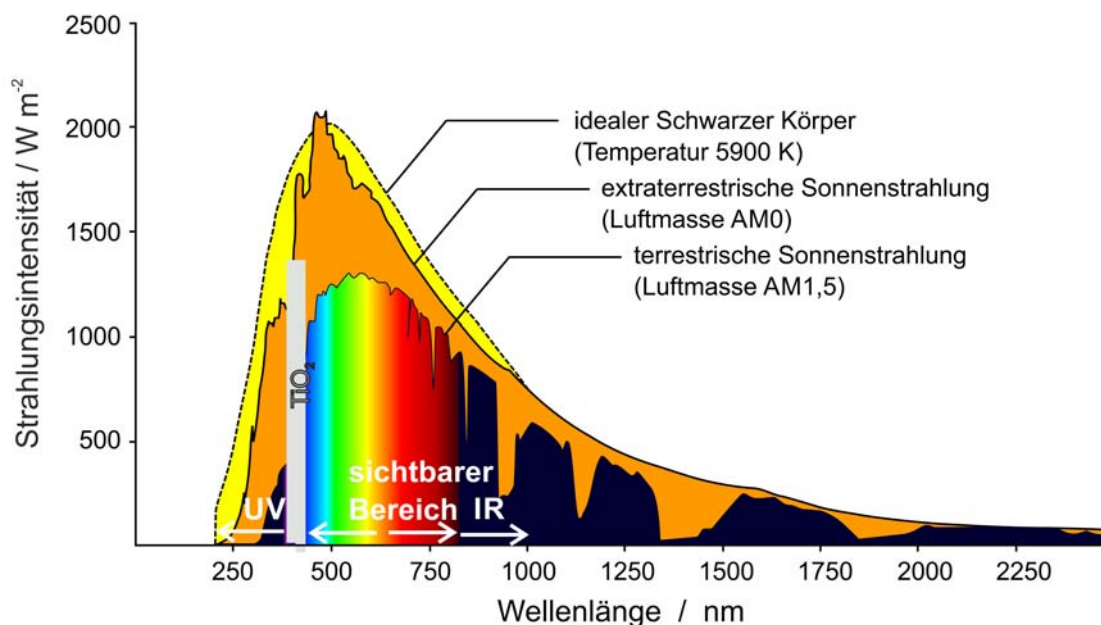
**Abbildung I.2.12.:** Reaktionsschema der Redoxreaktion des blau gefärbten Methyleneblau Komplexes **a)** zur Leukoform **b)** des Methyleneblaus.

potential des Methyleneblau wird in ethanolischer Lösung  $E_{MB/MB^{+}} = 0,532V$  berechnet [133]. Da die Redoxpotentiale stark vom pH-Wert abhängen, wird auch die katalytische Aktivität des  $TiO_2$  vom pH-Wert beeinflusst [134]. Daher existiert für das Redoxpaar (Methyleneblau-Leukoform, vgl. Abbildung I.2.12), dass mit Hilfe von Titandioxid oxidiert oder reduziert wird, ein bestimmter pH-Wert der eine vollständige Reaktion ermöglicht. Dabei wird der Farbstoff nach folgendem Reaktionsschema I.2.13 abgebaut. Zudem wird gebundenes Wasser zu Wasserstoffperoxid, Superoxiden und Hydroxylradikalen oxidiert [47, 135–138]. Aus dem Schema der Reaktion (Abbildung I.2.13) wird ersichtlich, dass es sich beim Abbau des Methyleneblaus um eine durch „Licht induzierte katalytische Reaktion“ handelt [126, 127]. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Abbaus des Methyleneblaus ist auch von der Intensität des eingestrahnten Lichts abhängig. Die Absorption von Lichtquanten ist ausschließlich möglich, wenn diese eine geeignete Energie, passend zur Bandlücke des Halbleiters aufweisen. Im Rahmen dieser Arbeit wird durch die Erzeugung von Hybridmaterialien aus Vanadiumoxid und Titandioxid die Bandlücke des Titandioxids zu kleineren Energiewerten verschoben. Im Sonnenlichtspektrum (Abbildung I.2.14) ist die Intensität der Strahlung größerer Energie als die Bandlücke von Bulk Titandioxid (Bandlücke  $3,0 - 3,2 \text{ eV}^{14}$  je nach Modifikation des Titandioxids) gering. Aus diesem Grund muss die Bandlücke verringert werden, um einen größeren Teil des Sonnenspektrums absorbieren zu können. Wie aus dem Reaktionsschema (Abbildung I.2.13) zudem deutlich

<sup>14</sup> In Wellenlängeneinheiten: etwa 380 – 400 nm

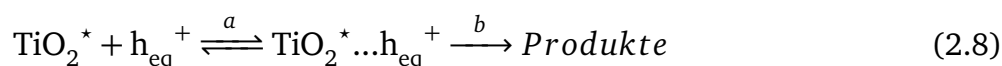


**Abbildung I.2.13.:** Reaktionsschema zum Ablauf des Methylenblauabbaus durch eine durch Licht induzierte katalytische Oberflächenreaktion.



**Abbildung I.2.14.:** Auftragung der Strahlungsintensität [ $\text{W m}^{-2}$ ] der Sonne. Dabei fällt die Analogie der extraterrestrischen Strahlung mit der eines idealen schwarzen Strahlers auf. Der Bereich links des grau hinterlegten Balkens ist der von  $\text{TiO}_2$  nativ nutzbare Strahlungsanteil. (nach [139])

wird, ist auch Sauerstoff in gelöster Form für die Reaktionsfähigkeit von Titandioxid notwendig. Die Elektronenübertragung kann in Übereinstimmung mit dem Marcus-Sutin-Mechanismus (Gleichung 2.8) beschrieben werden [137, 140–142].



---

Der mittlere Teil der Reaktionsgleichung 2.8  $TiO_2^* \dots h_{eq}^+$  wird als sog. Begegnungskomplex bezeichnet [143]. Die Bildung dieses Komplexes stellt somit ein vorgelagertes Gleichgewicht zur Bildung der Produkte dar. Die Bildungsgeschwindigkeit und Stabilität des Begegnungskomplexes ist für schnelle Elektronentransferreaktionen demnach bestimmend für die Produktbildung [47, 136]. Bei schnellen Elektronentransferreaktionen ist die Produktbildung somit irreversibel und schnell. Daraus folgt, dass die Geschwindigkeit der Bildung der Produkte für dieses Reaktionsschema den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt.

Eine wichtige Voraussetzung für die erfolgreiche Verwendung von Katalysatoren in der photoinduzierten Katalyse ist die Stabilität gegenüber starken Oxidationsmitteln (vgl. Schema I.2.13). Alternativ zu Methylenblau lassen sich eine Vielzahl von Redoxindikatoren (z. B. Rhodamin B) zum Nachweis der photokatalytischen Aktivität einsetzen. Zusätzlich wird zur Überprüfung der photokatalytischen Aktivität häufig der Abbau von Verbindungen wie BTEX<sup>15</sup> oder auch die Desaktivierung von Bakterien verwendet [144]. Für diese Verbindungen existieren, wie auch für den Abbau des Methylenblaus, normierte Prüfverfahren [144].

---

<sup>15</sup> Abkürzung für Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylole

---

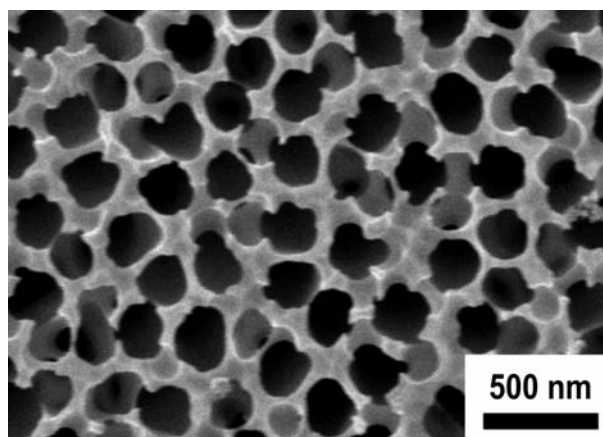
### 3 Ergebnisse der Synthesen geordneter 1D-Nanoröhren

---

#### 3.1 Synthese von Kohlenstoffnanoröhren in nanoporösem Aluminiumoxid

---

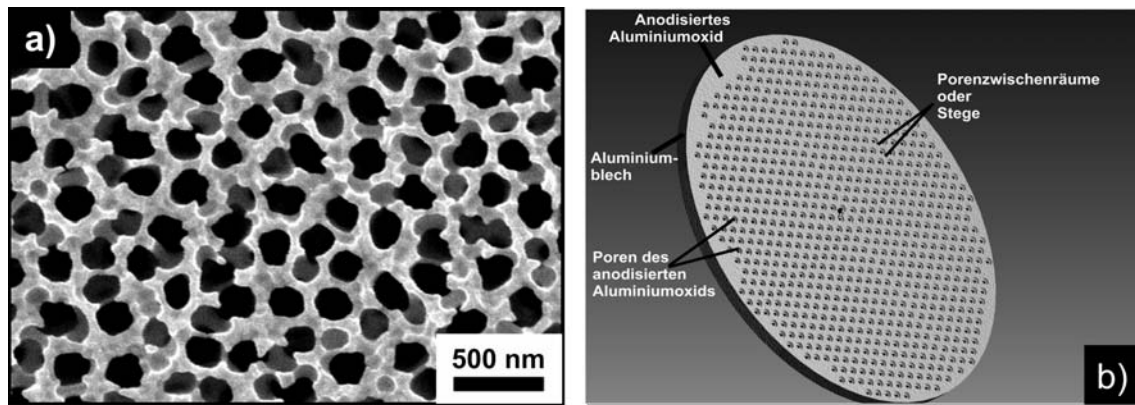
Zur Synthese der CNTs in porösen Aluminiumoxid-Templaten (PAOX)<sup>16</sup> wird die in Abbildung I.2.5 vorgestellte Anlage verwendet. Als Kohlenstoffquelle wird Propen eingesetzt [57, 72, 145–147]. Bei diesem Verfahren können durch die Variation der Kohlenstoffmenge ebenfalls beschichtete PAOX-Membranen zur Nanofiltration hergestellt werden [148–150]. Diese Strukturen besitzen sehr dünne Kohlenstoffwände, weshalb nach der Entfernung des Templats keine vollständig freitragende Struktur erhalten wird. Die Strukturen besitzen nur eine sehr dünne Kohlenstoffdeckschicht auf der Membranoberfläche. Für die Infiltration von CNT-Materialien mit Kathodenmaterialien durch die Sol-Gel-Technik ist dies von Vorteil, da die CNT-Struktur nach der Infiltration zusätzlich durch die einseitige Deckschicht stabilisiert werden kann. Diese Kohlenstoffdeckschicht kann neben der Stabilisierung auch zur Kontaktierung der CNT-Membranen verwendet werden. Eine weitere Möglichkeit, die kontrollierte Abscheidung geringerer Mengen Kohlenstoff auf den Membranen zu nutzen, ist die Verwendung der Membranen zur Nanofiltration [149]. Für die Nanofiltration von Proteinen und Fetten sind hydrophobe Filtrationsmembranen, die eine ausreichende mechanische Stabilität aufweisen, von großem Interesse. Eine Membran, die zur Untersuchung dieser Anwendungen mit Kohlenstoff beschichtet wurde, ist in Abbildung I.3.1 gezeigt. Darin sind die auch nach der Beschichtung mit Kohlenstoff offenen zugänglichen Poren zu erkennen. Dies kann nur bei der Verwendung von kommerziellen



**Abbildung I.3.1.:** REM-Aufnahme einer mit Kohlenstoff beschichteten Anodisc<sup>®</sup> Membran zur Verwendung für die Nanofiltration. Wie in der Abbildung zu erkennen ist die Kohlenstoffschicht auf der Membran nur sehr dünn und lässt die Poren zugänglich.

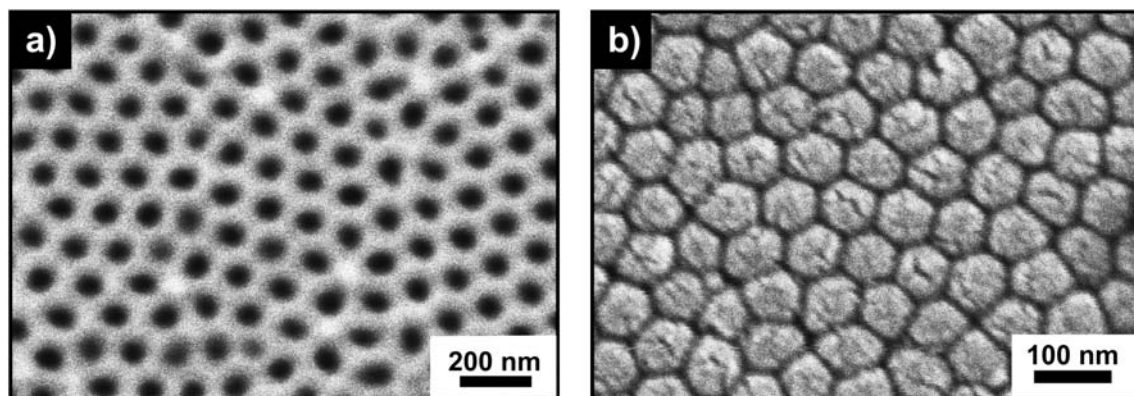
Anodisc<sup>®</sup> -Templaten von Whatman<sup>™</sup> erhalten werden (vgl. Abbildung I.3.2). Für die Herstel-

<sup>16</sup> Neben PAOX sind nur Membranen denkbar, die bei den Reaktionstemperaturen von 750°C stabil und nicht reduzierbar sind. Dies schränkt die Auswahlmöglichkeit stark ein.



**Abbildung I.3.2.:** REM-Aufnahmen eines Whatman™ Anodisc® Templats. a) Poren einer kommerziellen Anodisc® Membran der Firma Whatman™ mit nominellen 200 nm Poren. b) Schematische Darstellung eines Aluminiumoxidtemplats.

lung von CNTs werden neben kommerziellen Anodisc® -Templaten von Whatman™ auch bei verschiedenen Spannungen in Oxalsäure aus Aluminiumblechen hergestellte nanoporöse Aluminiumoxidtemplate verwendet [85, 86, 90, 151]. Die PAOX-Membranen aus Oxalsäure besitzen eine Barrierschicht, die sich bei der Herstellung der Membranen auf dem Aluminiumoxid bildet [152, 153]. Auf dieser Barrierschicht wird beim CVD-Verfahren ebenfalls Kohlenstoff abgeschieden. Auf diese Art lassen sich aus den Aluminiumoxidmembranen durch eine ein-



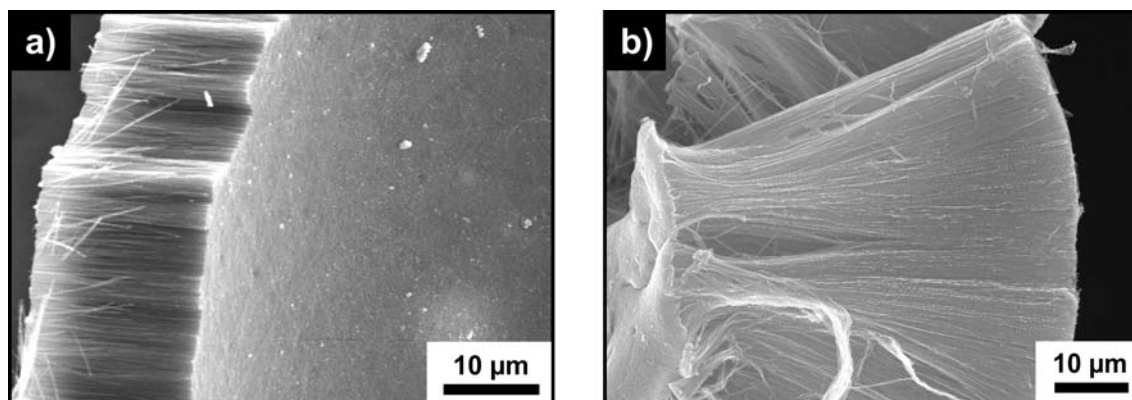
**Abbildung I.3.3.:** a) REM-Aufnahme der Vorderseite mit den offen zugänglichen Poren des Aluminiumoxidtemplats. b) REM-Aufnahme der Rückseite des Aluminiumoxidtemplats mit der porösen Barrierschicht.

fache Synthesemethode einseitig stabilisierte CNTs herstellen. Der Unterschied zwischen den kommerziellen und den aus Aluminiumblech in Oxalsäure hergestellten anodisierten Aluminiumoxidtemplaten besteht neben den Unterschieden der Porendurchmesser auch in der Anordnung der Poren. In den kommerziellen Templaten ist die Anordnung der Poren nicht besonders ausgeprägt, da hier die Porosität der Membranen optimiert wurde [154, 155]. Die Breite der Stege zwischen den Poren ist direkt vom Porendurchmesser abhängig (vgl. Abbildung I.3.3), wie die Untersuchungen von Pashchanka und Schneider zeigen [83]. Dies ist von besonderem Interesse für die Herstellung von CNTs da hierdurch der Abstand der CNTs zueinander



variiert. Allerdings ist der Abstand der Poren zueinander nicht getrennt vom Porendurchmesser einstellbar. Der Porendurchmesser kann durch die verwendete Anodisierungsspannung in einem begrenzten Bereich variiert werden [83]. Bei der thermischen Belastung der anodisierten Aluminiumoxidtemplate werden diese brüchig. Da die hohe Temperatur eine Expansion der Gase durch die thermische Zersetzung des Kohlenstoffvorläufers hervorruft, zerbrechen die Membranen häufig in wenige Millimeter große Stücke. Dies lässt sich durch die Verwendung von Membranen mit Barrierschichten (Abbildung I.3.3) vermindern. Eine weitergehende Stabilisierung konnte durch das Aufdampfen einer dünnen Schicht (5-15 nm) aus Titan mittels Elektronenstrahlverdampfung auf die Barrierschicht der Membran erzielt werden. Nach dem Auflösen (in verdünnter Flusssäure, (5 gew. %) derart behandelter Membranen können einige Zentimeter große Stücke von Kohlenstoffnanoröhrenmembranen erhalten werden. Allerdings ist es nicht möglich persistente Deckschichten auf beiden Seiten der beschichteten Membran zu erzeugen, da sich die Barrierschicht und das Titan in der zum Auflösen der Membranen verwendeten Flusssäure von den Kohlenstoffnanoröhren ablösen.

Die mit Kohlenstoffnanoröhren beschichteten Membranen werden anschließend mit Hilfe von Flusssäure (HF) vom Aluminiumoxid befreit. Nachdem diese gewaschen und getrocknet wurden ergeben sich die in Abbildung I.3.4 dargestellten CNT-Strukturen. Dabei bleibt die Anordnung der Poren als Negativabbild der Membranen aus Kohlenstoffnanoröhren zurück. Die CNTs aus kommerziellen Templaten sind auch nach dem Entfernen entlang der Röhrenachsen zueinander parallel angeordnet. Beim Entfernen des Aluminiumoxids der aus Aluminiumblech anodisierten Template bilden sich im Vergleich zu den kommerziellen Strukturen kleinere Bündel aus, da die Abstände der CNTs zueinander hier größer sind und nach dem Entfernen des Templats somit nicht aufrecht gehalten werden können. Die Mikrostruktur der CNTs wurde mit TEM-



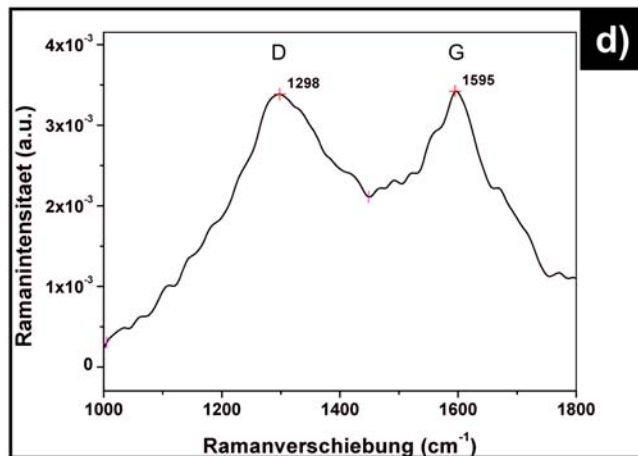
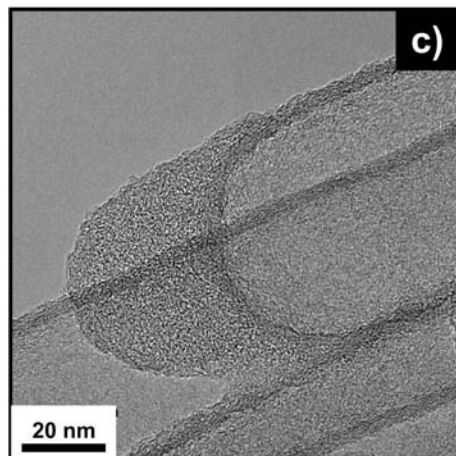
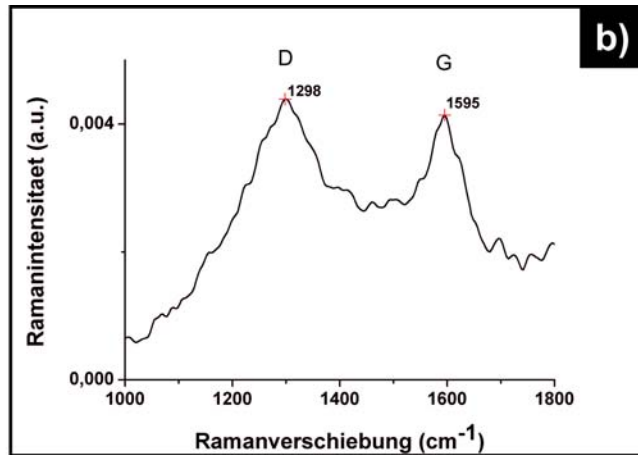
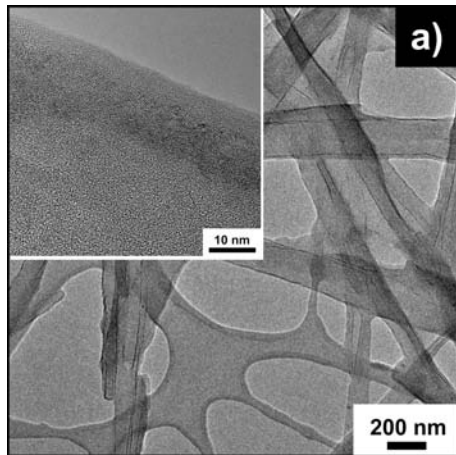
**Abbildung I.3.4.:** REM-Aufnahmen von CNTs nach dem Entfernen der Membran mit Flusssäure. Abbildung a) zeigt die resultierenden CNTs aus einer Whatman™ Anodisc® -Membran. In b) sind CNTs, die in einer durch Anodisieren von Aluminiumblech in Oxalsäure bei 60 V hergestellten PAOX-Membran, synthetisiert wurden, dargestellt.

und Ramanmessungen untersucht. Die TEM-Aufnahmen I.3.5 zeigen dabei, dass es sich um aus pyrolytischem Kohlenstoff bestehende mehrwändige Kohlenstoffnanoröhren handelt. Dies wird

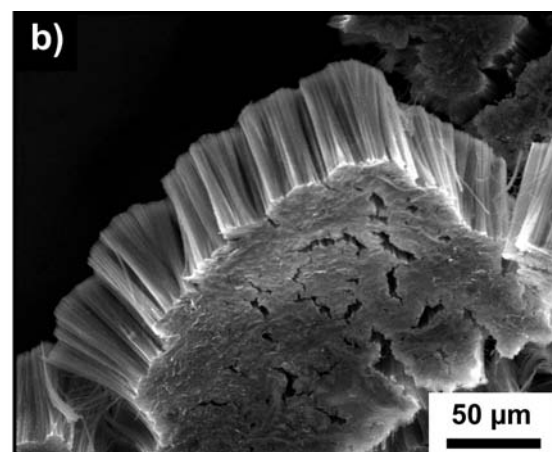
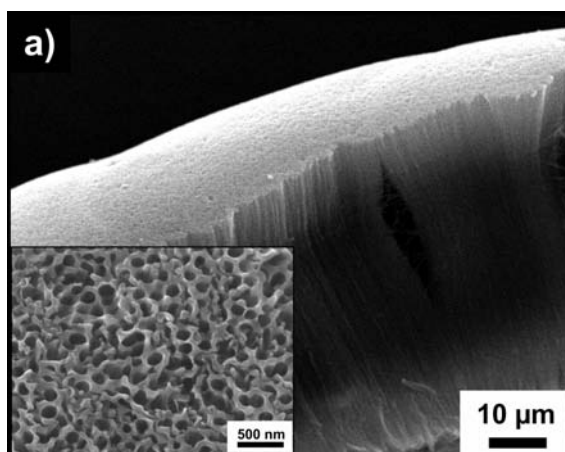
---

an den Unterbrechungen der Netzebenen der Wand der CNTs in den TEM-Aufnahmen sichtbar. Hochkristalline CNTs, wie sie durch Laserabtragung oder Lichtbogenentladung hergestellt werden können, weisen keine im TEM sichtbaren Unterbrechungen dieser Bereiche auf [99, 156]. Bei diesen sind die graphitischen Domänen so groß, dass bei ausreichend hoher Vergrößerung (bei der die Netzebenen sichtbar werden) der sichtbare Bereich (x,y der Aufnahme) zu klein ist, um die Unterbrechungen sehen zu können. Die Größe der graphitischen Domänen kann durch Ramanmessungen aus Bulkdaten ermittelt werden [96, 157, 158]. Die Auswertung der Ramanmessungen zeigt deutlich, dass neben der Bande bei ca.  $1600\text{ cm}^{-1}$  für graphitischen  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoff auch eine Bande bei etwa  $1300\text{ cm}^{-1}$ , die den  $\text{sp}^3$ -Kohlenstoffatomen zugeordnet werden muss, vorhanden ist. Bei hochkristallinen CNTs sind nur die graphitischen Ramanbanden bei  $1600\text{ cm}^{-1}$ , sowie die RBM-Schwingungen im Bereich von ca.  $500\text{ cm}^{-1}$  und die Obertöne der Schwingungen  $D'$ ,  $G'$  vorhanden. Die  $\text{sp}^3$ -Banden werden von Defekten der Kohlenstoffnanoröhren und den resultierenden gesättigten Kohlenstoffbindungen, die sich z. B. an den offenen Röhrenden befinden, verursacht. In den mit der Templatmethode katalysatorfrei hergestellten Kohlenstoffnanoröhren sind Anteile von  $\text{sp}^3$ -Kohlenstoff stets vorhanden, wenn die Strukturen nicht auf extrem hohe Temperaturen ( $>2000^\circ\text{C}$ ) erhitzt wurden [35]. Nach einer derartigen Temperaturbehandlung lässt sich das Aluminiumoxid des Templats, welches dann aus Korund besteht, nicht mehr ohne eine Zerstörung der Struktur entfernen [32, 73]. Aus diesem Grund, und weil die hohe thermische Belastung der Membranen diese zerbrechen lässt, wird in dieser Arbeit auf derartige Behandlungen verzichtet. Das Ziel dieser Arbeit sind freistehende CNTs, aus denen Komposite hergestellt werden können. Die Stabilität der CNT-Membranen nach dem Waschen lässt sich durch die Erzeugung einer beidseitigen Deckschicht auf den CNTs erhöhen [30, 35]. Die Deckschicht lässt sich allerdings nur dann beidseitig herstellen, wenn die Membran durchgängig offene Poren besitzt. Für die Erhaltung der Deckschicht nach der Synthese, muss eine Verbindung zwischen dieser und den Kohlenstoffnanostrukturen bestehen. Anderenfalls wird die Deckschicht zusammen mit dem Aluminiumoxid durch die Flusssäure entfernt. Beidseitig vollständig offene Poren der PAOX-Template sind bei den kommerziellen Anodisc<sup>®</sup> Templaten stets vorhanden. Durch die Verwendung von aus Aluminium bei einer Spannung von 40 V anodisierten Membranen, die auf einer Seite noch die poröse Barrierschicht besitzen, kann die Deckschicht nur einseitig erzeugt werden (vgl. Abbildung I.3.6). Die Herstellung der CNTs ist der erste Schritt zur Erzeugung von funktionellen Kompositen. Die Synthese von Kompositen aus den CNTs, die mit der beschriebenen Templatmethode und der von Joshi untersuchten metallkatalysierten wassergestützten CVD-Methode hergestellt wurden, wird im nächsten Abschnitt 3.2 beschrieben [159].





**Abbildung I.3.5.:** In a) sind TEM-Aufnahmen von CNTs aus einer der Anodisc<sup>®</sup> Membran zu sehen. Das Insert zeigt die Netzebenen des Kohlenstoffs entlang der CNT-Wand. In b) ist das Raman-Spektrum der CNTs aus a) dargestellt. c) zeigt eine TEM Aufnahme von CNTs, die in 60 V PAOX-Membranen hergestellt wurden und d) gibt das zu den CNTs aus c) gehörende Raman-Spektrum wieder.



**Abbildung I.3.6.:** Abbildung a) zeigt REM-Aufnahmen von CNTs, die aus einer 60 V PAOX-Membran mit einer einseitigen Deckschicht hergestellt wurden. Das Insert in a) ist eine vergrößerte Ansicht der Deckschicht. In b) sind CNTs aus einem kommerziellen Whatman Anodisc<sup>®</sup> Templat nach dem Entfernen des Templats dargestellt.

---

## 3.2 Herstellung von Kompositen aus CNTs und Metalloxiden

---

Die Herstellung von Kompositen mittels CVD-Synthese aus CNTs und Metalloxiden dient der Herstellung von neuartigen photokatalytisch aktiven Materialien. Desweiteren werden die Dielektrika, wie Zirkoniumdioxid und Hafniumdioxid, auf den CNTs abgeschieden [159, 160]. Der Nachweis der Beschichtung der geordneten CNT-Strukturen wurde mit Hilfe der Raman-spektroskopie durchgeführt. In nachfolgender Tabelle I.3.1 sind die Ramanbanden typischer Metalloxide der im Rahmen dieser Arbeit interessanten Metalloxide aufgelistet.

**Tabelle I.3.1.:** Übersicht der verschiedenen Ramanbanden der Metalloxide

Metalloxid	Ramanbanden ( $\nu$ [ $cm^{-1}$ ])	Referenz
VO <sub>2</sub>	139, 192, 223, 263, 308, 388, 500, 614	[161]
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	104, 146, 198, 285, 305, 406, 483, 528, 702, 996	[161]
V <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	94, 137, 275, 300, 403, 475, 520, 684, 990	[161]
VO <sub>x</sub> -NTs	138, 190, 278, 519, 694, 992, 1468, 1601	[162]
TiO <sub>2</sub> (Anatas)	144, 197, 399, 513, 519, 639	[163, 164]
TiO <sub>2</sub> (Rutil)	145, 447, 612	[165]
ZrO <sub>2</sub>	102, 179(m), 190(m), 221, 263(t), 303, 330, 343, 378, 475, 504, 539, 561, 618, 640, 760	[166]
HfO <sub>2</sub>	112, 135, 150, 167, 243, 257, 322, 335, 381, 397, 498, 522, 550, 581, 642, 674, 776	[166]

---

### 3.2.1 Synthese von Kompositen aus CNTs und Titandioxid

---

Die Herstellung von Kompositen aus CNTs und TiO<sub>2</sub> mittels CVD-Verfahren wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit für die Herstellung von Elektroden für die Photokatalyse (DSSC) oder zur Synthese von Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien (Teil II der vorliegenden Arbeit) untersucht. Die CVD-Beschichtung von CNTs ist insbesondere für metallisch leitende CNTs mittels induktiver Heizung eine gute Möglichkeit, da sich hier die CNT-Templatstrukturen selektiv und schnell aufheizen lassen, um Beschichtungen der geordneten CNTs zu erzielen. Die CNTs dienen dazu die durch Photonenabsorption in den TiO<sub>2</sub>-Partikeln erzeugten Elektron-Loch-Paare effektiver zu trennen. Die im Vergleich zu den Oxiden hohe elektrische Leitfähigkeit der CNTs spielt dabei eine wichtige Rolle, da durch die Abtrennung der Elektronen vom Halblei-

ter die Rekombinationsverluste minimiert werden können. Die elektrischen Eigenschaften eines Halbleiters hängen von dem hauptsächlich vorliegenden Mechanismus der elektrischen Leitung (p- oder n-Typ) ab. Titandioxid ist in nativer Form ein n-Typ-Halbleiter und transportiert daher Elektronen effektiver als Löcher (Majoritätsladungsträger sind die Elektronen), weshalb sich die Verwendung von CNTs als Wirtsstruktur zur Ladungstrennung als effektiv zur Verbesserung der Eigenschaften des Titandioxids bzgl. Rekombinationsverhalten herausgestellt hat [159, 167, 168]. Dies führt zu einer Verschiebung der Bandlücke des Kompositmaterials aus  $\text{TiO}_2/\text{CNTs}$  verglichen mit den Werten der reinen Komponenten. Zur Überprüfung der Bandlücke wird ein UV-VIS-Spektrum der Kompositprobe aufgenommen. Die Ermittlung der Bandlücke aus dem UV-VIS-Reflexionsspektrum erfolgt durch die Auftragung des dekadischen Logarithmus' des Produkts aus der Kubelka-Munk-Funktion<sup>17</sup> (Remissionsfunktion)  $f_{R\infty}$ , und der Energie  $E$  gegen die Energie  $E$ , gemäß Gleichung 3.1 [169].

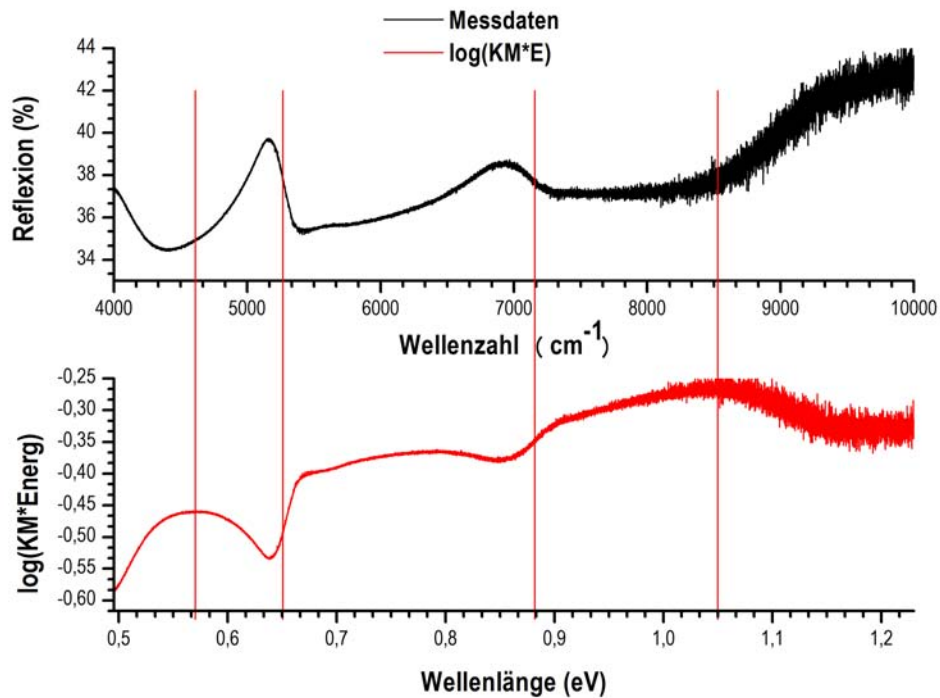
$$Y(f_{R\infty}) = \log_{10}(E \cdot f_{R\infty}) \quad (3.1)$$

Aus dieser Auftragung kann die Bandlücke des Systems am Wendepunkt bestimmt werden. Die Umrechnung der Wellenlänge in die Energie geschieht nach Gleichung 3.2.

$$E(\text{Photon}) = \frac{hc}{\lambda} \quad , \text{ mit } \quad hc = 1239,8 \text{ nm} \cdot \text{eV} \quad (3.2)$$

Die CNTs sind nur mit einer dünnen Schicht aus  $\text{TiO}_2$  belegt, weshalb aus der Auftragung der UV-VIS-Messung bei dieser Probe keine Bandlücke ermittelt werden kann. Erwartungsgemäß liegen die Bandübergänge der CNTs nicht im Messbereich (220 – 800 nm) der UV-VIS-Messung. Aus diesem Grund wird die Messung im NIR-Bereich mit derselben Probe in Bariumsulfatverreibung wiederholt. Diese Messung ist in Abbildung I.3.7 dargestellt. Aus dieser Messung lassen sich drei Bandlücken bestimmen. Auf Grund des starken Rauschens bei großen Wellenzahlen (vgl. Abbildung I.3.7) ist die Bestimmung der Absorptionsmaxima durch eine Differentiation der Messung nicht möglich. Daher können nur Bereiche für die Lage der Bandlücke angegeben werden. Die erste Bandlücke liegt bei etwa 0,55 eV, die zweite bei 0,65 eV und die dritte erstreckt sich über einen weiten Absorptionsbereich und reicht von 0,9 bis 1,05 eV. Diese Absorptionen stammen aus dem CNT-Substrat [158]. Um den Unterschied zu reinen CNTs zu belegen wird eine Messung der CNTs in Verreibung bei gleicher Konzentration durchgeführt und anschließend die Differenz der Spektren dargestellt (vgl. Abbildung I.3.8). Aus der Ermittlung der Differenz der Kubelka-Munk-Funktion wird deutlich, dass es sich bei der Absorption bei 1,05 eV um eine Absorption des Kompositmaterials handelt. Diese Absorption kann nicht durch die Bulkabsorption

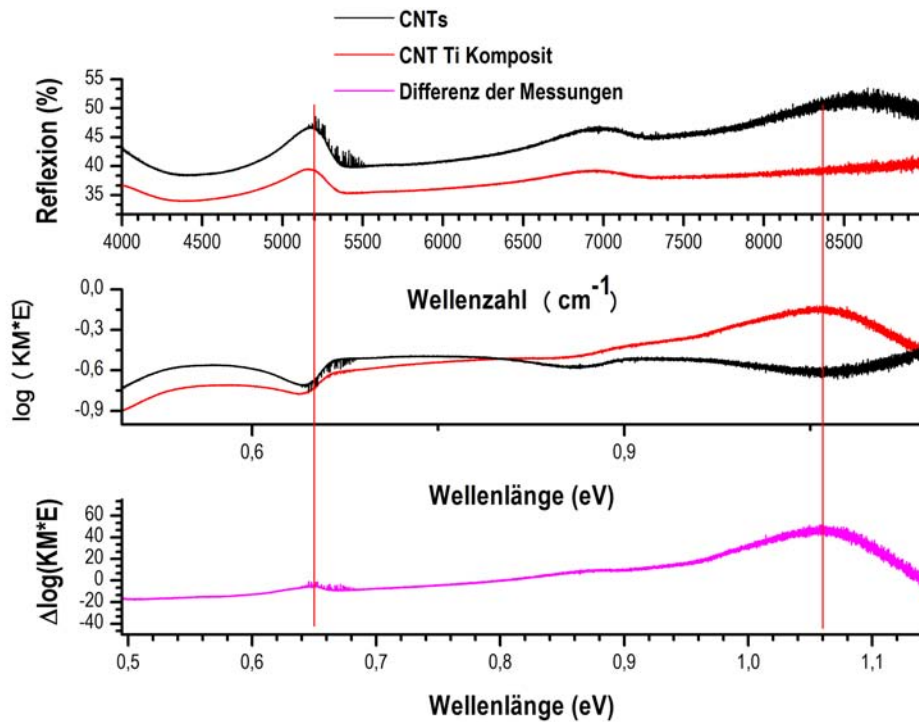
<sup>17</sup>  $f(r_{\infty}) = \frac{(1-r_{\infty})^2}{2r_{\infty}} = \frac{k}{s}$  , mit  $r_{\infty} = \frac{R_{\infty\text{sample}}}{R_{\infty\text{std}}}$  , wobei  $R_{\infty\text{std}} = 1$  gilt



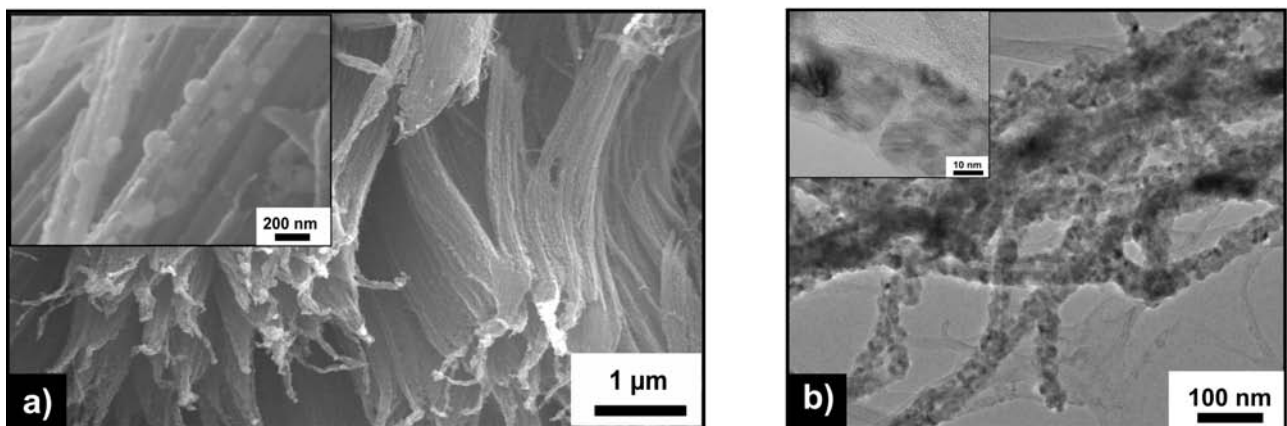
**Abbildung I.3.7.:** NIR-Reflexionsspektrum der mit Titandioxidpartikeln beschichteten CNTs (oben, schwarz). Die Messung wurde in Bariumsulfatverreibung durchgeführt. Darunter ist die in Gleichung 3.1 beschriebene Auftragung der Energie gegen den dekadischen Logarithmus der Produkts der Remission und der Energie dargestellt (rot).

des Titandioxids, die bei etwa  $3,2 \text{ eV}$  liegt, begründet werden. Die Absorptionen der CNTs liegen typischerweise bei kleinen Energien (unterhalb von  $1 \text{ eV}$ ), wie die NIR-Messung gezeigt hat [158]. Absorptionen des  $\text{TiO}_2$  sind bei diesen Messungen nicht zu erkennen.

Die REM-Messungen einer Beschichtung von CNTs mit Titandioxid sind in der nachfolgenden Abbildung I.3.9 dargestellt. Aus der Abbildung I.3.9a) wird deutlich, dass die geordneten CNT-Strukturen homogen mit  $\text{TiO}_2$ -Partikeln beschichtet sind. Die TEM-Untersuchungen der Probe bestätigen die weitestgehend homogene Belegung der CNTs mit kristallinen Nanopartikeln (vgl. Abbildung I.3.9b)). Im Insert sind die einzelnen  $\text{TiO}_2$  Kristallite mit einer Partikelgröße von  $2 - 5 \text{ nm}$  zu erkennen. Die Modifikation der  $\text{TiO}_2$ -Partikel kann trotz der geringen Belegung der CNTs an der Lage der Banden im Ramanspektren erkannt werden (vgl. Abbildung I.3.10). Die Ramanmessung beweist, dass die  $\text{TiO}_2$ -Partikel in der Anatasmodifikation vorliegen (vgl. Tabelle I.3.1) [163, 170]. Es lassen sich Banden bei  $400 \text{ cm}^{-1}$ ,  $500 \text{ cm}^{-1}$  und  $640 \text{ cm}^{-1}$  im Spektrum identifizieren. Diese Banden stimmen mit den typischen Schwingungen des Anatas bei  $399 \text{ cm}^{-1}$ ,  $513$  und  $519 \text{ cm}^{-1}$ , sowie  $639 \text{ cm}^{-1}$  überein [163, 164]. Für Rutil ist im Bereich von  $500 \text{ cm}^{-1}$  keine Schwingung ramanaktiv [165]. Die Bandlücken der Komposite können aus den UV-VIS-Reflexionsmessungen nicht unmittelbar bestimmt werden, da sich die Streuung des Materials nicht von seiner Absorption unterscheiden lässt. Aus diesem Grund müssen die Proben zur Messung in eine Matrix eingebettet werden, die eine homogene Streuung und keine



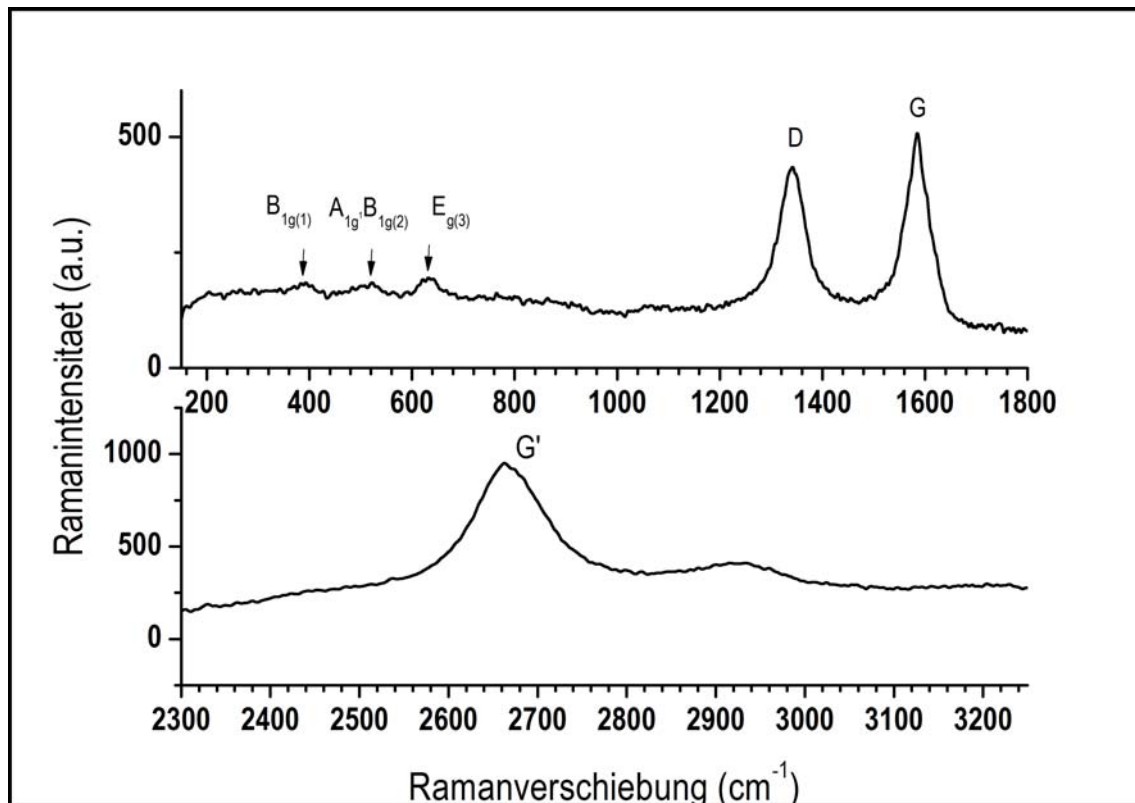
**Abbildung I.3.8.:** NIR-Reflexionsspektrum der mit Titandioxidpartikeln beschichteten CNTs und reiner CNTs (oben, schwarz). Die Messung wurde in Bariumsulfatverreibung durchgeführt. Darunter ist die in Gleichung 3.1 beschriebene Auftragung der Energie gegen den dekadischen Logarithmus des Produkts der Remission und der Energie für beide Messungen dargestellt. Unten (pink) ist die Differenz der logarithmischen Auftragungen (Mitte) dargestellt. Anhand der Messungen ist der Einfluss des Titandioxids auf die CNTs sichtbar. Es kann eine Bandlücke bei ca. 1,05 eV bestimmt werden. Diese kann dem Komposit aus CNTs und TiO<sub>2</sub> zugeordnet werden.



**Abbildung I.3.9.:** a) Darstellung einer REM-Aufnahme von mit TiO<sub>2</sub> durch CVD-Synthese beschichteten geordneten CNTs. Das Insert zeigt eine vergrößerte REM-Aufnahme, in der die TiO<sub>2</sub> Partikel auf den CNTs erkennbar sind. In der TEM-Untersuchung **b)** der beschichteten CNTs aus **a)** wird die homogene Partikelgröße der Beschichtung deutlich sichtbar. Das Insert in **b)** belegt die kristalline Natur der Partikel, da hierin die Netzebenen der Kristallite zu erkennen sind.

Absorption im betrachteten Bereich des Spektrums aufweist. Hierzu wird eine Verreibung mit Bariumsulfat als Hintergrund und Matrix verwendet. Dies macht die Verwendung der Kubelka-





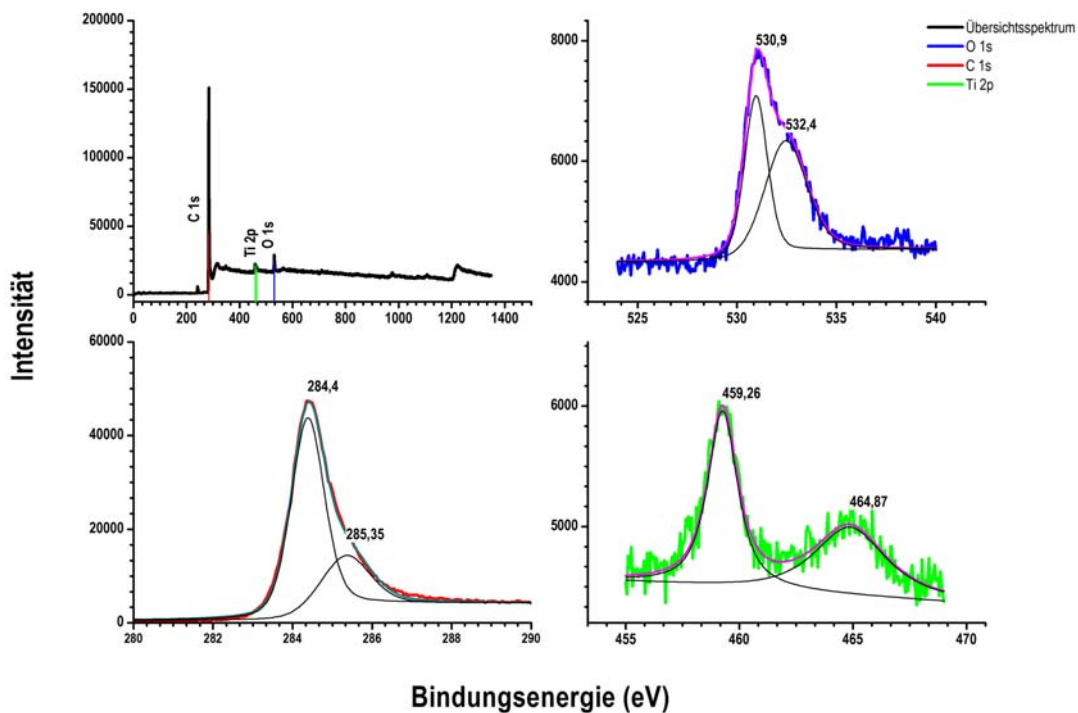
**Abbildung I.3.10.:** Ramanspektrum der mit  $\text{TiO}_2$ -Partikeln belegten CNTs. Die zur Anatasphase gehörigen Banden im Ramanspektrum sind markiert. Das Spektrum ist zur besseren Übersicht geteilt, da auf Grund der optischen Messgeometrie ein Skalensprung bei etwa  $2000 \text{ cm}^{-1}$  erfolgt und dadurch die schwächer streuenden Banden nicht mehr sichtbar wären.

Munk-Gleichungen erst möglich. Wenn zudem die Bedingung erfüllt ist, dass die Absorption linear von der Konzentration abhängt, sind auch Aussagen über die Bandlücke der betrachteten Materialien zulässig [171–174]. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit stets überprüft und ist exemplarisch in Abbildung I.3.40 im Kapitel über den Abbau des Methylenblaus auf Seite 65 dargestellt.

Die XPS-Messungen der mit  $\text{TiO}_2$ -Partikeln belegten CNT-Probe erlauben Rückschlüsse auf die Oxidationsstufe des Titans (vgl. Abbildung I.3.11). Die Breite des  $Ti2p$ -Signals kann durch die Anpassung mit vier verschiedenen Signalen simuliert werden. Dabei wurde stets eine Spin-Bahn-Aufspaltung (spin-orbit splitting) von  $6,17 \text{ eV}$  und eine Peakbreite (FWHM<sup>18</sup>) von  $1,1 - 1,5 \text{ eV}$  zur Beschreibung der Signale benutzt. Die Anteile des dreiwertigen Titans ( $457,73 \text{ eV}$ ) im Titandioxid sind typisch und betragen etwa 10% der Gesamtfläche wohingegen das Hauptsignal des vierwertigen Titans 60% der Gesamtfläche beträgt [175]. Eine Normierung des gesamten Spektrums auf die Lage des  $C1s$ -Signals zu  $284,4 \text{ eV}$  wurde durchgeführt. Die Betrachtung der Signale des Kohlenstoffs und Sauerstoffs zeigt die für oberflächengebundenen Kohlenstoff typischen Werte [176]. Wobei die Intensität des Kohlenstoffsignals auf die Natur des Kompositmaterials hinweist. Im Signal des Sauerstoffs ist eine zusätzliche Bande bei  $532,4 \text{ eV}$  erkennbar.

<sup>18</sup> Engl. Full width half maximum, dt. Peakhalbwertsbreite / Peakbreite

Die Schulter bei höheren Bindungsenergien ist für oxidische Materialien typisch [175]. Die hohe Intensität dieser Schulter wird durch die in den Kohlenstoffnanoröhren enthaltenen C-O Funktionalitäten verursacht.



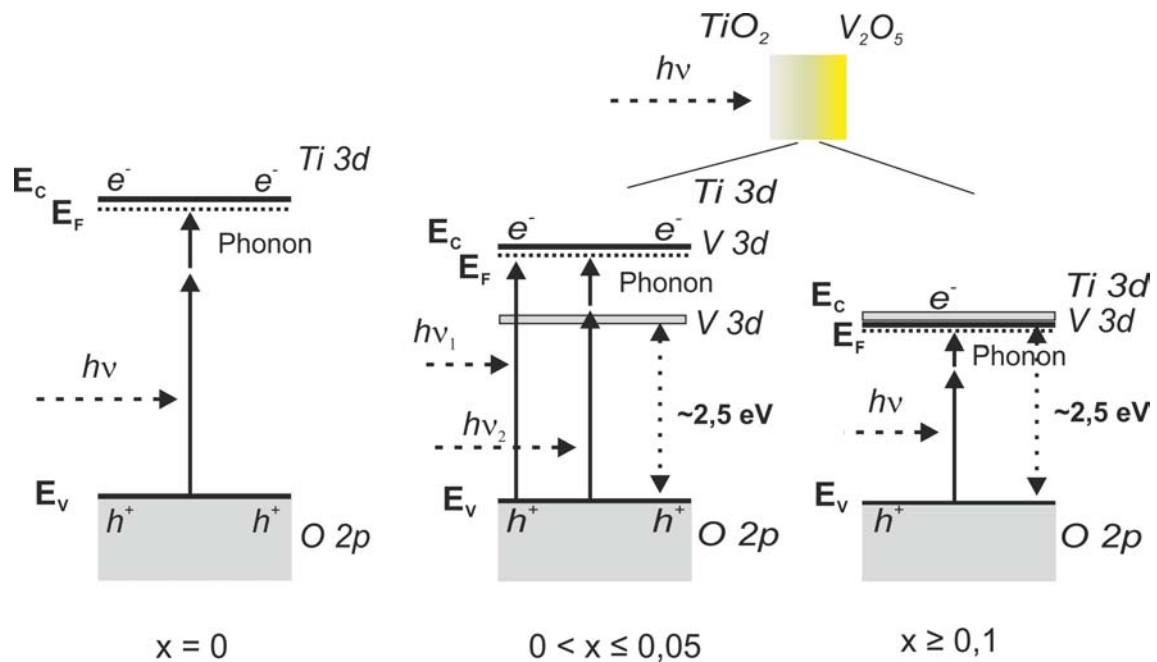
**Abbildung I.3.11.:** XPS-Spektrum der mit  $TiO_2$  beschichteten CNTs. Die intensive Bande des Kohlenstoffs wird im Übersichtsspektrum (schwarz, links oben) besonders deutlich. Da nur wenig Ti (grün, rechts unten) auf den CNTs abgeschieden wurde, ist die Bande des  $Ti2p$ -Niveaus von geringer Intensität. Die  $O1s$ -Bande (blau) zeigt eine Schulter bei 532,4 eV die auf oberflächengebundenen Sauerstoff hinweist. Auch das  $C1s$ -Signal (rot) kann nur durch die Simulation zweier Banden beschrieben werden. Dies weist auf das Vorhandensein von C-O-Bindungen an der Oberfläche der Proben hin [176].

### 3.2.2 Synthese von Kompositen aus Titanoxid-Vanadiumoxid und CNTs

Durch die Kombination von  $TiO_2$  und  $VO_x$  als Beschichtung auf CNTs ist es möglich die Bandlücke des Titandioxids zu verringern [177]. Hierdurch ist bei einer photoelektrischen oder -chemischen Anwendung die Anregung des Materials durch sichtbares Licht möglich. Da die Verwendung derartiger Komposite bisher lediglich in partikulärer Form und als Schichten untersucht wurde, soll im Rahmen dieser Arbeit eine Variante auf strukturierten leitfähigen Oberflächen wie geordneten CNTs untersucht werden [177–182]. Ein Schema zur Verdeutlichung der Synthesestrategie ist im oberen Teil von Abbildung I.3.12 dargestellt. Dieses Schema zeigt die synthetische Abfolge der herzustellenden Schichten. Die Reihenfolge der Oxide zur Synthese von Materialien für die Photokatalyse lässt sich dadurch festlegen. Zudem ist in Abbildung I.3.12 die



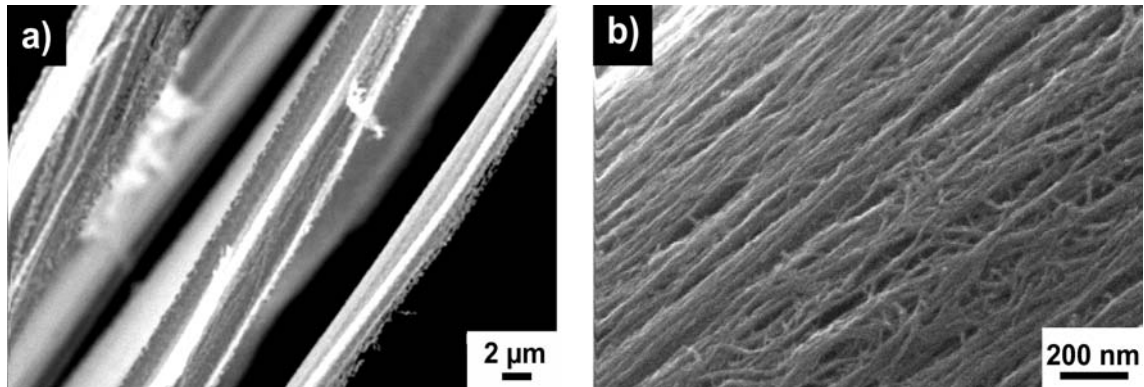
Bildung einer festen Lösung von Vanadium in  $\text{TiO}_2$  und ihr Einfluss auf die Bandlücke des Titan-dioxids dargestellt. Der CNT-Film wird zur Abscheidung der Metalloxide auf den CNTs zwischen



**Abbildung I.3.12.:** Schematische Darstellung der Bandlücke einer festen Lösung von  $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$  in Abhängigkeit der Vanadiumkonzentration  $x$  (nach [181]). Der Aufbau der Schichten aufeinander ist oberhalb des Bandlückenschemas farbig dargestellt. Der Übergangsbereich, der Bandlücke von  $\text{TiO}_2$  zu  $\text{V}_2\text{O}_5$ , ist durch den darunter dargestellten Übergang der Bandlücken gekennzeichnet. In diesem Bereich bildet sich eine feste Lösung von Vanadium in  $\text{TiO}_2$  durch Diffusion aus.

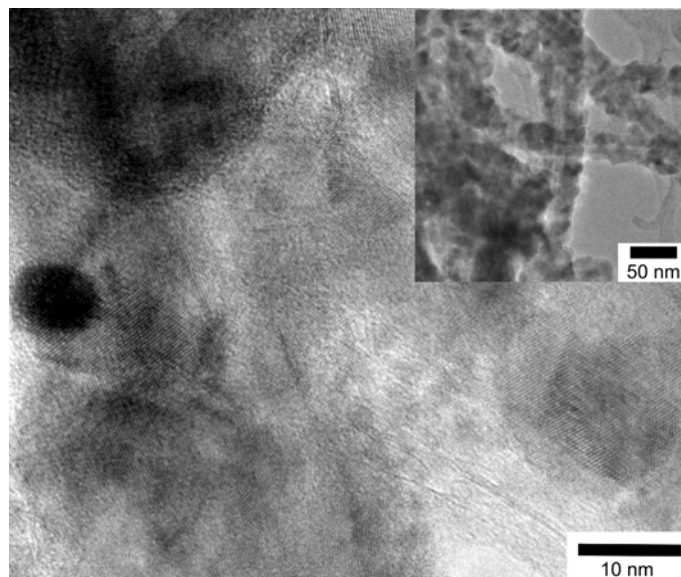
zwei PAOX-Membranen gelegt. Dies ermöglicht eine gleichmäßige Abscheidung der Metalloxide auf den CNTs. Die CNTs werden dabei durch ihre vergleichsweise gute elektrische Leitfähigkeit in dem Induktionsreaktor durch elektrische Induktion selektiv aufgeheizt. Die Oberfläche dieser CNTs dient so als Abscheidefläche für die Metalloxidpartikel. Die Abscheidung beginnt dabei mit der CVD-Abscheidung von Vanadiumoxidpartikeln auf den CNTs. Nach der Abscheidung der Vanadiumoxidpartikel werden Titandioxidpartikel auf den CNTs abgeschieden. Dabei dienen die bereits vorhandenen Vanadiumoxidpartikel als Kristallisationskeime für die Abscheidung des Titan-dioxids. Diese Reihenfolge ist sinnvoll, weil die typischen Bandlücken ( $3 - 3,4 \text{ eV}$ ) für  $\text{TiO}_2$  größer als die der Vanadiumoxide ( $1,8 - 2,5 \text{ eV}$ ) sind. In Titandioxid werden nur Photonen absorbiert, die eine größere Energie als die Bandlücke besitzen, diese Photonen besitzen eine zu große Energie um in den Vanadiumoxiden absorbiert zu werden. Zusätzlich bietet eine äußere Schicht von Titandioxid eine bessere chemische Stabilität als die von Vanadiumoxiden. Diese Stabilität ist für die photochemischen Reaktionen in wässrigen Medien notwendig, da sich stets eine saure bzw. alkalische Umgebung ausbildet (vgl. Abbildung I.2.13), in der das amphotere Vanadiumoxid nicht stabil ist. Eine REM-Aufnahme einer Probe, die mit Vanadiumoxid und Titandioxid beschichtet ist, zeigt Abbildung I.3.13. Darin ist die homogene Belegung der CNTs zu erkennen. Denn auch in der hohen Vergrößerung in Teilabbildung I.3.13b) sind keine

Partikel auf der CNT-Oberfläche zu erkennen. Dies ist ein Beleg für eine homogene filmartige Beschichtung der CNTs. Mittels TEM-Aufnahmen wird die Struktur der Beschichtung und die



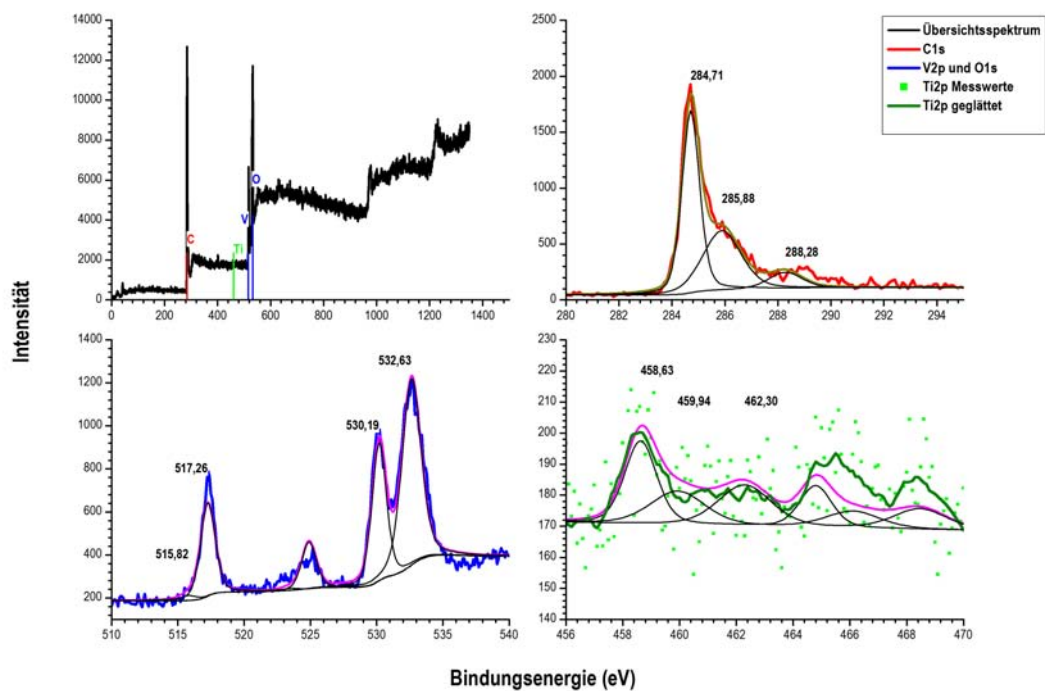
**Abbildung I.3.13.:** REM-Aufnahmen von mit Titan- und Vanadiumoxid beschichteten CNTs. In Bild a) sind die CNTs und die auf ihnen liegende Schicht erkennbar. Diese Schicht erweist sich bei weiterer Vergrößerung, in Bild b), als nahezu homogene Schicht auf den CNTs.

Größenverteilung der Partikel sowie ihre Kristallinität überprüft. Die HRTEM-Untersuchung der Struktur in Abbildung I.3.14 zeigt, dass die Größe der Kristallite etwa 10 nm beträgt. Diese geringe Partikelgröße erklärt auch weshalb diese im REM nicht zu erkennen sind. Die chemischen



**Abbildung I.3.14.:** TEM-Messung der mit Titan- und Vanadiumoxid beschichteten CNTs. Der Verlauf der Netzebenen zeigt deutlich die Größe der Kristallite. Zusätzlich wird im Insert die Homogenität der Beschichtung deutlich.

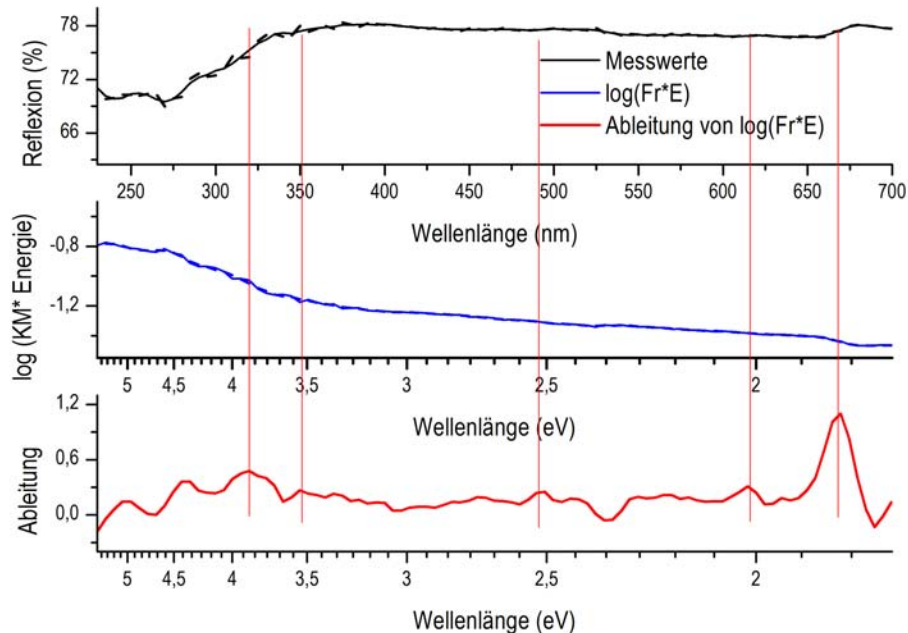
Umgebungen und die Oxidationsstufe des Titans und Vanadiums werden durch XPS-Messungen untersucht. Die XPS-Untersuchung des Kompositmaterials ist in Abbildung I.3.15 dargestellt. Die Schulter im Vanadiumsignal  $V2p^{3/2}$  bei 525,82 eV weist auf zwei unterschiedlichen Oxidationsstufen bzw. chemischen Umgebungen des Vanadiums in der Probe hin. Aus der Lage der Emissionsbande bei 517,26 eV, die typisch für  $V_2O_5$  ist, und der Bande bei 515,82 eV (VO oder  $V_2O_3$  in  $V_2O_5$ ) kann geschlossen werden, dass es sich um ein multivalentes Oxid des Vanadiums



**Abbildung I.3.15.:** XPS-Messung der Komposite aus mit Titan-, Vanadiumoxid- beschichteten CNT-Kompositmaterialien. Dargestellt sind das Übersichtsspektrum (schwarz, links oben) und die detaillierten Messbereiche der Bindungsenergien 280 – 294 eV (C 1s rot), 510 – 540 eV (O 1s und V 2p blau) und 456 – 470 eV (Ti 2p, grün). Die Intensität der Messung ist durch die raue Oberfläche gering. Zur Auswertung des Ti 2p-Signals muss eine Glättung der Messung durchgeführt werden. Bei den nicht markierten Banden handelt es sich um die Dublett-Aufspaltung der 2p-Banden des Titans und Vanadiums. Beide Metalle liegen in unterschiedlichen Oxidationsstufen in der Probe vor [175]. Auch für das Sauerstoffsignal (blau; 532,63 eV und 530,19 eV) und das Signal des Kohlenstoffs (rot) sind unterschiedliche chemische Umgebungen vorhanden [175].

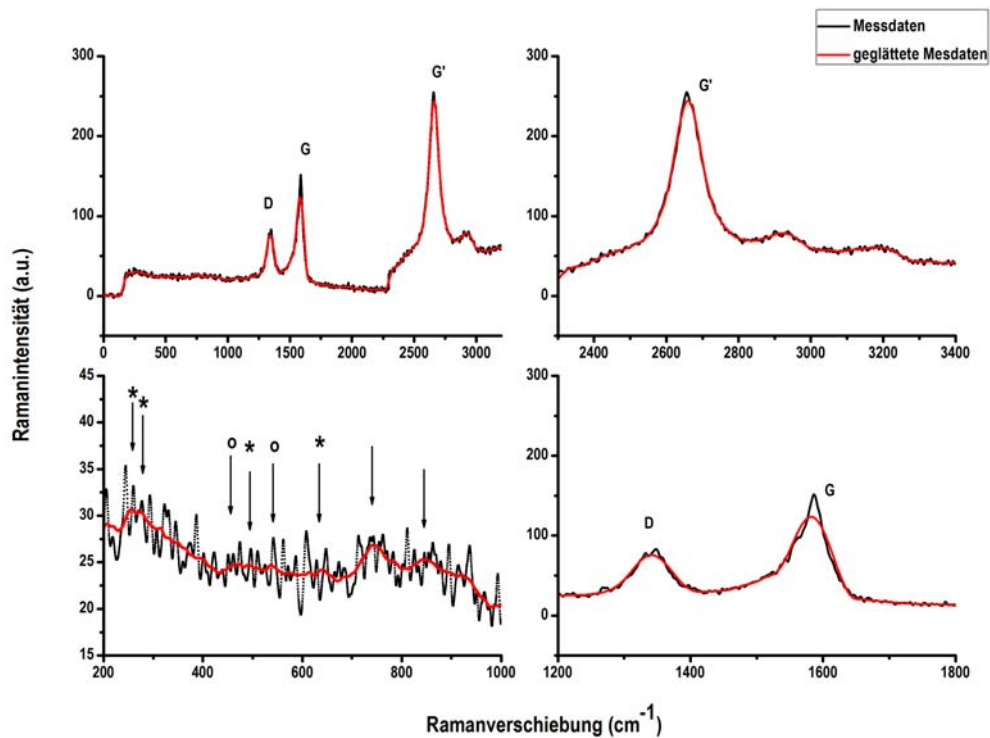
handelt [175]. Außerdem deutet das zweite Signal (blau: 530,19 eV und 532,63 eV) im Bereich der Bindungsenergien des O 1s-Signals auf das Vorliegen von mindestens zwei unterschiedlich gebundenen Sauerstoffspezies in der Probe hin. Eine Verbreiterung des Sauerstoffsignals des XPS-Spektrums ist für die verschiedenen Oxide des Vanadiums typisch [175, 183]. Allerdings ist die Form der Ausprägung des zweiten Sauerstoffsignals (532,63 eV) bei höheren Energien typisch für oberflächengebundenen Sauerstoff auf Kohlenstoffoberflächen [175]. Der Standardwert der Bindungsenergie des O 1s-Signals liegt für Oxide im Bereich von 529 – 530 eV [175]. Dieses Signal wird durch die C-O-Bindungen der Kohlenstoffnanoröhrenstruktur hervorgerufen und tritt in verschiedenen Kohlenstoffmaterialien mit unterschiedlicher Intensität an dieser Position auf [175]. Das Signal Ti 2p des Titans ist intensitätsschwach wobei seine Lage (458 – 459 eV) typisch für Titandioxid ( $Ti^{4+}$ ) ist [175, 176]. Die verschiedenen Oxidationsstufen in dem Material lassen sich auch durch die unterschiedlichen UV-VIS Absorptionen nachweisen. Daher sind im UV-VIS-Reflexionsspektrum (Abbildung I.3.16) der Komposit-Strukturen ebenfalls charakte-

ristische Absorptionsbanden für verschiedene Oxide des Vanadiums und Titans identifizierbar. Die Absorption des Titanoxids ist auch in dieser Messung von geringer Intensität im Vergleich zu den Absorptionen der Vanadiumoxide. Im UV-VIS-Reflektionspektrum des Kompositmaterials



**Abbildung I.3.16.:** UV-VIS-Reflexionsspektrum von mit Titan- und Vanadiumoxid beschichteten CNTs (oben). Die Messung wurde in Bariumsulfatverreibung der Probe durchgeführt. Die weiteren Graphen sind der dekadische Logarithmus des Produkts der Remission (aus den Reflexionswerten berechnet) mit der Energie (Mitte) und die Ableitung der Funktion (Mitte) zur Ermittlung der Absorptionskanten (unten). Die verschiedenen Absorptionen der Vanadiumoxide zeigen sich an den Absorptionsbanden bei 1,7 eV, 2 eV und 2,5 eV, die durch senkrechte rote Linien markiert sind.

sind die charakteristischen Absorptionen verschiedener Vanadiumoxide durch die Ableitung des dekadischen Logarithmus des Produktes der Remissionsfunktion und der Energie identifizierbar. Es ist eine UV-VIS-Absorptionsbande bei 1,7 eV, die dem  $\text{VO}_2$  zugeordnet werden kann, sichtbar. Die Absorptionsbanden bei etwa 2,5 eV und 2 eV sind für  $\text{V}_2\text{O}_5$  charakteristisch. Die Bande bei 3,5 eV ist eine charakteristische Bande für  $\text{TiO}_2$ . Die Banden oberhalb von 4 eV können nicht zugeordnet werden. Auch das Ramanspektrum I.3.17 der Probe belegt die Zusammensetzung aus verschiedenen Metalloxiden. Allerdings ist, wegen des hohen Kohlenstoffanteils der Probe, eine eindeutige Aussage über die Struktur der Metalloxide anhand der Ramanmessungen nicht möglich. Die Eindringtiefe der zur Anregung verwendeten Laserstrahlung beträgt bei diesen Messungen einige Mikrometer. Wogegen die Schicht der Metalloxide auf den CNTs nur wenige Nanometer stark ist (vgl. Abbildungen I.3.14 bzw. I.3.13). Die Lage der Banden für die Metalloxide sind in der vergrößerten Darstellung des Messbereichs von  $200 - 1000 \text{ cm}^{-1}$  (links unten) mit Pfeilen markiert worden. Dabei wurden die Banden der



**Abbildung I.3.17.:** Ramanuntersuchung bei einer Anregungswellenlänge von 514 nm der Titan-Vanadiumoxid-CNT-Komposite. Es lassen sich aus den geglätteten Messdaten (rot) bei vergrößerter Y-Achse (links unten) die für die Metalloxe intensivsten Banden erkennen. Die Positionen für Banden der Oxide des Titans und Vanadiums sind mit Pfeilen markiert. Die mit \* und o markierten Positionen symbolisieren die Lage der Banden der Oxide des Titans (o) und Vanadiums (\*). An den mit Pfeilen markierten Positionen ist eine Unterscheidung der Banden der Vanadiumoxide von denen der Titanoxide nicht möglich.

Vanadiumoxide mit einem Stern markiert und die Banden der Oxide des Titans mit einem Kreis markiert (vgl. Tabelle I.3.1).



---

### 3.3 Templatgestützte Synthese von dreidimensional geordneten Metalloxidnanoröhren in porösen Aluminiumoxidmembranen

---

#### 3.3.1 Gasphasenabscheidung von Metalloxidnanoröhren

---

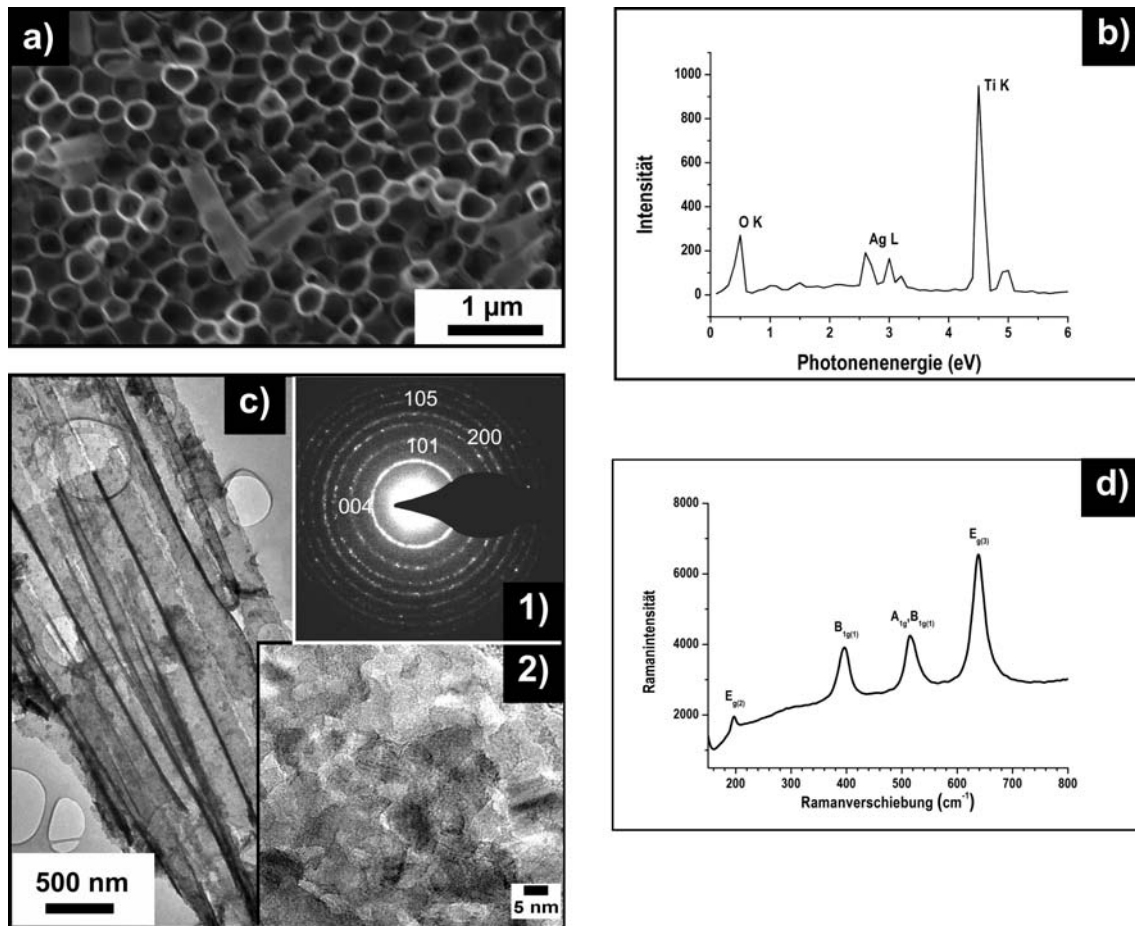
Zur Herstellung der Metalloxidnanoröhren werden die Alkoholate der Metalle als Vorläuferverbindung eingesetzt. Als ideale Abscheidetemperatur, die den notwendigen Kompromiss zwischen Abscheidung kristalliner Materialien und Abtrennbarkeit des Templates nach Kalzinierung ermöglicht, konnte eine Temperatur von 450°C ermittelt werden. Für die Abscheidung der Vanadium- und Titanoxidmaterialien durch die CVD-Synthese werden die Isopropoxide verwendet. Zur Abscheidung der Hafnium- und Zirkoniumoxidmaterialien mit der CVD-Methode werden deren *tert*-Butanolate eingesetzt.

---

#### Herstellung von Titandioxidnanoröhren mit der CVD-Methode

---

Titanoxidnanoröhren werden aus Titanetraisisopropanolat (TIP) durch die CVD-Synthesemethode hergestellt. Bei dieser Methode wird das auf 130°C erhitzte TIP bei einem Druck von 20 *mbar* verdampft. Dabei wird der TIP-Dampf durch einen Argonstrom von 5 – 15 *sccm* in die heiße Zone des Reaktors transportiert. Die 450°C heiße Oberfläche der Membran bewirkt die Zersetzung des Vorläufers wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben [114]. Die entstehenden Zersetzungsprodukte des Titanalkoholats werden in den Porenwänden des PAOX-Templats abgeschieden. In Abbildung I.3.18 ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme der mit der templatgestützten CVD-Methode hergestellten Titanoxidnanoröhren zu sehen. Das PAOX-Templat konnte vollständig mittels einmolarer Natronlauge aufgelöst werden. TEM-Aufnahmen (Abbildung I.3.18c) der Nanoröhren belegen, dass es sich um nanokristallines Material (Abbildung I.3.18c, 2) handelt. Die polykristalline Struktur der Röhren wird durch die Ausbildung von Ringen in der SAED-Aufnahme (Insert 1) der TEM-Aufnahme der Titanoxidnanoröhren I.3.18c) nachgewiesen. Die Peakpositionen der Banden der Ramanmessung I.3.18d) wurden durch Lorentzfunktionen bestimmt. Das Auftreten der  $E_{g(2)}$ -Schwingung und der Habitus der weiteren Ramanschwingungen stimmen mit denen für nanokristallines Anatas mit einer Partikelgröße zwischen 20 und 40 *nm* überein [163, 184]. Die  $E_{g(1)}$ -Bande des  $\text{TiO}_2$  wird nur beobachtbar, wenn die Partikelgröße zwischen 20 und 40 *nm* liegt [184]. Die XPS-Messung der Nanoröhren ergibt, dass es sich um Material handelt, dessen Titananteil zu 60%  $\text{Ti}^{4+}$  enthält. Die restlichen 40% des Titananteils können zu 31% der Oxidationsstufe  $\text{Ti}^{3+}$  zugeordnet werden [175]. Die fehlenden 9% sind durch die Aufladung der Probe während der Messung nicht eindeutig zuzuordnen. Diese Aufladung während der Messung bedingt eine Verschiebung des Spektrums entlang der X-Achse hin zu größeren Bindungsenergien [176]. Dadurch werden zusätzliche Signale bei höheren Bindungsenergien generiert. Dieser Effekt zeigt sich in den Bindungsenergien sämtlicher Elemente

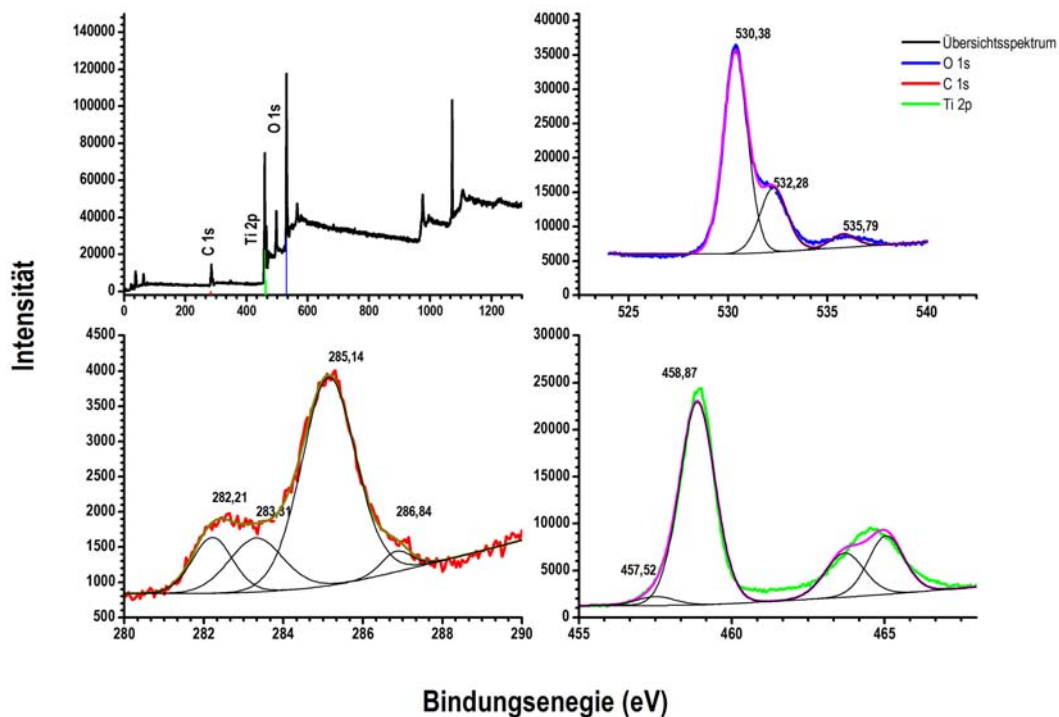


**Abbildung I.3.18.:** a) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von mit Hilfe der templatbasierten CVD-Methode hergestellten Titandioxidnanoröhren. b) EDX-Spektrum der REM-Aufnahme der TiONTs aus a). c) TEM-Aufnahme eines Bündels von TiONTs. Das Insert 1) ist die Elektronenbeugungsaufnahme von 2). In 2) ist eine HRTEM-Aufnahme einer der Wände der TiONTs zusehen. Deutlich wird darin die polykristalline Natur der nanokristallinen Partikel. In Abbildung d) ist das Ramanspektrum (Wellenlänge des zur Anregung verwendeten Lasers 514 nm) der TiONTs dargestellt. Darin sind die für  $\text{TiO}_2$  in der Anatasphase typischen Banden mit ihren Positionen markiert [163].

der Probe. So ist er in den Signalen bei 535 eV im  $O1s$ -Bereich des Spektrums, bei 460 eV im  $Ti2p$ -Bereich und ist auch im  $C1s$ -Bereich des Spektrums am Signal bei 283 eV sichtbar. In der XPS-Messung zeigt sich die für oxidische Materialien typische Schulter bei 532 eV im Bereich der Bindungsenergie des Sauerstoffs (vgl. Abbildung I.3.19, blau). Das Spektrum des Kohlenstoffs weist ebenfalls mehrere Banden auf, die C-O- und C-C-Bindungen zugeordnet werden können. So wird die Bande bei 282 eV durch C-C-Bindungen an der Oberfläche der Struktur verursacht [176].

Die Farbe des mittels CVD-Synthese hergestellten Materials variiert zwischen dunkelblau und schwarz, weshalb von der Ausbildung von substöchiometrischen Phasen des  $\text{TiO}_2$ -Materials, welche die Bildung von sog. Farbzentren ermöglicht, ausgegangen wird. Zur Überprüfung der Bandlücke, die die Lichtabsorption verursachen kann, wird eine UV-VIS-Messung der mit Bariumsulfat verdünnten Probe durchgeführt. Daraus konnte eine Bandlücke der Nanoröhren von



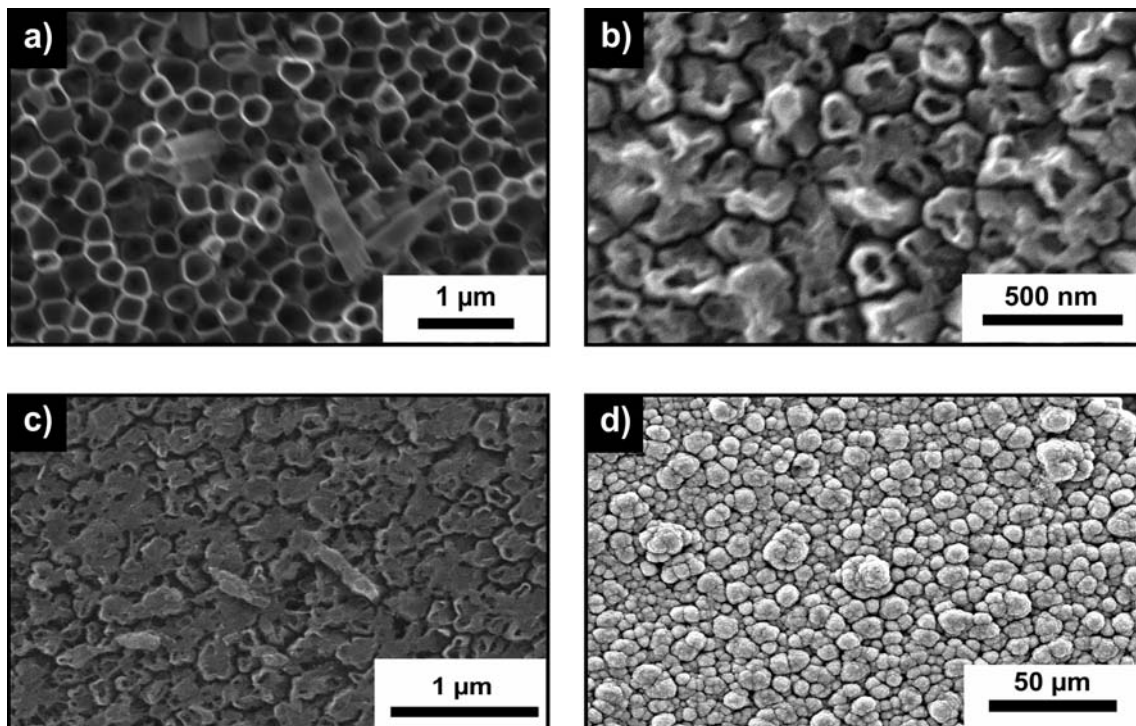


**Abbildung I.3.19.:** XPS-Untersuchungen der kalzinierten mittels CVD-Methode hergestellten Titanoxidnanoröhren. Das Übersichtsspektrum der Messung ist links oben in schwarz dargestellt. In grün ist (rechts unten) der Bereich 455 – 467 eV der Bindungsenergie der 2p Emission des Titans abgebildet. In blau ist darüber (oben rechts) der für die O1s Emission des Sauerstoffs relevante Bereich der Bindungsenergie 525 – 540 eV gezeigt. Im vergrößerten Bereich der Bindungsenergien des O1s ist die für Oxide typische Schulter bei höheren Energien 532 eV erkennbar. In den vergrößerten Ausschnitten der Messung des Bindungsenergiebereichs des Kohlenstoffs (rot, unten links) 280 – 290 eV sind für C-O-R (286 eV) und C-C-Bindungen (282,3 eV) typische Bindungsenergien beobachtbar [175].

3,5 eV bestimmt werden. Allerdings kann diese nicht für die dunkle Farbe der Nanotubes verantwortlich sein. Weitere Absorptionen ließen sich in diesem Material nicht spezifisch nachweisen. Für Titanoxidnanoröhren ist bekannt, dass sich sog. Farbzentren ausbilden. Auf Grund dieser wird von verschiedenen dunklen Farbtönen bei den Nanoröhren aus Titandioxid berichtet [163, 185–188].

Die Untersuchungen zum Bildungsverhalten des Titanoxids zeigen, dass zunächst bevorzugt die Poren des PAOX-Templats befüllt werden (vgl. Abbildung I.3.20a). Bevor sich durch eine weitere Befüllung der Poren eine Deckschicht ausbildet, erhöht sich zunächst die Wandstärke der Röhren (vgl. Abbildung I.3.20b). Deshalb ist durch die Abscheidezeit eine Kontrolle über die Wandstärke der Titandioxidröhren möglich. Eine weitere Erhöhung der Precursormenge führt zu der Ausbildung einer partiellen Deckschicht auf einer Seite des Templates (vgl. I.3.20c). Die Bildung einer abgeschlossenen Deckschicht kann durch weitere Zugabe von Precursor erzielt werden (vgl. Abbildung I.3.20d). Die Bildung der Deckschichten geht unmittelbar mit einem Anstieg des Druckverlustes zwischen Reaktoreingang und Ausgang einher. So zeigt die

Aufzeichnung des Druckverlusts während der Reaktion einen plötzlichen Druckanstieg auf der Seite des Gaseinlasses und einen gleichzeitigen Druckabfall auf der zur Pumpe führenden Seite des Reaktors. Dies deutet auf die Bildung der Deckschicht zu einem bestimmten Zeitpunkt der Reaktion hin. Dies führt dazu, dass weniger Vorläufergas in die Poren eindringt und somit die Verweilzeiten vor dem Reaktor zunehmen. REM-Aufnahmen von Titanoxidnanoröhren aus PAOX-Templaten, die bei unterschiedlichen Abscheidezeiten von Titanoxid beschichtet wurden, sind in der nachfolgenden Abbildung I.3.20 dargestellt. Aus diesen Messungen wird bei der Betrachtung, der durch verschiedene Abscheidezeiten hergestellten Proben der oben postulierte Mechanismus verständlich.



**Abbildung I.3.20.:** REM-Untersuchungen der unterschiedlichen Belegung von PAOX-Templaten durch Variation der Abscheidezeiten. Eine Steigerung der Abscheidezeit führt ausgehend von vollständig geöffneten TiONTs in **a)** zu einer geschlossenen Deckschicht in **d)**. Auch die Wände der resultierenden TiONTs sind bei längerer Prozessierung **b)** dicker als in der Standardreaktion **a)**. Der Übergang zur Deckschicht **d)** erfolgt wie in **c)** dargestellt durch eine weitere Verdickung der Wände und teilweisen Verschluss der TiONTs. Stäbe konnten aus den Templaten auf diesem Weg nicht erzeugt werden.

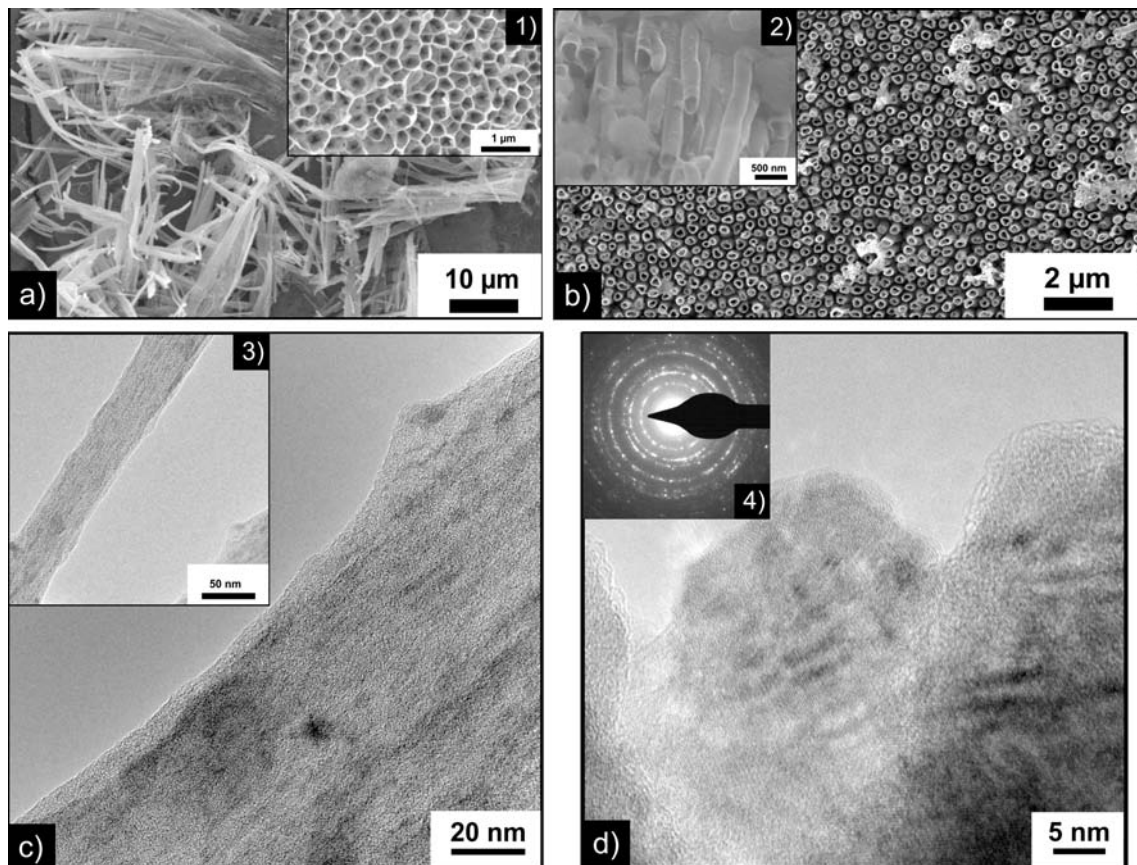
---

### Herstellung von Vanadiumoxidnanoröhren in Aluminiumoxidtemplaten durch Gasphasenabscheidung

---

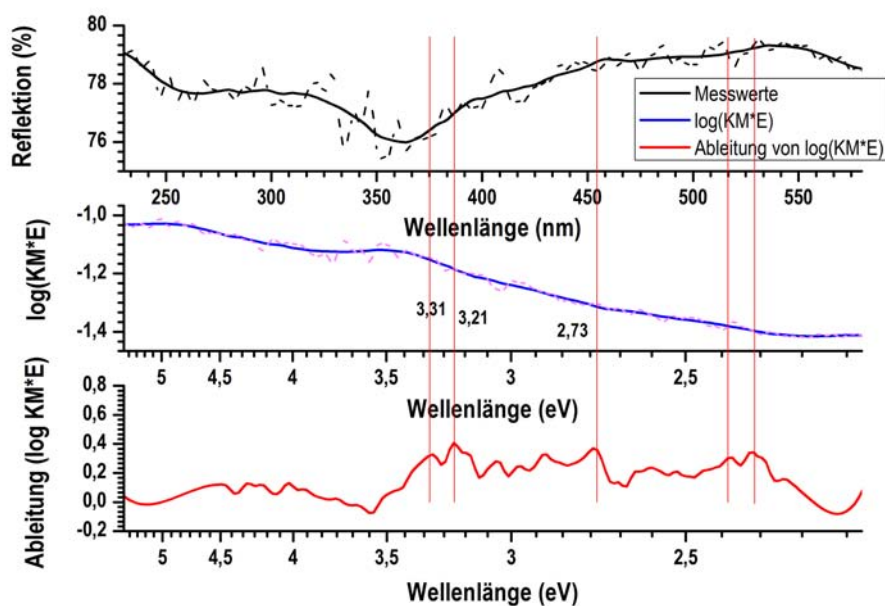
Die Abscheidung des Vanadiumoxids unter Sauerstoffausschluss führt zu substöchiometrischen Vanadiumoxiden. Vanadium bildet auch in niedervalenten Oxiden als +V (in  $V_2O_5$ ) stabile Verbindungen aus. Daher wird bei der Abscheidung des Vanadiumoxids unter Sauerstoffausschluss ein gemischtvalentes Oxid erhalten [113, 189, 190]. Diese Vanadiumoxidnanoröhren können

durch Temperaturbehandlung an Luft in reines Vanadiumpentoxid ( $V_2O_5$ ) umgewandelt werden. Eine Temperaturbehandlung bei  $450^\circ\text{C}$  im Röhrenofen unter Argonatmosphäre ist dabei notwendig, um das nach der Synthese noch instabile Material in stabilere Nanoröhren umzuwandeln. Nach der beschriebenen Temperaturbehandlung lässt sich das PAOX-Templat mit Hilfe von Natronlauge entfernen und es werden Vanadiumoxidnanoröhren (vgl. Abbildung I.3.21) erhalten. Dabei ist die Aufnahme der Öffnungen der Röhren als Insert 1) in I.3.21 und in I.3.21b)



**Abbildung I.3.21.:** REM-Untersuchungen von Vanadiumoxidnanoröhren aus einer templatgestützten CVD-Synthese. In a) sind die REM-Aufnahmen eines Bündels aus Vanadiumoxidnanoröhren dargestellt. Das Insert zeigt die Draufsicht auf ein solches Bündel. b) zeigt die Draufsicht auf eine großflächige Anordnung aus Vanadiumoxidnanoröhren. Die TEM-Untersuchungen c) und d) der Vanadiumoxidnanoröhren zeigen den Aufbau der Wände der Röhren. Diese bestehen aus polykristallinen nanoskaligen Kristalliten, wie die SAED-Messung 4) belegt.

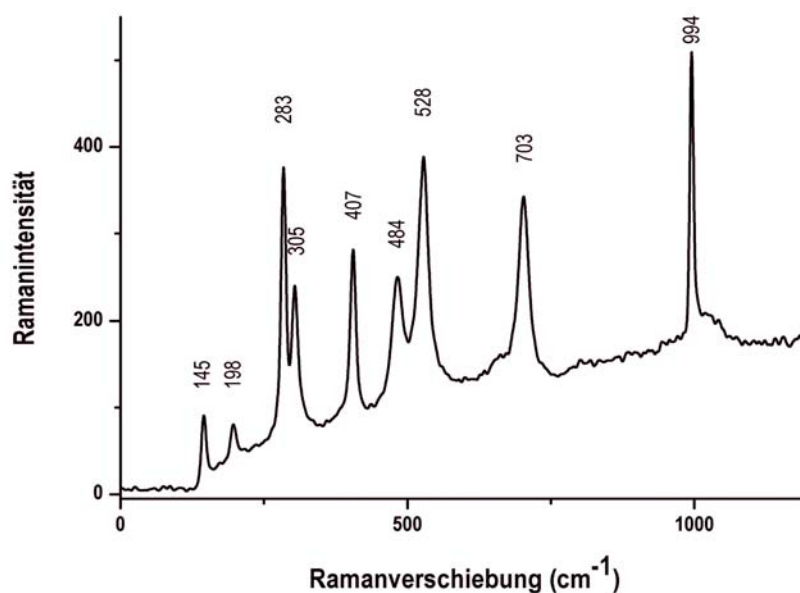
abgebildet. Abbildung b) in I.3.21 gibt die Ordnung der VONTs zueinander wieder. Wobei das Insert 2) belegt, dass es sich um Nanoröhren handelt, da die Wände und Öffnungen der Röhren in dieser Aufnahme sichtbar sind. Die TEM-Messungen in der Abbildung I.3.21 c) und d) zeigen, dass auch diese Röhren aus polykristallinen Nanopartikeln bestehen. Die Kristallinität der Probe wird mit SAED-Messungen (vgl. Abbildung I.3.214) sowie durch Raman- sowie XPS-Messungen nachgewiesen. Die Bestimmung der Phase der kristallinen Partikel aus denen die Vanadiumoxidnanoröhren bestehen wird komplementär durch SAED-, UV-, Raman- (vgl. Abbildung I.3.23 und Tabelle I.3.2) und XPS-Messungen durchgeführt. Die UV-VIS-Reflexionsmessung (vgl. Ab-



**Abbildung I.3.22.:** UV-VIS-Reflexionsspektrum von Vanadiumoxidnanoröhren (oben). Die Messung wurde in Bariumsulfatverreibung der Probe durchgeführt. Die weiteren Graphen sind der dekadische Logarithmus des Produkts der Remission (aus den Reflexionswerten berechnet) mit der Energie (mitte) und die Ableitung der Funktion (mitte) zur Ermittlung der Absorptionskanten (unten).

bildung I.3.22) ergibt, dass sich im Bereich kleiner Energien (unter 3 eV) mehrere Absorptionskanten befinden. Diese sind in der Abbildung I.3.22 durch vertikale rote Linien markiert. Die Lage und Anzahl dieser Absorptionskanten verdeutlicht, dass es sich nicht um eine einziges Oxid des Vanadiums handeln kann [191–193]. Deshalb wird auch von  $\text{VO}_x$  und nicht von einem bestimmten Oxid im Bezug auf die Vanadiumoxidnanoröhren gesprochen. Das Ramanspektrum der Vanadiumoxidnanoröhren zeigt gemäß der Literatur, dass alle Banden (vgl. Tabelle I.3.2) des Vanadiumpentoxids  $\text{V}_2\text{O}_5$  vorhanden sind [161].





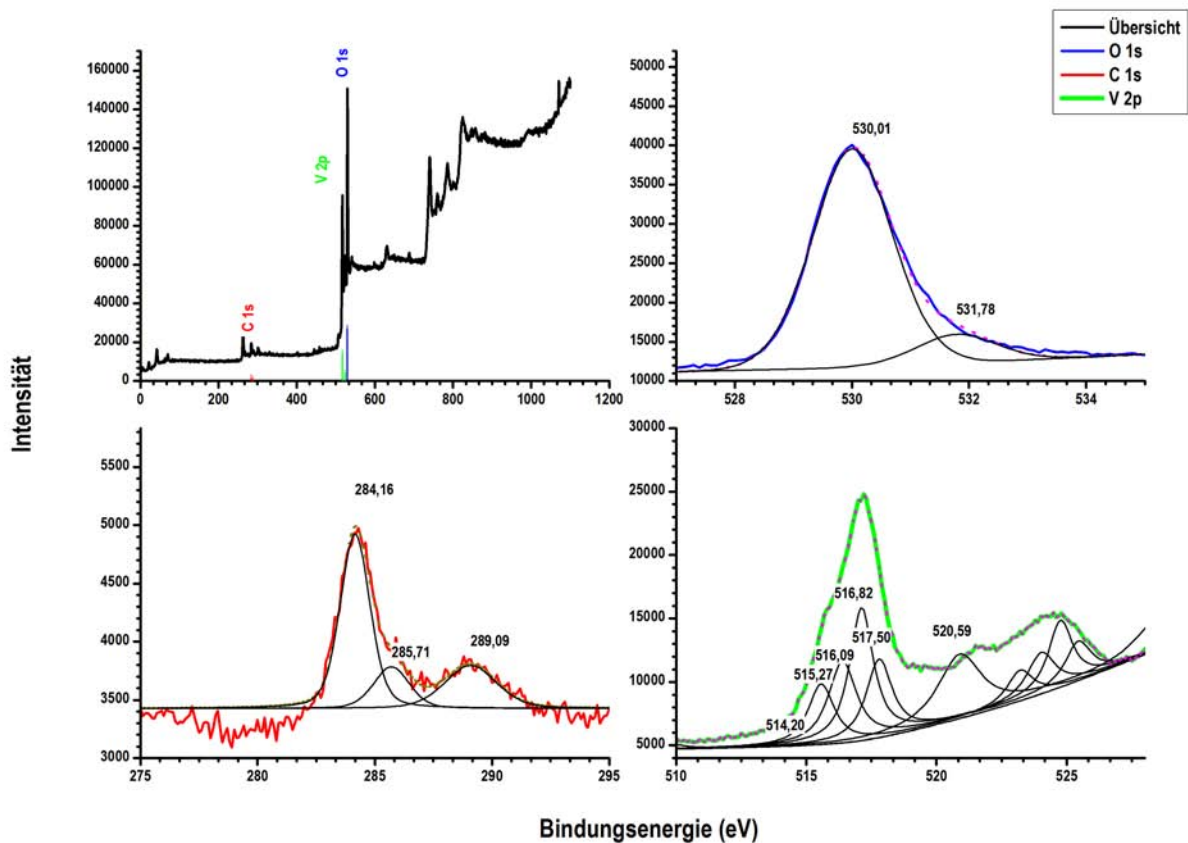
**Abbildung I.3.23.:** Raman-Untersuchung von Vanadiumoxidnanoröhren. Die Peakpositionen sind durch die X-Positionen der Lorentzfits an die Signale definiert worden. Die Banden lassen sich den verschiedenen Schwingungen in Vanadiumoxid  $V_2O_5$  gemäß der Literatur (vgl. Tabelle I.3.2) zuordnen [161]. Sämtliche Banden für  $V_2O_5$  der Literatur stimmen mit den beobachteten Schwingungen überein.

**Tabelle I.3.2.:** Ramanschwingungsmoden verschiedener Vanadiumoxide und deren Zuordnung zu den entsprechenden Schwingungen [161].

$V_6O_{13}$ $\nu[cm^{-1}]$	Zuordnung	$V_2O_5$ $\nu[cm^{-1}]$	$VO_2$ $\nu[cm^{-1}]$
94	$\delta(O_2V_2)n$	104	139
137	$\delta(O_2V_2)n$	146	
188	$\delta(O_2V_2)n$	198	192
			223
			263
275	$\delta(O-V)$	285	
300	$\delta(O-V_3)$	305	308
			388
403	$\delta(O-V)$	406	
475	$\delta(O-V_2)$	483	500
520	$\nu(O-V_3)$	528	614
684	$\nu(O-V_2)$	702	
990	$\nu(O-V)$	996	

---

Das Vorhandensein verschiedener Oxidationsstufen des Vanadiums wird durch das XPS-Spektrum (vgl. Abbildung I.3.24) der Vanadiumoxidnanoröhren bestätigt. Hiermit kann auch die Beobachtung erklärt werden, dass es mehrere Absorptionskanten des Vanadiumoxids im UV-VIS-Spektrum gibt. Der Bereich der Bindungsenergien des  $V2p$ -Signals in Abbildung I.3.24 (grün) weist eine Verbreiterung des Signals auf, die sich durch die Anpassung des Signals mit drei verschiedenen Oxidationsstufen des Vanadiums deuten lässt ( $512,98\text{ eV } V^{2+}$ ,  $515,64\text{ eV } V^{3+}$  oder  $V^{4+}$ ,  $517,18\text{ eV } V^{5+}$ ). Auch in den Bereichen des XPS-Spektrums der Bindungsenergien des Sauerstoffs (blau) und des Kohlenstoffs (rot) lassen sich unterschiedliche chemische Umgebungen für diese zuordnen. Im Bereich der Bindungsenergien des  $C1s$ -Signals zeigt sich bei  $284,16\text{ eV}$  eine typische Bande, die auf die C-C-Bindungen aus aliphatischen adsorbierten Kohlenwasserstoffverbindungen zurückgeführt werden kann. Bei  $285,71\text{ eV}$  und  $289,09\text{ eV}$  sind die Banden des Kohlenstoff, die polaren Verbindungen zugeordnet werden können, zu erkennen. Die Banden des Sauerstoffs sind auf unterschiedliche oxidische chemische Umgebungen zurückzuführen. [176]



**Abbildung I.3.24.:** XPS-Messung der Vanadiumoxidnanoröhren. Die  $V2p_{3/2}$  Banden (grün) weisen eine Verbreiterung auf, die sich durch unterschiedliche Vanadiumsignale beschreiben lassen ( $515,27 \text{ eV } V^{2+}$ ,  $516,09 \text{ eV } V^{3+}$ ,  $516,82 \text{ eV } V^{4+}$ ,  $517,5 \text{ eV } V^{5+}$ ) [175]. Die Anpassung der Banden wurde mit der Software XPSPeak41 durchgeführt, wobei die Spin-Bahn-Aufspaltung mit  $6,17 \text{ eV}$  und die Halbwertsbreite (FWHM) der Banden zwischen  $1,1$  und  $1,6 \text{ eV}$  festgesetzt wurde. Auch in den Spektrenbereichen der Bindungsenergien des Sauerstoffs  $O1s$  (blau) und des Kohlenstoffs  $C1s$  (rot) finden sich für die Elemente verschiedene chemische Umgebungen.

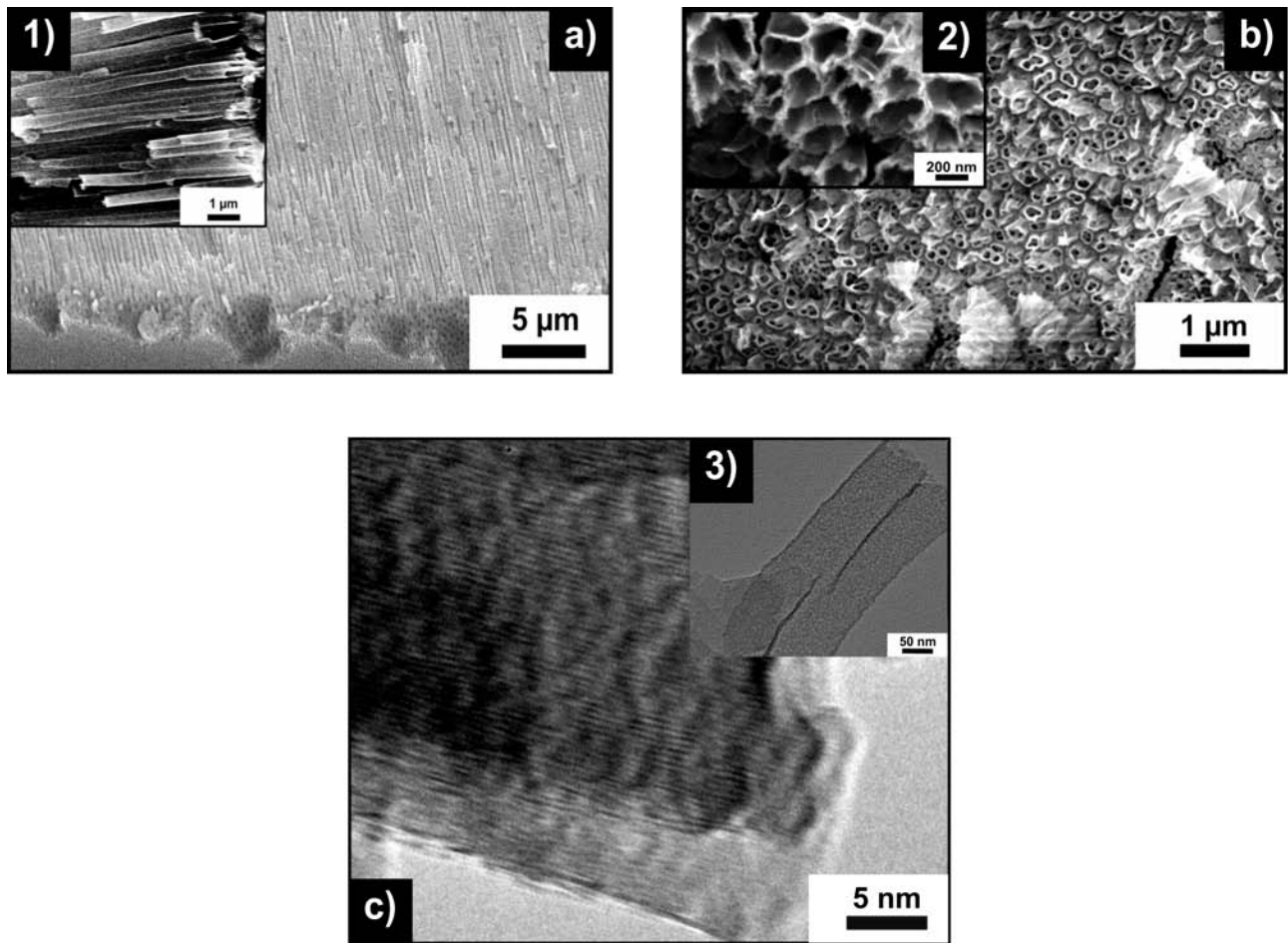
---

### Herstellung von Zirkonium- und Hafniumoxidnanoröhren in Aluminiumoxidtemplaten durch Gasphasenabscheidung

---

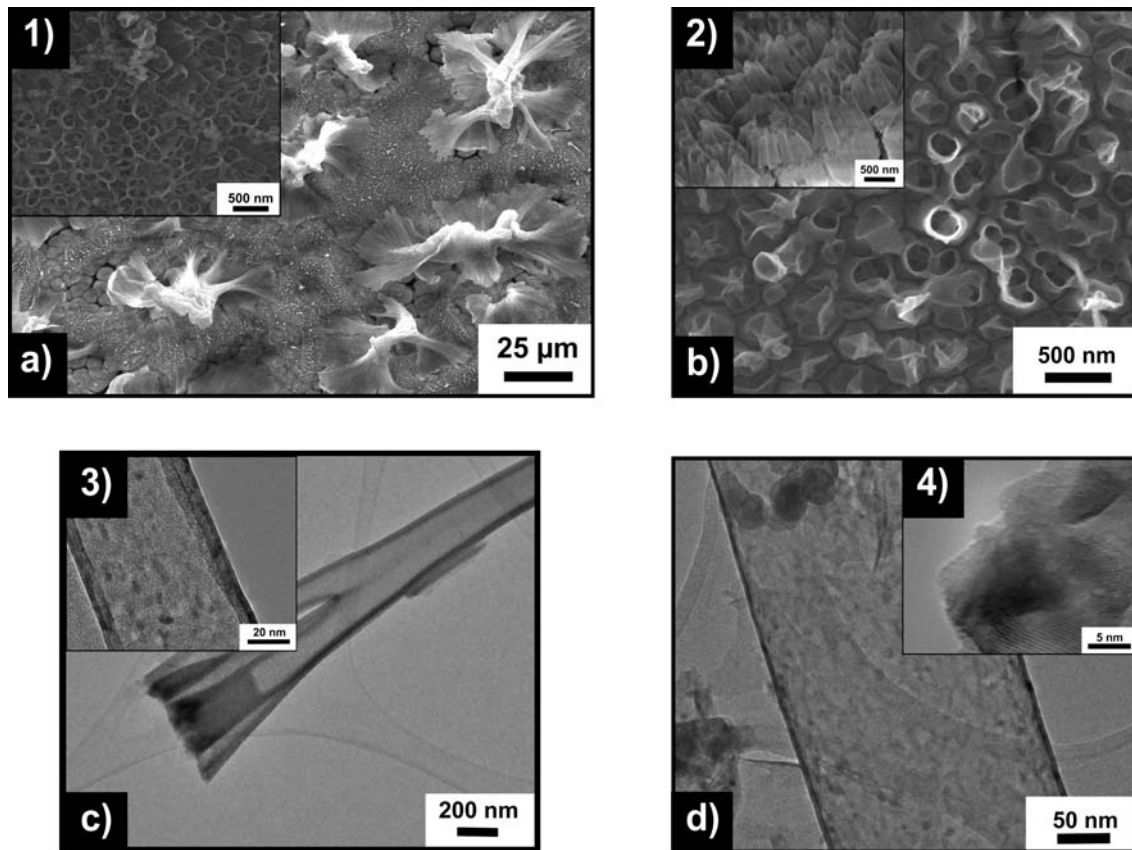
Die Herstellung der Zirkon- und Hafniumoxidnanoröhren wird auf Grundlage Herstellungsmethode, die zur Synthese der Titan- und Vanadiumoxidnanoröhren beschrieben wurde, durchgeführt. Die Verdampfungspunkte der Vorläufer für Hafnium- und Zirkoniumoxid liegen bei  $110^\circ\text{C}$ . Die Abscheidetemperatur ist wiederum  $450^\circ\text{C}$ . Die in den Templaten abgeschiedenen Strukturen werden mit Hilfe von Natronlauge vom Aluminiumoxid befreit. Die Abbildungen I.3.25 und I.3.26 zeigen die erfolgreiche Synthese der Nanoröhren aus Hafnium- und Zirkoniumoxid, ausgehend von den Alkoxidvorläufern  $\text{Hf}(\text{OtBu})_4$  und  $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ . Der Vergleich der elektronenmikroskopischen Untersuchungen von Zirkon- und Hafniumnanoröhren zeigt, dass es trotz des ähnlichen Aufbaus der Strukturen aus nanoskaligen Kristalliten große Unterschiede in morphologischen Erscheinung der Strukturen gibt. Die Hafniumoxidnanoröhren weisen eine höhere





**Abbildung I.3.25.:** In a) und b) sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der synthetisierten Hafniumoxidnanoröhren nach der Entfernung des Templates dargestellt. Die Inserts 1), 2) zeigen REM-Aufnahmen der freigeätzten Hafniumoxidnanoröhren bei höherer Vergrößerung. Die TEM-Untersuchung dieser Röhren belegt die homogene kristalline Struktur der Hafniumoxidnanoröhren 1). In der HRTEM-Aufnahme c) sind Netzebenen der nanoskaligen Kristallite der HfONTs zu erkennen.

Stabilität im Vergleich zu den Zirkoniumnanoröhren auf. Dies wird an der parallelen Ausrichtung der Nanoröhren im Gegensatz zu den Bündelstrukturen der Zirkoniumnanoröhren deutlich. Beide Materialien sind analog hergestellt, freigeätzt, gewaschen und getrocknet worden. Dennoch sind die Hafniumoxidnanoröhren stabiler und neigen kaum zur Ausbildung von Bündelstrukturen. Dagegen sind die Zirkonoxidnanoröhren für den Elektronenstrahl des Mikroskops (Beschleunigungsspannung 15 keV) nahezu transparent und weisen nur einen geringen Kontrast auf. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen der Hafnium- und Zirkoniumoxidnanoröhren belegen, dass es sich bei den Oxiden um aus nanoskaligen Kristalliten aufgebaute Nanoröhren handelt. Mit Ramanmessungen werden die Phasen der Materialien analysiert (Abbildung I.3.27). Die Zuordnung der gemessenen Ramanbanden wird in Übereinstimmung mit der Literatur gemäß Tabelle I.3.1 vorgenommen. Die Zuordnung der Ramanbanden gibt Hinweise auf die Bildung der tetragonalen Phase des Zirkondioxids. Die tetragonale Phase des  $ZrO_2$  ist durch die Bande bei  $280\text{ cm}^{-1}$  charakterisiert [166, 195]. Wohingegen für monoklines  $ZrO_2$

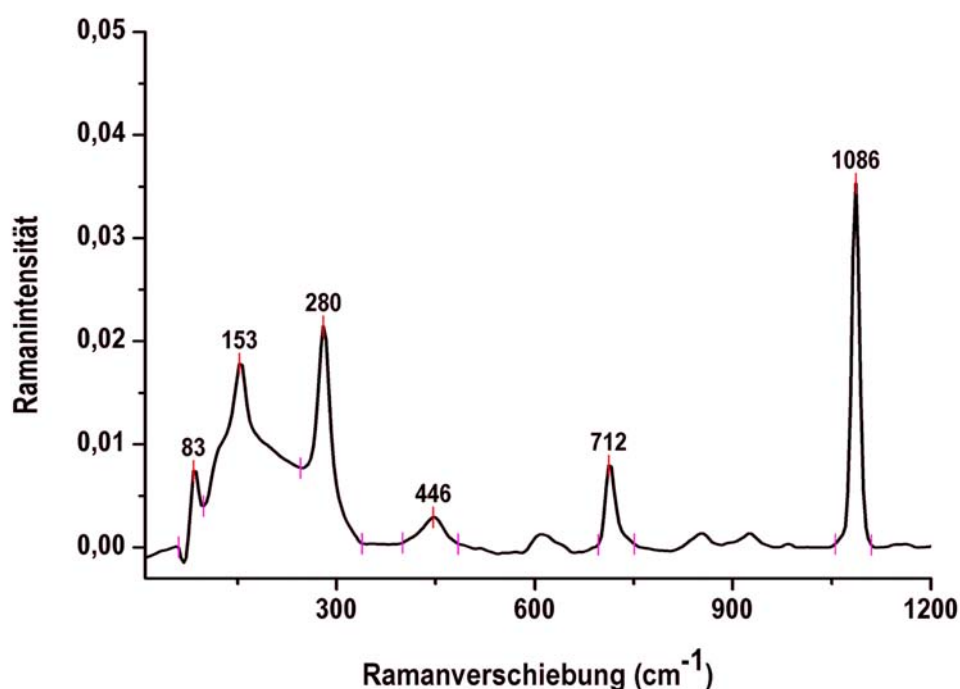


**Abbildung I.3.26.:** In Abbildung a) und b) sind rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der Zirkoniumoxidnanoröhren dargestellt. Dabei ist die Ausbildung der Bündelstrukturen in den Abbildungen a) und dem Insert 2) deutlich erkennbar. In c) und d) sind TEM-Untersuchungen der Zirkoniumoxidnanoröhren dargestellt. Das HRTEM-Insert 4) belegt, dass die Kristallite eine Größe von etwa 10 nm besitzen.

zwei Banden bei  $179$  und  $190\text{ cm}^{-1}$  erwartet werden [166, 195]. Das vorliegende Spektrum weist keine zweite Bande im betreffenden Bereich auf. Da es sich um Nanopartikel handelt, ist die Intensität der Banden in der Ramanmessung bei kleinen Wellenzahlen  $153\text{ cm}^{-1}$  erhöht und die Banden sind verbreitert und zu kleineren Wellenzahlen verschoben, wodurch die Auswertung der Banden erschwert wird [196]. Die starke Fluoreszenz des Hafniumoxids ließ keine Auswertung der Ramanuntersuchungen zu.

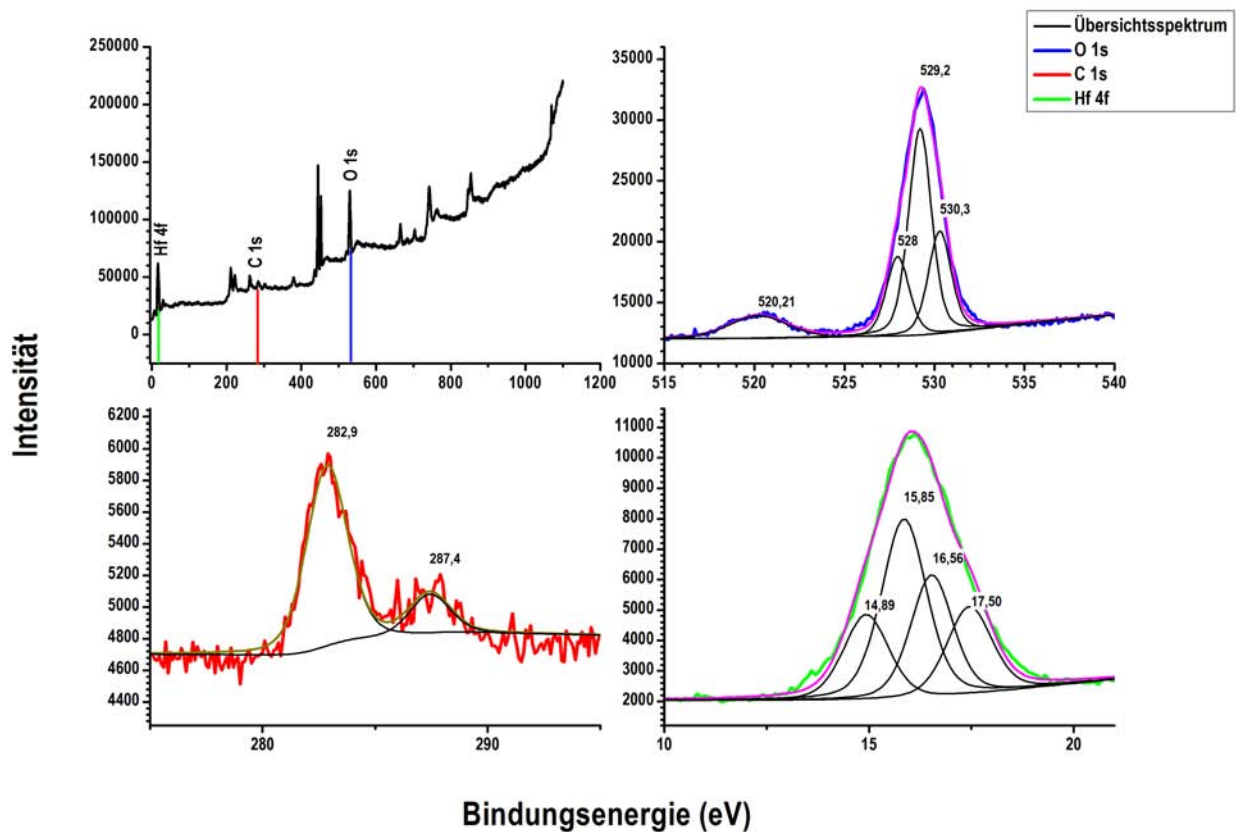
Hier sollte ein Dublett mit einer Spin-Orbitalaufspaltung von ca.  $1,6\text{ eV}$  vorliegen [175, 176]. Typische Werte des  $\text{Hf}^{4+}$ -Signals liegen bei einem Wert von  $15,85\text{ eV} - 17,24\text{ eV}$  für die  $\text{Hf}4f_{7/2}$ -Bande des Dubletts<sup>19</sup>. Allerdings wird in der Literatur von verschiedenen Habita der XPS-Banden des Hafniums berichtet [160, 175, 176]. Dabei ist die Größe der Aufspaltung der  $4f$ -Signale ausschlaggebend. Eine Anpassung der Bande durch mehrere Signale ist dabei ebenfalls üblich, wobei sich der Anteil an  $\text{Hf}^{4+}$  aus dem Verhältnis der Flächen der Signale ermitteln lässt [175]. Für metallisches Hafnium wird von einem  $\text{Hf}4f_{7/2}$  Signal bei  $14,9\text{ eV}$  berichtet [176]. Ein Signal bei diesen Bindungsenergien kann in der Probe nicht beobachtet

<sup>19</sup> Eine Spektrenverschiebung um  $1,6\text{ eV}$  zwecks Kalibration gg  $\text{C}1s$  zu  $284,5\text{ eV}$  muss einberechnet werden.

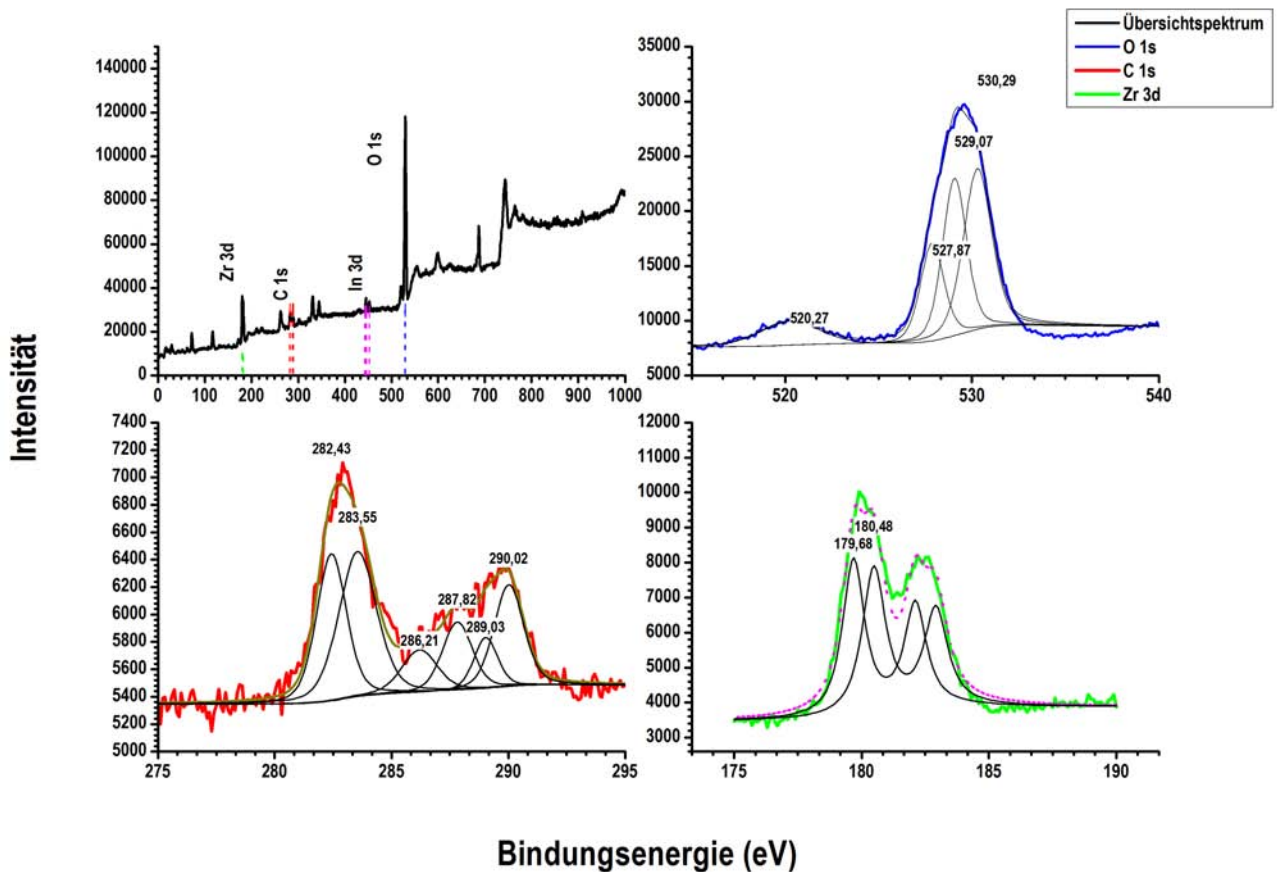


**Abbildung I.3.27.:** Ramanuntersuchungen der Zirkoniumdioxidnanoröhren bei einer Ramananregungswellenlänge von  $1064 \text{ cm}^{-1}$ . Die Fluoreszenz der Probe wird durch die Verwendung eines IR-Lasers vermindert [194]. Die Auswertung des Spektrums wurde durch Anpassung der Peaks durch Lorentzfunktionen, deren X-Werte die Werte an der Kurve sind, vorgenommen.

werden. Allerdings kann apparativ bedingt auch die Spin-Bahn-Aufspaltung des  $\text{Hf}4f$ -Signals nicht beobachtet werden [160]. Zusätzlich ist die Verschiebung und Aufladung des Spektrums während der Messung zu berücksichtigen, diese kann die Interpretation der Spektren der Oxide erschweren [175]. Die XPS-Messung der den Zirkonoxidnanoröhren (Abbildung I.3.29) belegt, dass diese Nanoröhren aus  $\text{ZrO}_2$  bestehen, da sich neben der Aufspaltung des  $\text{Zr}3d$ . Das gesamte XPS-Spektrum ist um  $1,6 \text{ eV}$  zu kleineren Bindungsenergien gegen den Standard ( $\text{C}1s$  Kohlenstoff) verschoben. Im  $\text{C}1s$ -Signal des Kohlenstoffs wird der Aufladungseffekt, der die Signale während der Messung verschiebt, besonders deutlich. Ein Vergleich mit Literaturspektren zeigt, dass die Verschiebung der Signale im  $\text{C}1s$ -Spektrum etwa  $0,8 \text{ eV}$  beträgt. Somit ist das Signal bei  $283 \text{ eV}$  auf die Verschiebung des Signals bei  $282 \text{ eV}$  durch die Aufladung der Probe zurückzuführen. Weitere in dieser Form zusammen gehörende Signale des  $\text{C}1s$ -Spektrums sind die Signale bei  $290 \text{ eV}$  und  $289 \text{ eV}$ , sowie die Signale bei  $286 \text{ eV}$  und  $287 \text{ eV}$ . Nach dieser Korrektur der Messung zeigt sich, dass im  $\text{Zr}3d$ -Bindungsenergiebereich die Verschiebung ca.  $0,8 \text{ eV}$  beträgt und somit nur  $\text{Zr}^{4+}$  in der Probe vorhanden ist [175]. Diese Verschiebung beträgt im Bereich der Bindungsenergien des Sauerstoffs ebenfalls ca.  $0,8 \text{ eV}$ . Auch hier ergibt sich ein für Sauerstoff in Oxiden typisches XPS-Spektrum mit einer Schulter bei höheren Bindungsenergien [175].



**Abbildung I.3.28.:** XPS-Messung der durch die CVD-Methode synthetisierten Hafniumoxidnanoröhren nach der Entfernung des Templats. Das Übersichtsspektrum der Messung ist oben links in schwarz dargestellt. Weiterhin sind die Bereiche der Bindungsenergien der relevanten Elemente O 1s 515 – 540 eV (blau, rechts oben), C 1s 275 – 295 eV (rot, links unten) und Hf 4f (grün, rechts unten) vergrößert dargestellt. Die Anpassung der gemessenen Werte wurde mit der XPSpeak41 Software durchgeführt. Hierbei wurde für das Hf 4f-Signal eine Spin-Bahn-Aufspaltung von 1,6 eV und eine Halbwertsbreite von 0,6 – 1,3 eV festgesetzt. Allerdings sind die Hf 4f Signale mit s-Orbitalmodellen angepasst. Dies ist wegen der Aufladung der Probe, die die Auflösung der Spin-Bahn Kopplung nicht ermöglicht hat, notwendig. Die Anzahl der Banden der Messung sowie die Werte der Aufspaltung wurden aus der Literatur übernommen [175].

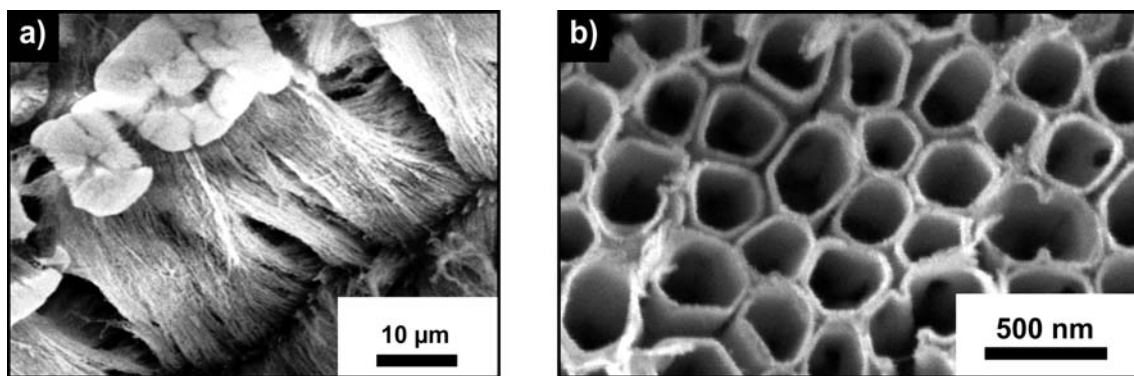


**Abbildung I.3.29.:** XPS-Messung von durch Gasphasenabscheidung synthetisierten Zirkoniumoxidnanoröhren. Die Übersichtsmessung ist in schwarz oben links dargestellt. Die relevante Bereiche der Bindungsenergien der weiteren relevanten Elemente sind in blau der Bereich der O1s-Bindungsenergien (rechts oben), in rot der Bereich der Bindungsenergien für C1s und in grün der Bereich der Bindungsenergien des Zr3 d-Signals. Während der Messung haben sich durch die Aufladung der Probe die Signale der Spektren verschoben. Deutlich zu erkennen ist dies im Zirkoniumspektrum, das für  $Zr^{4+}$  nur ein Dublett zeigen sollte. Auch die Bereiche für die Bindungsenergien von C1s und O1s sind ungewöhnlich viele Signale erkennbar. Nach der Anpassung der Spektren mit der XPSPeak41 Software konnte die Verschiebung als konstant identifiziert werden. Somit kann die Zuordnung der Signale an Hand der Literaturwerte vorgenommen werden [175].



## Endotemplatsynthese von $\text{TiO}_2/\text{VO}_x$ -Nanoröhren durch Gasphasenabscheidung

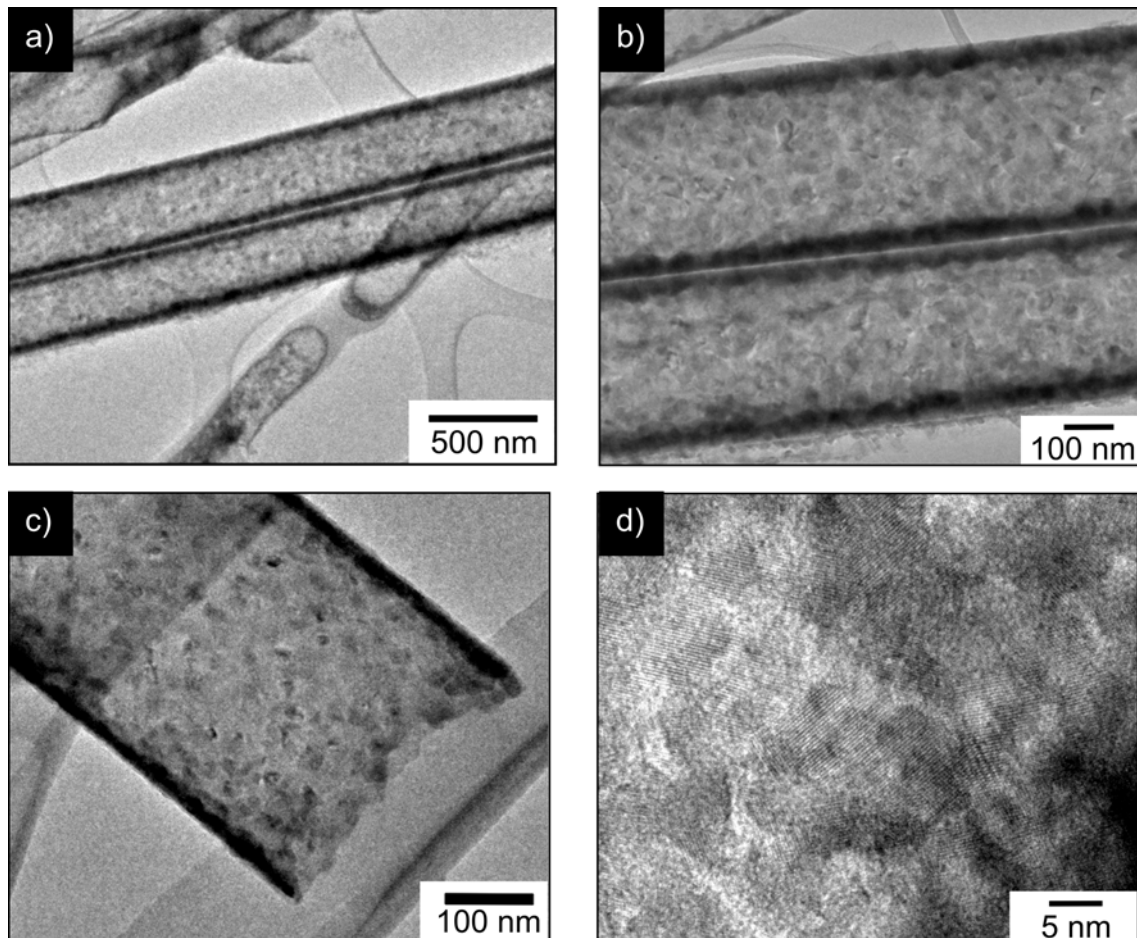
Die Schichtabfolge im Produkt ist die Gleiche wie bei der Beschichtung der CNTs mit Titan- und Vanadiumoxiden (vgl. Abbildung I.3.12 und Kapitel 3.2.2). Allerdings muss, um dieses Ziel zu erreichen, die Reihenfolge der Abscheidungen umgekehrt werden. Es wird zuerst das Titanoxid und dann das Vanadiumoxid abgeschieden, um das Vanadiumoxid im Innern des Produkts und das Titanoxid als chemisch stabilere äußere Hülle zu erhalten. Die Charakterisierung der Komposite wird wiederum mit Hilfe von REM, TEM, UV-VIS- und Ramanspektroskopie durchgeführt. REM-Untersuchungen des aus Titan- auf Vanadiumoxid aufgebauten Hybridmaterials sind in Abbildung I.3.30 dargestellt. Die Abbildungen I.3.30 verdeutlichen die Ausbildung von



**Abbildung I.3.30.:** REM-Untersuchungen der kalzinierten Titanoxid-Vanadiumoxid-Hybrid-Nanoröhren zeigen eine gebündelte Struktur der Nanoröhren a). Die Draufsicht b) der Kern-Schale-Röhren zeigt die offene Struktur und macht die gleichmäßige Dicke der Wände sichtbar.

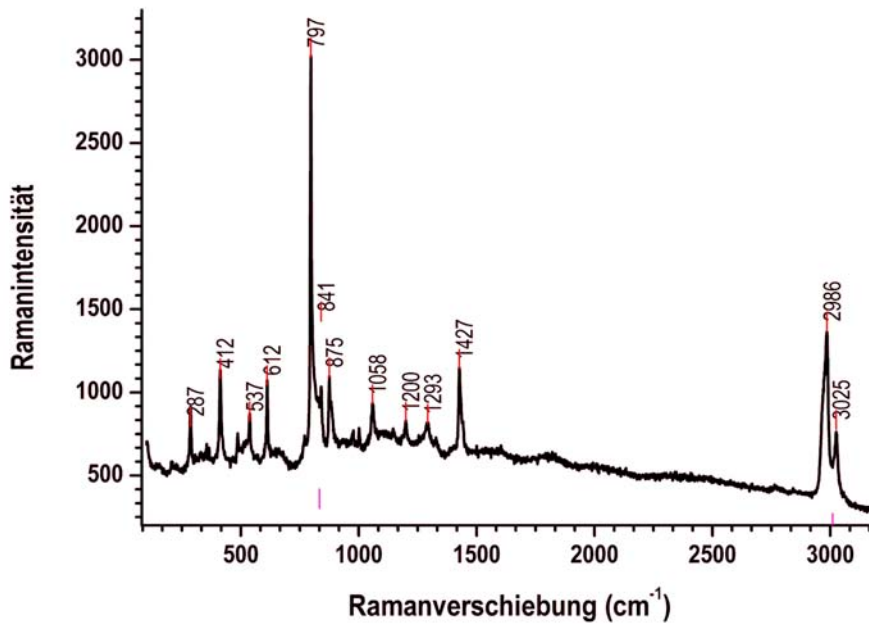
Bündeln aus Nanoröhren, nach dem Auflösen des Aluminiumoxids und anschließendem Kalzinieren. In Abbildung I.3.30a) ist die zusammenhängende Deckschicht, die die einzelnen Röhren stabilisiert und verbindet, zu erkennen. Die TEM-Untersuchungen der Hybrid-Nanoröhren aus Titanoxid und Vanadiumoxid zeigen, dass nach der Kalzination, ein Hybridmaterial entstanden ist. Da sich keinerlei Kontrastunterschiede zwischen der Innen- und Außenseite der Röhren nachweisen lässt (vgl. Abbildung I.3.31). Das Material besteht, wie in Abbildung I.3.31 dargestellt, aus Nanokristalliten, die einen Durchmesser von 2 – 5 nm aufweisen. Eine Unterscheidung zwischen den Vanadiumoxid- und Titandioxidpartikeln ist nicht möglich. Mit der Ramanspektroskopie der Nanoröhren lassen sich die für Titan und Vanadium typischen Banden ( $285, 412, 537 \text{ cm}^{-1}$ , für  $\text{VO}_x$  und  $612, 841, 515 \text{ cm}^{-1}$ , für  $\text{TiO}_2$ ) der Strukturen nachweisen (Abbildung I.3.32). Die Lage der Banden ist durch die x-Werte der Lorentzfunktionen, die an die Messung angepasst wurden, definiert. Die intensive Bande bei  $797 \text{ cm}^{-1}$  kann nicht zu einem der beiden Oxide zugeordnet werden. Bei ähnlichen Materialien wird von Kombinationsschwingungen aus den verschiedenen Materialien berichtet, daher kann diese Bande einer Kombinationsschwingung der beiden Oxide zugeordnet werden [197]. Eine Darstellung der UV-VIS-Messungen der Probe zeigt Abbildung I.3.33. Aus dieser Messung lässt sich die Bandlücke des Komposits gemäß der Kubelka-Munk-Beziehung bestimmen. Die Messung zeigt, dass



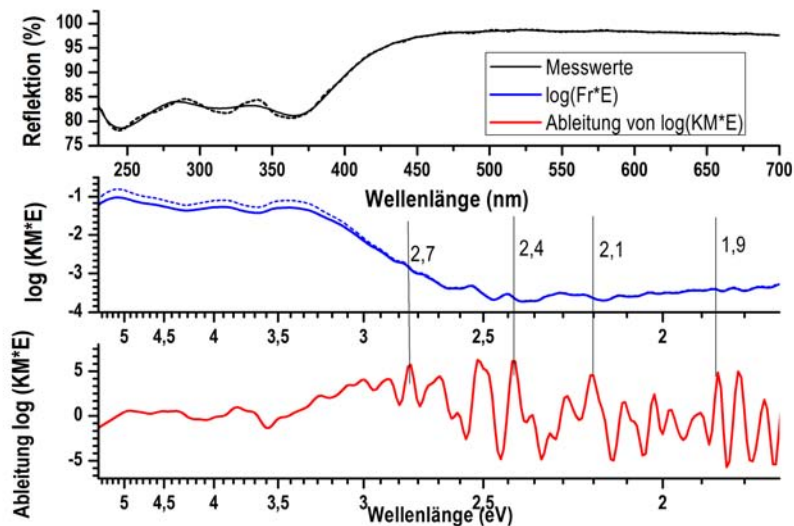


**Abbildung I.3.31.:** TEM-Untersuchungen kalzinierter Titanoxid-Vanadiumoxid-Hybrid-Nanoröhren. In **a)** und **b)** ist erkennbar, dass es sich bei dem Material um homogen aufgebaute Röhren handelt. Der partikuläre Aufbau der Struktur wird in den Abbildungen **c)** und **d)** deutlich. Die kristalline Struktur der Nanopartikel ist in Abbildung **d)** gezeigt.

es sich um ein Hybridmaterial handelt. Dies wird an den verschiedenen, für die unterschiedlichen Materialien typischen Bandübergängen, deutlich. Für  $\text{TiO}_2$  ist die Bandlücke bei  $2,7 \text{ eV}$  charakteristisch. Den verschiedenen Vanadiumoxiden sind die Bandlücken bei  $1,9 \text{ eV}$ ,  $2,1 \text{ eV}$  und  $2,4 \text{ eV}$  zuzuordnen. Zur Überprüfung, ob Vanadium und Titan in verschiedenen Oxidationsstufen in diesem Material vorhanden sind, wird ein XPS-Spektrum der Probe aufgenommen. Dieses ist in Abbildung I.3.35 gezeigt. Die XPS-Messung ergibt, dass der Vanadiumanteil der Probe gering ist. Da es sich um Kern-Schale-Materialien handeln könnte, werden winkelaufgelöste XPS-Messungen des Materials durchgeführt. Zur Interpretation der XPS-Messungen wird das im Folgenden beschriebene Modell verwendet (vgl. Abbildung I.3.34). Die XPS-Messung der Materialien kann in Abhängigkeit des Winkels zwischen Detektor und Probenoberfläche belegen, ob das Material aus Schichten aufgebaut ist oder ob es sich um homogenes Material mit einer einzigen Elementverteilung handelt. Falls, wie im Schema I.3.34 dargestellt, die Probe aus Kern-Schale-Material besteht, kann dies mit der winkelaufgelösten XPS-Technik nachgewiesen werden. Dies ist im realen Fall hinreichend schwierig, da die verwendeten Proben aus Nanoröh-

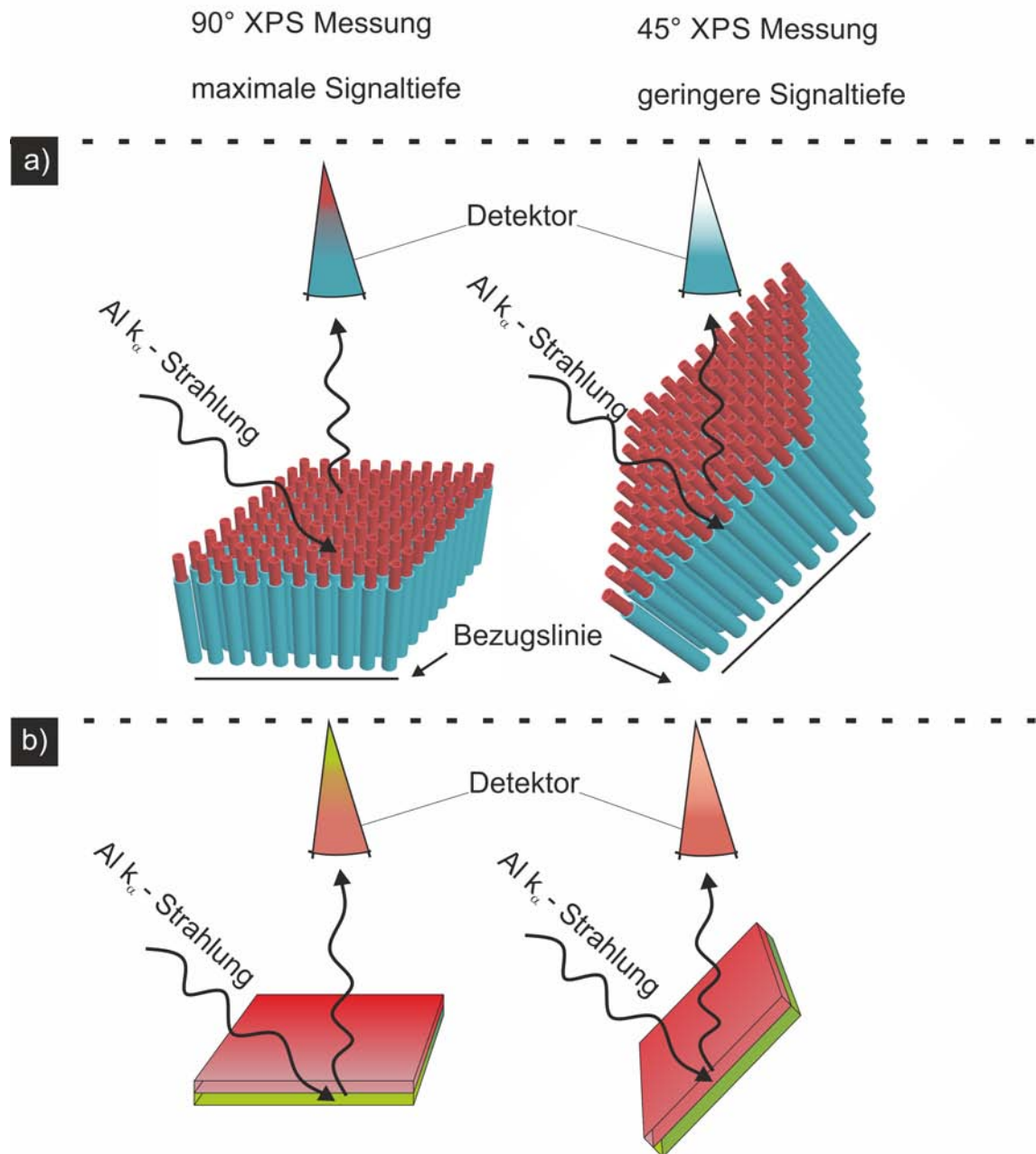


**Abbildung I.3.32.:** Ramanspektrum der Kern-Schale-Titanoxid-Vanadiumoxid Nanoröhren. Aufgenommen bei einer Anregungswellenlänge von 633 nm. Die Banden des Vanadiumoxids und Titanoxids sind darin separat markiert. Die Bande bei 797  $cm^{-1}$  ist eine Kombinationsbande aus den beiden Oxiden (vgl. [197, 198])



**Abbildung I.3.33.:** Darstellung der UV-VIS-Reflexionsmessung der Kern-Schale Titanoxid-Vanadiumoxid-Nanoröhren in Bariumsulfatverreibung (oben). Aus der UV-VIS-Reflexionsmessung berechnete Darstellung des dekadischen Logarithmus des Produktes der Remission und Energie (Mitte). In rot ist die erste Ableitung des Logarithmus des Produktes der Remission und Energie nach der Energie zur Ermittlung der Absorptionskanten dargestellt.

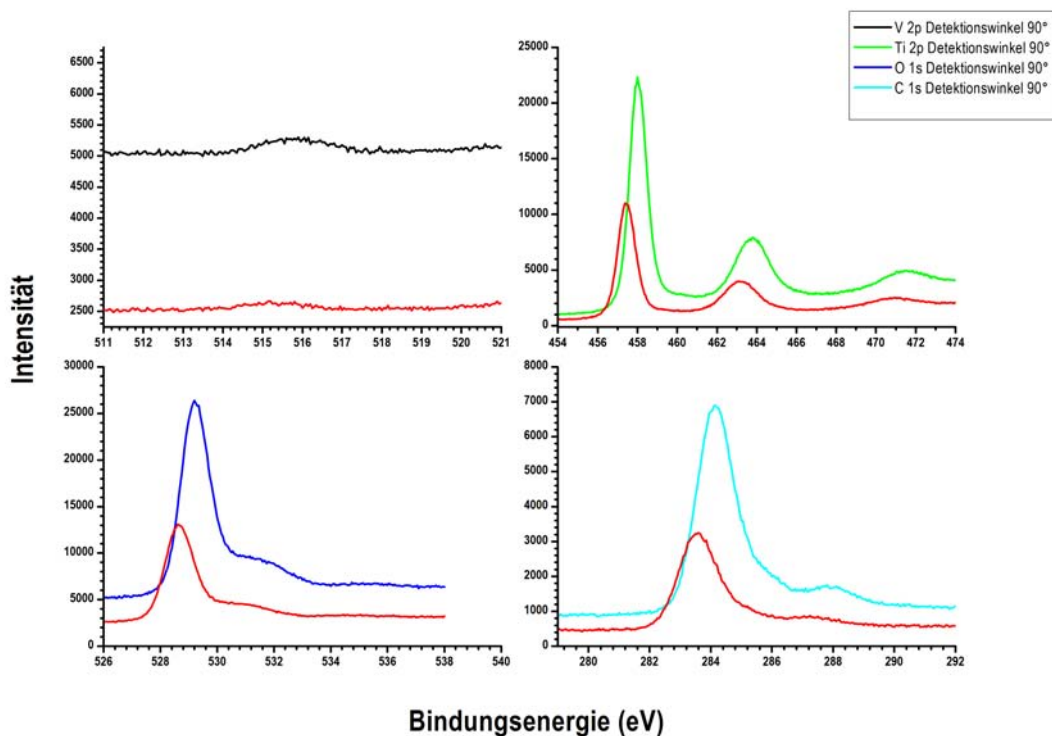
ren bestehen, die nicht vollflächig ideal parallel zueinander angeordnet sind. Diese Anordnung führt zu sich überlagernden Signalen der unterschiedlichen Schichten. Deshalb ist eine Vorher-



**Abbildung I.3.34.:** Schematische Darstellung des Einflusses des Detektionswinkels auf die XPS-Messung einer Schichtprobe. Dabei ist in Teilabbildung **a)** eine Probe, die aus geordneten Kern-Schale Röhren besteht dargestellt. Hier führt die Änderung des Detektionswinkels zur Änderung des Detektionssignals in der Form, dass lediglich das Signal des äußeren Teils der Röhren bei kleinerem Winkel detektiert werden kann. In **b)** ist die winkelabhängige XPS-Messung eines planaren Schichtsystems dargestellt. Dabei kann zum Einen die Schichtdicke der oberen Schicht (hier rot dargestellt) bestimmt werden und zum Anderen durch graduelle Änderung des Winkels die Lage der Diffusionszwischenschicht bestimmt werden.

sage welcher Messwinkel<sup>20</sup> geeignet ist, um die Zusammensetzung der Materialien aufzulösen, nicht möglich. Mit Hilfe der winkelabhängigen XPS-Messungen (Abbildung I.3.35) kann nach-

<sup>20</sup> Der Winkel einer rauen Probe bezieht sich auf den Winkel zwischen Detektor und der Fläche des Probenträgers, hier als Bezugslinie bezeichnet.



**Abbildung I.3.35.:** Darstellung der winkelabhängigen XPS-Messung der Ti-V-Nanoröhren. In der Abbildung sind die Bindungsenergiebereiche der einzelnen Elemente dargestellt. Dabei ist in rot stets die Messung bei einem Winkel von 45° zwischen Probenhalter und Detektor abgebildet. Dabei ist der Unterschied der Intensitäten für die verschiedenen Materialien in der geringeren Analysetiefe (45° Detektion) der Röntgenstrahlen bei den unterschiedlichen Winkeln begründet. Die Verschiebung der Werte um 0,5 eV liegt an der durch die geringere Informationstiefe leicht geänderten Neutralisation. Die Signalintensität ist bei der Messung wegen der geringeren Informationstiefe auf etwa die Hälfte verringert.

gewiesen werden, dass das Vanadium nur in geringer Konzentration an der Probenoberfläche vorhanden ist. Das Verhältnis von Vanadium zu Titan kann aus diesen Messungen zu 8:1 (Intensität des Titansignals : Intensität des Vanadiumsignals) ermittelt werden. Die Informationstiefe des XPS-Signals ist bei einem Winkel von 90° größer als bei 45° (vgl. Abbildung I.3.34). Dies liegt an der Geometrie, die zur Messung verwendet wird. Aus dieser ergibt sich eine dem Intensitätsabhängigkeit des Messwinkels mit dem Cosinus des Winkels. Aus diesem Grund kann durch den Vergleich der Messungen gezeigt werden, dass sich mehr Vanadium im Innern der Probe befindet (vgl. Abbildung I.3.35). Eine absolute Auswertung und Zuordnung der Oxidationsstufen der Elemente ist aus dieser Messung jedoch nicht möglich. Der Rückgang der Intensitäten ist auf die geringere Informationstiefe zurückzuführen. Die Verschiebung der Spektren um 0,5 eV ist durch die veränderten Messbedingungen bei gleicher Neutralisationsstärke zurückzuführen. Wenn eine Vorzugsrichtung durch Orientierung der Röhren zueinander vorliegt, wird ein geringes XPS-Signal erhalten, welches aus den Wänden der Röhren stammt. Wenn das Signal in einem Winkel kleiner 90° detektiert wird ist zu erwarten, dass sich der im Röhreninnern befind-



---

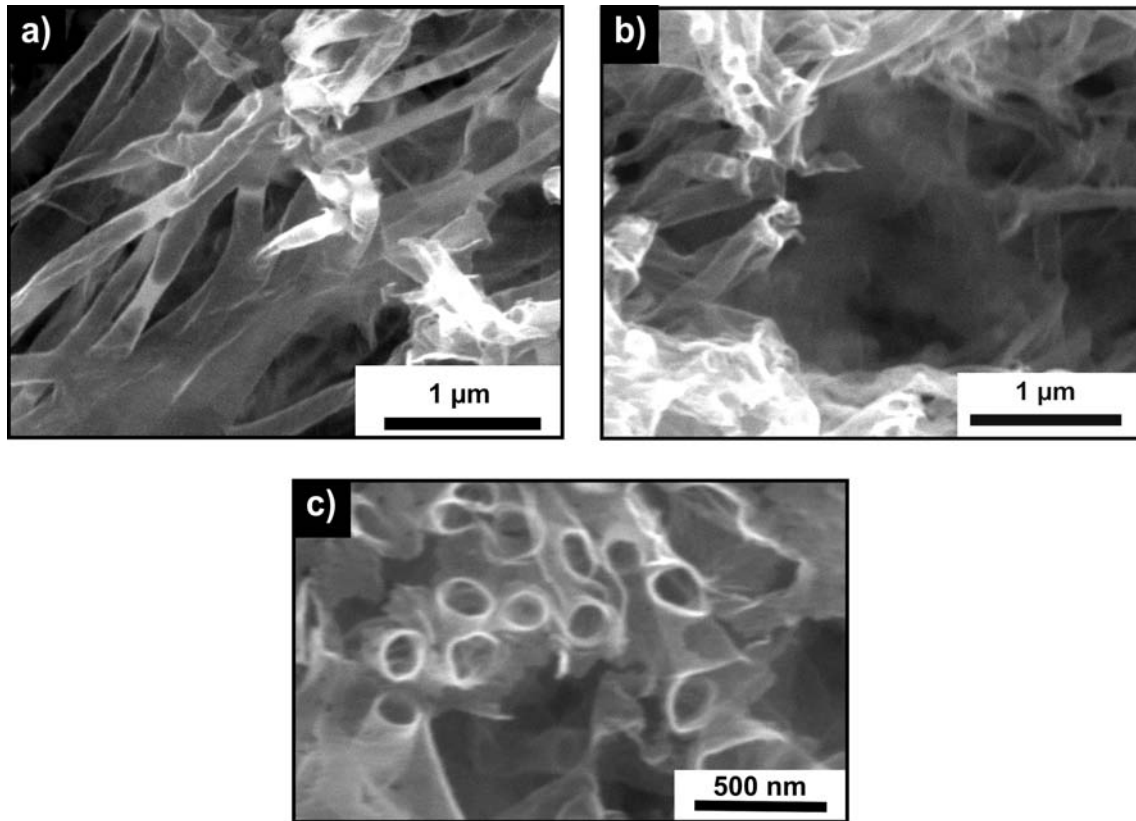
liche Teil (hier Vanadium) nur schwer Anregen lässt, da die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen nur wenige Nanometer beträgt. Bei einer Detektion in einem Winkel von  $90^\circ$  wird das Signal aus den offen liegenden Wänden gleichmäßig erhalten. Da eine Kalibration wegen der Rauigkeit der Oberfläche nicht möglich ist, sind quantitative Aussagen über das exakte Profil der Titan-Vanadiumkonzentration in Abhängigkeit von der Informationstiefe nicht möglich. Der Vergleich der Profile miteinander zeigt, dass die Basislinienunterschiede nur im XPS-Signal des  $V2p$  Bereichs stark ausgeprägt sind. Eine Vergrößerung und Normalisierung der Werte auf die jeweiligen Maxima liefert als Ergebnis identische Spektren. Wodurch klar wird, dass sich nicht die Probe sondern nur die Informationstiefe ändert.

---

### 3.3.2 Sol-Gel-Synthese von Hybridmaterialien aus Titan- und Vanadiumoxidnanoröhren

---

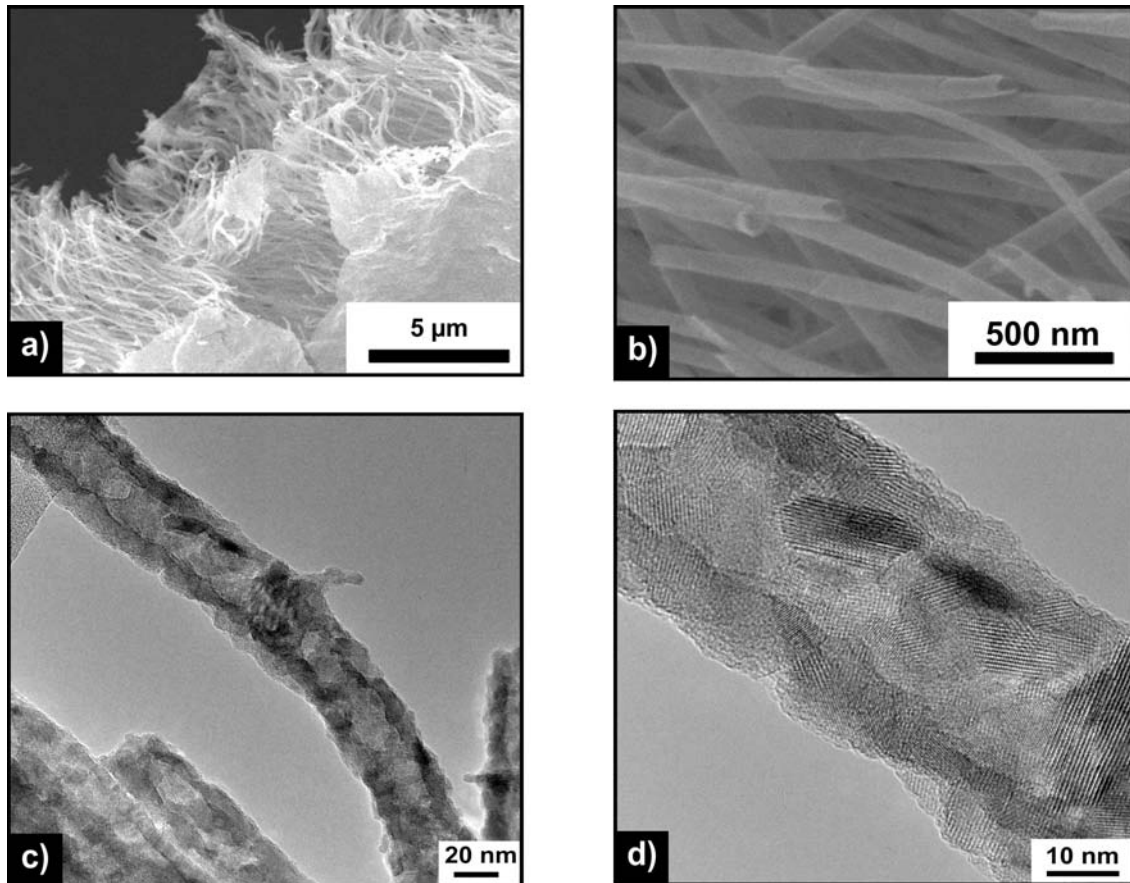
Die Sol-Gel-Herstellung von Nanoröhren wird durch das Imprägnieren von Polycarbonattemplat, wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, durchgeführt. Dabei werden 3%ige Lösungen des Vanadiumoxotriisopropoxids und ebensolche Lösungen von Titantributanolat und Titantriisopropoxid in Ethanol als Vorläuferverbindungen verwendet. Es können mit dieser Methode nach der Kalzination der Grünkörper Strukturen analog den festen Lösungen, wie sie für Filme bereits beschrieben wurden, hergestellt werden [177, 199, 200]. Das infiltrierte Templat wird dabei in einem Trockenofen bei  $200^\circ\text{C}$  für eine Stunde behandelt. Zur Freilegung der Nanoröhren wird das Templat im Sauerstoffplasma bei niedriger Temperatur entfernt. Die nun erhaltenen Strukturen sind noch nicht vollständig kristallin. Eine Kristallisation der Grünkörper lässt sich durch thermische Behandlung ( $450^\circ\text{C}$  unter Ar-Atmosphäre), ähnlich der bei der CVD-Synthese für Metalloxidnanoröhren, durchführen. Die elektronenmikroskopische Untersuchung der Grünkörper nach der Entfernung der Polycarbonattemplate zeigt die nachfolgende Abbildung I.3.36. Die gebildeten Nanoröhren werden durch thermische Behandlung unter Argon bei  $450^\circ\text{C}$  in nanokristallines Material überführt. Diese Nanoröhren bilden dann nach der Art ihrer Infiltration core-shell-Nanoröhren aus. Dabei wurden in den Membranen zuerst Titanoxid aus TTIP und anschließend Vanadiumoxid aus VOIP abgeschieden. Die nanokristallinen Nanoröhren bilden sich während der Kalzination aus dem Grünkörper. Dabei interkalieren die Metalloxide ineinander, so dass sich eine gemeinsame Bandlücke ausbildet. Es bildet sich eine sog. „feste Lösung“ aus den Metalloxiden [200]. Aus den REM-Aufnahmen in Abbildung I.3.37a) wird deutlich, dass es sich bei den Proben um Millimeter große Bereiche handelt, in denen sich die Röhren parallel zu einander aus der Synthese heraus auf einer Deckschicht gebildet haben. Die Abbildung I.3.37b) macht im REM die Öffnungen der Röhren sichtbar und zeigt, dass sich bei den verwendeten Templaten die Poren nicht in vollständig paralleler Anordnung befinden. In den TEM-Untersuchungen (Abbildung I.3.37c) und I.3.37d) ) sind die Netzebenen der nanoskalierten Kristallite, aus denen die Röhren aufgebaut sind, erkennbar. Weitere TEM-Untersuchungen mit EDX-Linienuntersuchungen (Abbildung I.3.38) geben Hinweise auf die Elementverteilung.



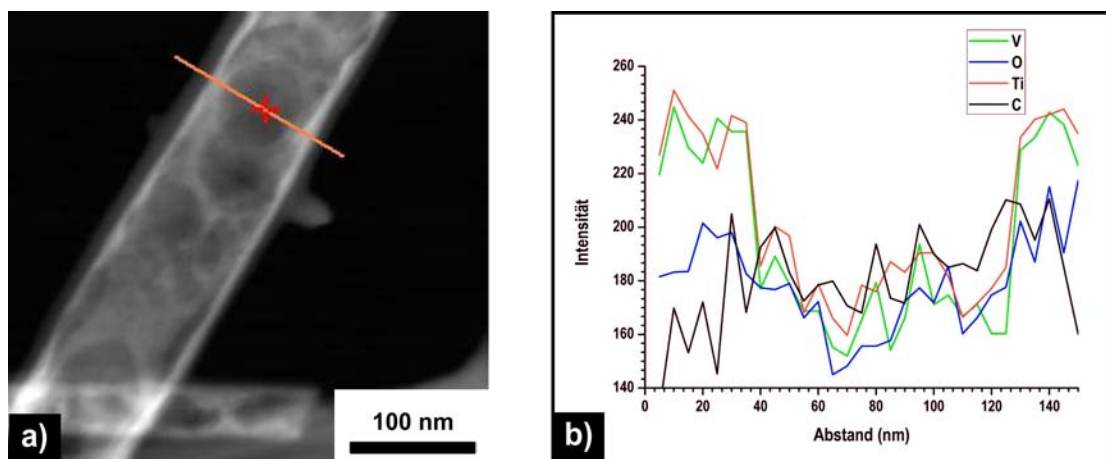
**Abbildung I.3.36.:** REM-Aufnahmen bei unterschiedlichen Vergrößerungen eines durch Infiltration und Behandlung im Sauerstoffplasma erhaltenen Grünkörpers aus Titan- und Vanadiumoxid-Hybridnanoröhren.

Aus diesen Untersuchungen vertikal zur Röhrenachse wird eine höhere Konzentration an Titan und Vanadium an den Rändern der Röhren beobachtet. Dies bestätigt, dass es sich um Röhren handelt, gibt jedoch keinerlei Aufschluss über die Zusammensetzung im Innern der Röhre, da für die Messung stets das gesamte Volumen der Röhre mit dem Elektronenstrahl durchstrahlt wird und dadurch auch zur Röntgenemission angeregt wird. Allerdings ist ersichtlich, dass die Verteilung der Elemente Titan und Vanadium sich unabhängig voneinander ändert. Deshalb kann auf ein homogenes Hybridmaterial geschlossen werden. Aus diesem Grund sollen winkelabhängige XPS-Messungen, die eine oberflächensensitive Untersuchung der Strukturen zulassen, weitere Hinweise auf den strukturellen Aufbau der Nanoröhren liefern. Die XPS-Messungen zeigen allerdings, dass die Titandioxidhülle der Nanoröhren aus diesem Verfahren dichter und dicker ist als die aus dem CVD-Prozess. Es konnten nur sehr kleine Mengen an Vanadium nachgewiesen werden, die sich nicht wie erhofft mit dem Detektionswinkel ändern, denn sie sind ausschließlich bei einem Winkel von  $90^\circ$  detektierbar. Die Untersuchung der Bandlücke des Systems kann ebenfalls Aufschluss über das Vorliegen verschiedener Oxide geben. Die Theorie dieser Methode besagt, dass für zwei unabhängige Materialien auch unterschiedliche Bandlücken oder zumindest ihre Absorptionskanten messbar sein sollten. Bei einem Material, das aus ineinander interkaliertem Vanadium- bzw. Titanoxid besteht, wird hingegen eine gemeinsame Bandlücke



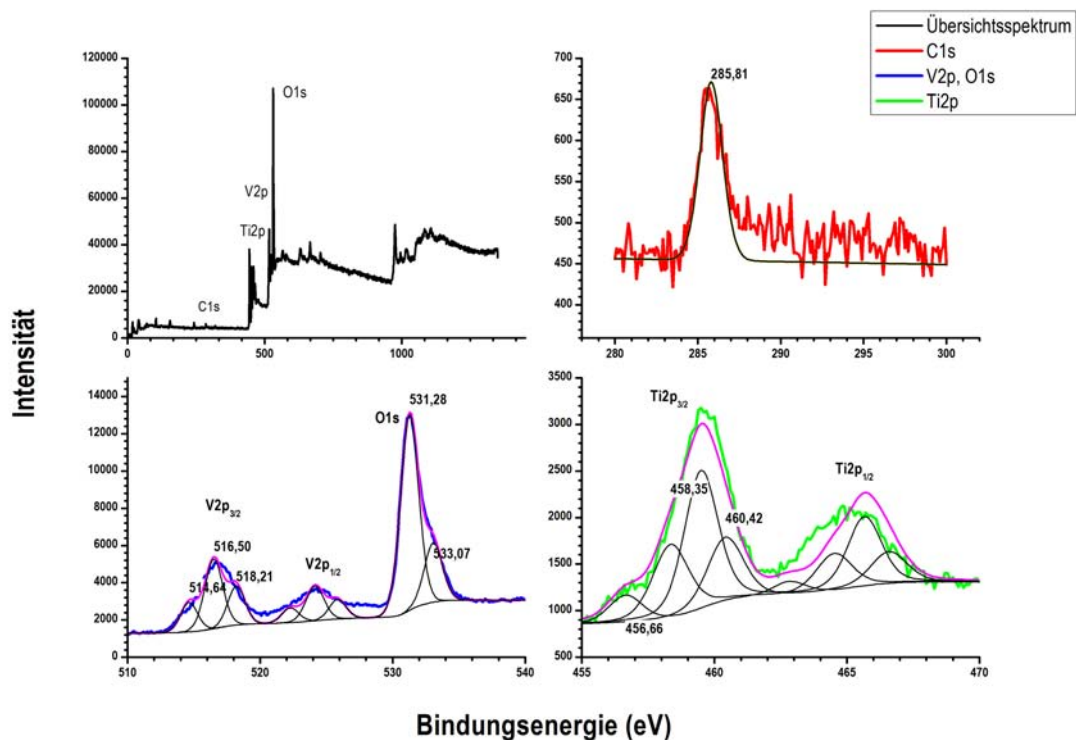


**Abbildung I.3.37.:** Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Titan-Vanadium-Komposit-Nanoröhren, die durch Entfernung der Membran im Sauerstoffplasma und nachfolgende Kalzinierung erhalten wurden. In a)–b) sind REM-Untersuchungen der Strukturen dargestellt. Die Abbildungen c)–d) zeigen TEM-Untersuchungen der Nanoröhren.



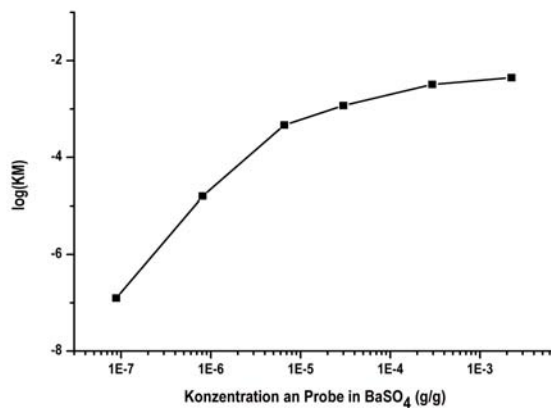
**Abbildung I.3.38.:** STEM-EDX-Linienscan a) der mittels Infiltration hergestellten Titan-Vanadiumoxid-Hybridnanoröhren. Die Titan und Vanadiumkonzentration variiert mit der Intensität des Liniensignals b), da sich das durchstrahlte Volumen welches das Signal generiert mit der durchstrahlten Wandstärke der Röhre ändert.

messbar sein. Dies kann durch UV-VIS- und XPS-Untersuchungen überprüft werden. Die XPS-Untersuchungen können die Fermikante der Materialien wiedergeben, wenn ein homogenes

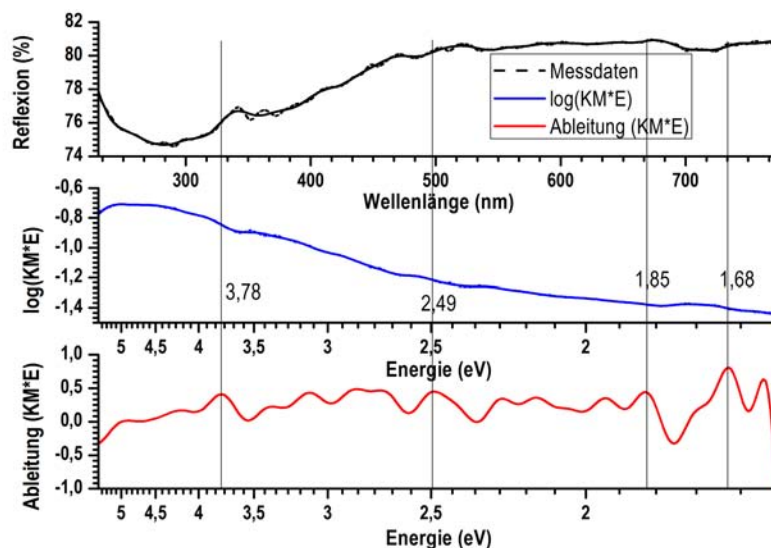


**Abbildung I.3.39.:** Darstellung der XPS-Spektren für mit der Infiltrationsmethode hergestellte „Kern-Schale“ Nanoröhren aus Titan- und Vanadiumoxid. Links oben ist in schwarz die Übersichtsmessung dargestellt. Rechts oben ist in rot der Bereich der Bindungsenergien des C 1s dargestellt. In blau ist links unten der Bereich der Bindungsenergien des O1s-Niveaus und des V2p-Niveaus dargestellt. Rechts unten ist in grün der Bereich für die Bindungsenergien des Ti2p-Niveaus dargestellt. Die Aufspaltung der p-Niveaus des Vanadiums und Titans wurde mit den Werten aus der Literatur festgelegt. Ebenso die Halbwertsbreite sämtlicher Signale.

Material mit geringer Oberflächenrauigkeit vorliegt. Wohingegen aus den UV-VIS-Messungen (vgl. Abbildung I.3.40 und I.3.41) über die Kubelka-Munk-Relation die Bandlücke des Systems bestimmt werden kann. Die Auftragung (Abbildung I.3.40) der Kubelka-Munk-Funktion gegen die Konzentration bei einer absorbierenden Wellenlänge (ideal ist eine Bandlücke bzw. ein Absorptionsmaximum) gibt den Gültigkeitsbereich der Kubelka-Munk-Funktion für dieses System an. Dieser ist im linearen Verlauf der Funktion zu finden. Zur Bestimmung dieses Bereichs wurde der dekadische Logarithmus der Remissionsfunktion für die normalisierte Reflexion bei 290 nm gegen die Probenkonzentration in BaSO<sub>4</sub> aufgetragen. Die Auftragung verläuft im Konzentrationsbereich von 10<sup>-7</sup> bis 10<sup>-5</sup> g/g linear, somit ist die Bestimmung der Bandlücke in diesem Bereich erlaubt [171]. Aus den in Abbildung I.3.41 dargestellten Messungen wird die Bandlücke des Systems zu 3,1 eV und die Bandlücke des vorliegenden VO<sub>x</sub> zu 1,68 eV bestimmt. Dazu ist in der Abbildung eine Auftragung der Konzentration an Probe in BaSO<sub>4</sub> gegen den dekadischen Logarithmus der Kubelka-Munk-Funktion ( $\log(KM)$ ) dargestellt.



**Abbildung I.3.40.:** Überprüfung des Gültigkeitsbereichs der Kubelka-Munk-Funktion für die Probe aus Titan- und Vanadiumoxidnanoröhren. Der lineare Bereich der Funktion ist der Gültigkeitsbereich. Für die Auftragung wurde der dekadische Logarithmus der Remissionsfunktion für die normalisierte Reflexion bei 290 nm gegen die Probenkonzentration in BaSO<sub>4</sub> aufgetragen [171].



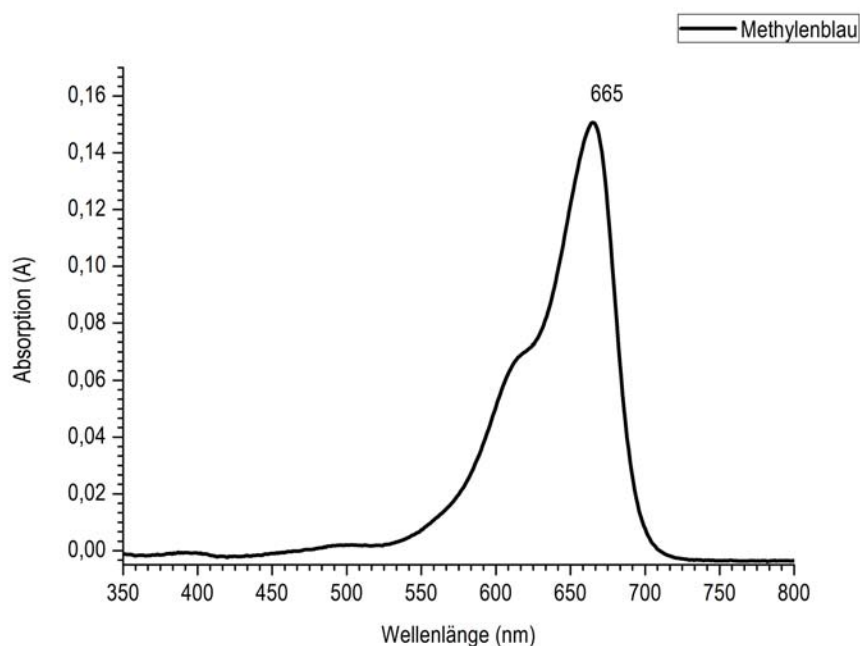
**Abbildung I.3.41.:** UV-VIS-Reflexionsmessung a) der Kern-Schale-Titan-Vanadiumoxid-Nanoröhren (oben). Darstellung des dekadischen Logarithmus des Produktes der Remission und Energie (Mitte). Ableitung des Logarithmus' des Produktes der Remission und Energie zur Ermittlung der Absorptionskanten (unten).

### 3.4 Lichtinduzierte Katalyse durch geordnete Nanoröhren

Zur Untersuchung der Photochemie der hergestellten Titan-, Vanadiumoxidnanoröhren und ihrer Komposite wird die Entfärbung von Methylblau mittels einer Weißlichtlampe<sup>21</sup> als

<sup>21</sup> Vollspektren Quecksilberdampfampe von Schott™ als Quelle für weißes Licht (Wellenlängenbereich 190 – 900 nm).

Variante einer lichtinduzierten katalytischen Reaktion untersucht [201]. Entsprechend des in Abbildung I.2.13 beschriebenen Reaktionsschemas kann initiiert durch die Bestrahlung bereits ein autokatalytischer Abbau des Farbstoffs stattfinden. Dieser wird durch die Anwesenheit von Sauerstoff in der Lösung zusätzlich beschleunigt, da der Sauerstoff durch UV-Licht zu Singulett-Sauerstoff abgebaut wird, der mit Wasser zu Supersäuren reagiert und dadurch die Bildung von Reduktionsäquivalenten das Methylenblau direkt (ohne Einwirkung eines Katalysators) abbauen kann. Abbildung I.3.44 zeigt den Konzentrationsverlauf gegen die Zeit des autokatalytischen katalysatorfreien Abbaus von Methylenblau durch UV-Licht. Diese Reaktion kann durch die Verwendung von UV-Licht absorbierendem Laborglas als Reaktionsgefäß vermindert werden (vgl. Abbildung I.3.44). Zur Auswertung der Ergebnisse der UV-VIS-Messungen wird eine Kalibrationsgerade erstellt, mit deren Hilfe die Konzentrationsbestimmung durchgeführt werden kann (Abbildung I.3.43). Die Kalibration und die Ermittlung der Konzentrationen<sup>22</sup> des Methylenblaus in Lösung wurden am Absorptionsmaximum<sup>23</sup> (vgl. Abbildung I.3.42) des reinen Methylenblaus von 665 nm durchgeführt. Der Methylenblauabbau durch die kalzinierten

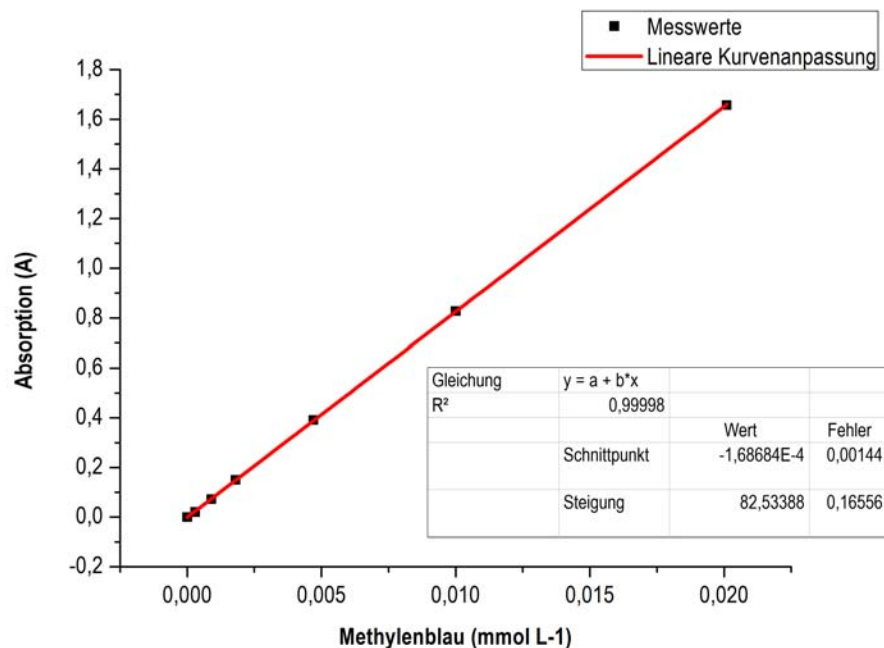


**Abbildung I.3.42.:** UV-VIS-Spektrum einer verdünnten Methylenblau-Lösung, die in mit Argongas gesättigtem Wasser hergestellt wurde. Das Maximum der Absorption ist bei 665 nm zu erkennen.

Titan-Vanadiumoxid-Hybridnanoröhren wurde in einem das UV-Licht absorbierenden Laborglasreaktor durchgeführt. Die Methylenblaulösung wurde zuvor mit Argongas gesättigt und dann die Reaktion unter Argongasatmosphäre durchgeführt. Um Untersuchungen zur lichtinduzierten Katalyse an geordneten Oxidstrukturen durchzuführen, wurden diese nach dem Kalzinieren und vor der Entfernung des PAOX-Templats auf ein Glas- bzw. PVC-Substrat aufgeklebt. Nachfolgend

<sup>22</sup> Die Konzentration wurde anhand der Kalibrationsgerade aus den Absorptionswerten bei 665 nm errechnet.

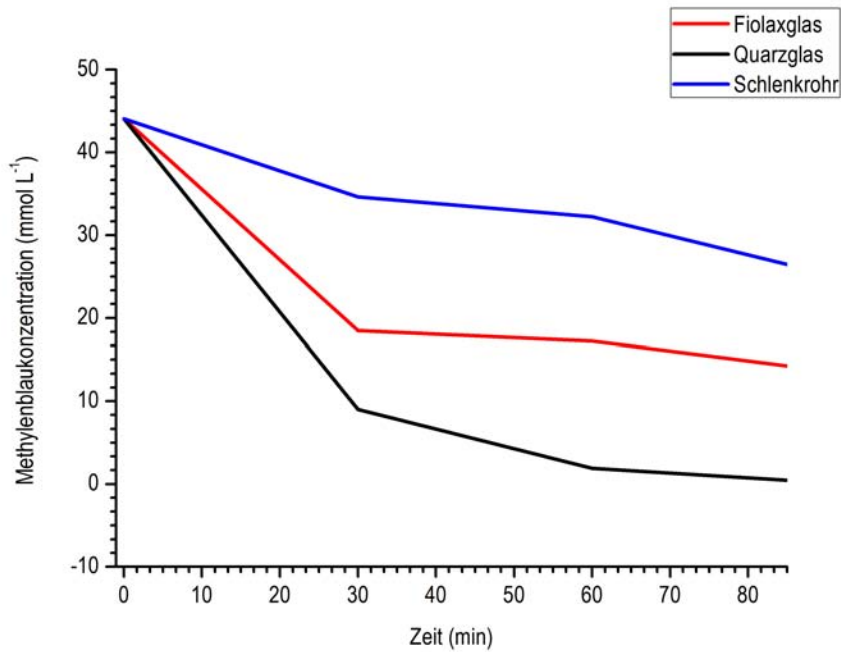
<sup>23</sup> Das Spektrometer liefert als Absorption  $\lg \frac{I}{I_0}$ .



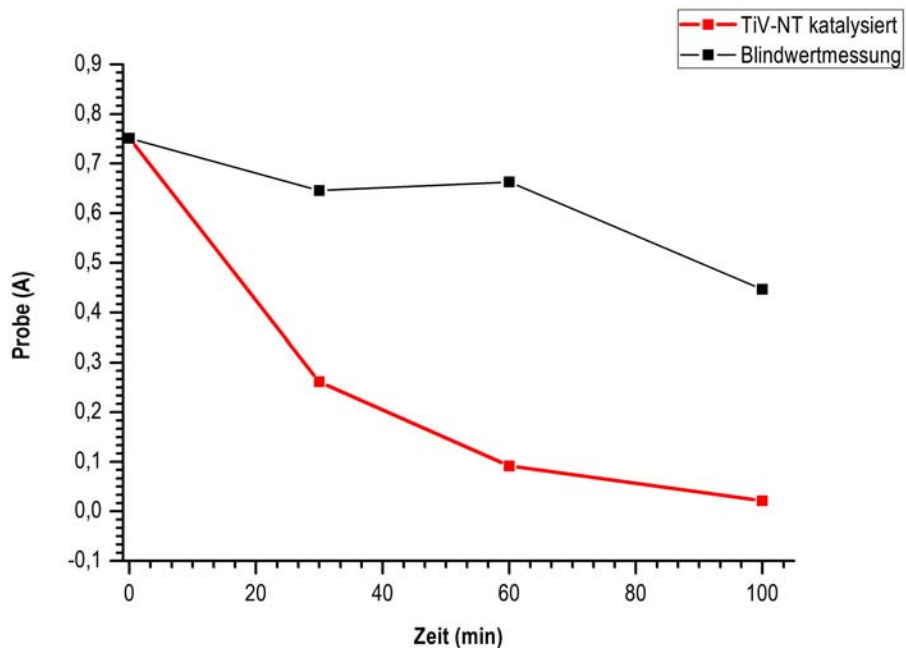
**Abbildung I.3.43.:** Darstellung der Kalibrationsgeraden einer verdünnten Methylblau-Lösung nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz. Die Lösungen sind in mit Argongas gesättigtem Wasser unter hergestellt und direkt nach dem Abfüllen in die Küvette am Maximum des Methylblau UV-VIS Spektrums (vgl. Abbildung I.3.42 von 665 nm gemessen worden).

wurde das Templat mit ein molarer Natronlauge entfernt. Analog behandelte PAOX-Template zeigten kaum Aktivität im Abbau des Farbstoffs unter Lichteinstrahlung (vgl. Blindmessung in Abbildung I.3.45). Die Ergebnisse der lichtinduzierten Katalyse sind in Abbildung I.3.45 dargestellt. Der Abbau des Methylblaus ist bei dieser Messung im Vergleich zu den autokatalytischen Messungen sehr schnell. Typische Abbaugeschwindigkeiten von 30 bis 90 Minuten sind in der Literatur für titandioxidbasierte Systeme zu finden [132, 133]. In den REM-Untersuchungen vor und nach der photokatalytischen Reaktion ergibt sich keine sichtbare Veränderung der Oberfläche. Die auf der Oberfläche der Probe adsorbierten Restmengen an Methylblau sind nach der Reaktion auch durch das Waschen mit Ethanol<sup>24</sup> nicht detektierbar.

<sup>24</sup> Methylblau ist in Ethanol besser löslich als in Wasser.

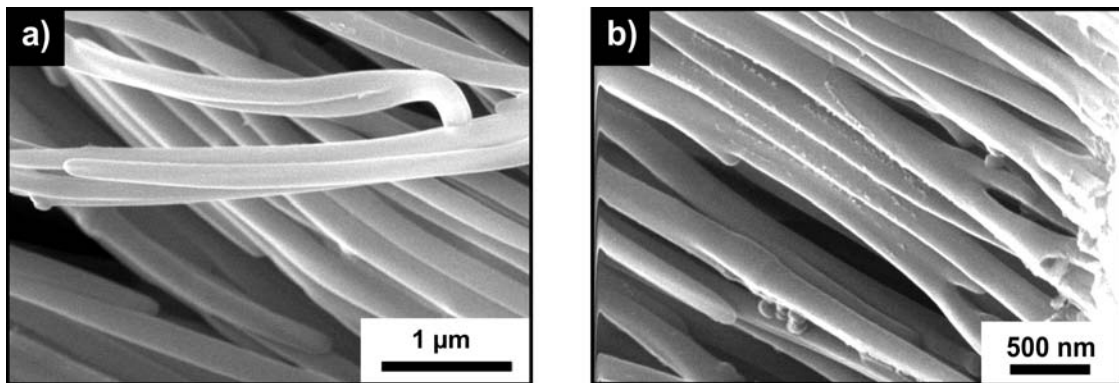


**Abbildung I.3.44.:** Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Methylenblaukonzentration bei Bestrahlung mit Licht einer Quecksilberdampfampe in verschiedenen Gläsern. Wie in der Abbildung deutlich zu erkennen ist wird das Methylenblau unter Schutzgas im Laborglas wesentlich langsamer abgebaut als im Quarzglasreaktor unter gleichen Bedingungen. Fiolax ist ein sehr dünnwandiges Glas welches zur Absorption von UV-Licht verwendet wird. Die Untersuchungen der katalytischen Aktivität der hergestellten Titanoxid-Vanadiumoxid-Hybridnanoröhren wurde im Schlenkrohr unter Schutzgasatmosphäre (Argon) durchgeführt.



**Abbildung I.3.45.:** Darstellung der Auftragung des zeitlichen Verlaufs der Konzentration für den Abbau des Methylenblaus mit (rot) und ohne (schwarz) Katalysator.





**Abbildung I.3.46.:** Vergleichende REM-Aufnahme der Titan-/Vanadiumoxid-Hybridnanoröhren vor der Verwendung als Katalysator für den Methylenblauabbau **a)** und nach der Verwendung **b)**. Die Struktur der Nanoröhren ist durch die Reaktion nicht beschädigt worden.

---

## 4 Zusammenfassung der Herstellung von Metalloxidnanoröhren

---

Zunächst wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein Syntheseverfahren für die Herstellung von geordneten Nanoröhren aus verschiedenen oxidischen Materialien und Kohlenstoff durch die templatgestützte Synthese entwickelt. Dieses Verfahren beruht auf der Gasphasenabscheidung von Metallalkoholaten bei 450°C in AAO-Templaten. Diese Temperatur stellt dabei einen Kompromiss dar. Dieser Kompromiss beruht einerseits auf der Möglichkeit der Templatentfernung bei „milden“ Bedingungen (ein molare Natronlauge) in denen die meisten Metalloxide noch stabil sind. Andererseits soll das Metalloxid möglichst stabil und kristallin sein. Daher ist für eine erfolgreiche Synthese von dreidimensional geordneten Kompositen ein Mittelweg zwischen den kristallinen Materialien und der Entfernbarkeit der AAO-Template notwendig. Dieser Mittelweg konnte erfolgreich beschritten werden. Er beruht auf einem zweiten, der Synthese nachgeschalteten Kalzinationsschritt, durch den das Material die für die Katalyse und Abtrennung vom Templat notwendige Stabilität erhält. Aus diesen Materialien wurden zusätzlich Komposit- und Hybridmaterialien hergestellt. Das Ziel der Herstellung der Komposite war, die photokatalytischen Eigenschaften der reinen Oxide des Titans und Vanadiums zu optimieren, wie es bereits für Trägerkatalysatoren und Schichtmaterialien gezeigt wurde. Für Anwendungen in der Photochemie konnten erfolgreich photoinduzierte Katalysen durchgeführt werden. Hierzu wurde die Bandlücke der Nanoröhren durch die Herstellung von Kompositen, Hybrid-systemen und der Erzeugung substöchiometrischer Verbindungen der Metalloxide angepasst. Durch die Herstellung geeigneter Hybridmaterialien und substöchiometrischer Verbindungen, wie gemischt valenter Titan-Vanadiumoxide, konnte die elektrische Leitfähigkeit der Materialien ebenfalls verbessert werden. Zur Ausnutzung des photoelektrischen Effektes, der bei den sog. Farbstoffsolarzellen eine große Rolle spielt, kann die Änderung der Bandlücke zusammen mit der Erhöhung der aktiven Oberfläche und der Verringerung des elektrischen Widerstandes, zu einer höheren Effizienz führen.

## 5 Experimentelle Details zum Teil I

### 5.1 Templatgestützte Herstellung von Kohlenstoffnanomaterialien (CNTs)

Die Herstellung von CNTs wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit bei verschiedenen Abscheidebedingungen in unterschiedlichen Templaten aus anodisiertem Aluminiumoxid untersucht. Die Belegung mit Kohlenstoff bei der Variation von Porosität und Porendurchmesser der Membranen konnte gemäß Tabelle I.5.1 erfolgreich durchgeführt werden. Während der Aufheizung des Reaktors war das Ventil zur Pumpe kontinuierlich offen und es flossen 20 sccm Formiergas  $N_2/H_2$  (95 Vol.% : 5 Vol%). Dieses Ventil wurde beim Erreichen der Reaktionstemperatur von 923 K geschlossen und danach der Reaktor mit einem Gemisch aus Propylen und Formiergas (20 sccm : 5 sccm) bis zum gewünschten Enddruck (Anfangsdruck immer 15 mbar) beschickt. Die Kohlenstoffmenge der Membran wurde nach der idealen Gasgleichung mit Gleichung 5.1 aus der gemessenen Druckänderung bei der statischen Belegung berechnet. Der Druck [mbar] in der Probenkammer wurde vor und nach der Zufuhr von Propylen festgehalten.

$$n[i] = \frac{pV}{RT} = \frac{\Delta p [Pa] 350 \cdot 10^{-6} [m^3]}{8,314472 \frac{N \cdot m}{mol \cdot K} 923 K} \quad (5.1)$$

Die molaren Anteile an Propylen, Wasserstoff und Stickstoff ergaben sich gemäß der Beziehung 5.2 zwischen Gesamtdruck  $p_{ges}$  und Partialdruck  $p_i$ .

$$p_{ges} = \sum p_i = x_{H_2} p_{ges} + x_{N_2} p_{ges} + x_{C_2H_6} p_{ges} = p_{H_2} + p_{N_2} + p_{C_2H_6} \quad , \text{ mit } x_i \text{ als molarem Anteil} \quad (5.2)$$

**Tabelle I.5.1.:** Herstellungbedingungen der unterschiedlichen CNT-Membranen

Membranbezeichnung	Porendurchmesser [ $\mu$ m]	Abscheide- temperatur [K]	Druck bei der Abscheidung [Pa]	Kohlenstoff- menge [mmol]
40V	0,04-0,06	923	40530	0,711
60V	0,05-0,07	923	60795	1,080
Anodisc™ 0,1	0,1	923	10133	0,157
Anodisc™ 0,2	0,2	923	15199	0,249

Diese Temperatur war das Optimum der Abscheidung. Weitere Experimente wurden bei unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt. Das Entfernen der Membranen wurde mit Hilfe von 5 vol.% Flusssäure durchgeführt. Dazu wurden die Membranen in einer Petrischale aus Polystyrol für mindestens eine Woche mit der Flusssäure infiltriert. Anschließend wurden die Proben mehrfach mit destilliertem Wasser und Ethanol gewaschen. Die Proben wurden danach an der Luft getrocknet oder zur Herstellung von Kompositen direkt mit der Imprägnierlösung (vgl. Kapitel 6.2) versetzt.

## 5.2 Templatgestützte CVD-Herstellung von Metalloxidnanoröhren

Die Herstellungsbedingungen, die zur Abscheidung der verschiedenen Metalloxide in den porösen Aluminiumoxidtemplaten notwendig waren, konnten nach Tabelle I.5.2 abgeschätzt werden. Zur Synthese von Metalloxidnanoröhren wurde die in Abbildung I.2.5 dargestellte Anlage

**Tabelle I.5.2.:** Übersichtstabelle der Siedepunkttemperaturen der verschiedenen Vorläuferverbindungen zur Herstellung der Metalloxide

Ma- terial	Vorläufer	Verdampfungs- temperatur [°C]	Druck [mbar]	Abscheide- temperatur [°C]	Referenz
TiO <sub>2</sub>	Ti(O-iPr) <sub>4</sub>	90 - 150	5 - 10	140 - 450	[202]
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	VO(O-iPr) <sub>3</sub>	90 - 100	6 - 12	200 - 700	[113]
HfO <sub>2</sub>	Hf(O-tBu) <sub>4</sub>	90	5	300 - 800	[41] (Datenblatt von ABCR chemicals)
ZrO <sub>2</sub>	Zr(O-tBu) <sub>4</sub>	70	2	200 - 600	[41] (Datenblatt von ABCR chemicals)

verwendet. Da die Alkoholate der Metalle nicht ohne zusätzliche Beheizung bei dem minimal erreichbaren Druck von 10 mbar verdampfbar sind, wurde der jeweilige Vorläuferbehälter mit Hilfe eines Ölbad beheizt. Die jeweils zur Verdampfung des Vorläufers notwendige Temperatur kann aus Tabelle I.5.2 entnommen werden. Das Ölbad wurde zunächst auf die gewünschte Temperatur gebracht und anschließend wurde die Umwälzung für den bzw. die Verdampfer der Metalloxidvorläufer eingeschaltet. Somit wurde der Metalloxidvorläufer erst kurz vor Beginn der Abscheidung auf die notwendige Temperatur gebracht. Die Verdampfer sind aus Edelstahl in Form von doppelwändigen Behältern speziell angefertigt worden. Diese fassen 3 ml des jeweiligen Alkoholats. Als Reaktor für die Herstellung der Metalloxidnanoröhren wurde der bereits gezeigte Graphitreaktor mit kleinen Veränderungen verwendet. Die kleinen Bohrungen, des Reaktors wurden durch Bohrungen für CNTs (1 mm) und eine große Bohrung für MONTs (15 mm) ersetzt. In die Bohrung für die MONT-Synthese wurde ein Edelstahlnetz mit 0,5 mm kleinen Ma-

schen eingesetzt. Dadurch ergab sich für die Metalloxidvorläufer eine bessere Durchströmung des Templats. Während der Aufheizphase des Reaktors wurde ein Gasstrom von 15 sccm Argon verwendet. Wenn eine Abscheidetemperatur von 450°C im Reaktor erreicht ist, wurden die in Tabelle I.5.3 dargestellten Werte für die Abscheidungen der jeweiligen Vorläufer in den verschiedenen Templaten eingestellt. Bis auf das TiO<sub>2</sub> wurden die Oxide ausschließlich in kom-

**Tabelle I.5.3.:** Tabelle der Abscheideparameter für die Herstellung der verschiedenen Metalloxide

Metall-oxid	Templat	Abscheidezeit [s]	Vorläufertemperatur [°C]	Gasstrom [sccm]	Druck [mbar]
TiO <sub>2</sub>	Whatman™ 0,1	60	144	10	17
	Whatman™ 0,2	70	150	10	17
	40V	100	144	5	13
VO <sub>x</sub>	Whatman™ 0,1	70	135	15	21
	Whatman™ 0,2	100	150	5	22
ZrO <sub>2</sub>	Whatman™ 0,1	300	116	30	44
	Whatman™ 0,2	180	97	30	35
HfO <sub>2</sub>	Whatman™ 0,1	250	102	30	46
	Whatman™ 0,2	220	102	28	40

merziellen Anodisc® -Templaten hergestellt. Auch die Komposite aus TiO<sub>2</sub> und VO<sub>x</sub> wurden in diesen Templaten hergestellt. Die Herstellungsparameter sind in Tabelle I.5.4 aufgelistet.

Die Herstellung der Komposite wurde analog zur Herstellung der einzelnen Oxide durchgeführt. Dazu wurde erneut der Druck im Reaktor mit Hilfe von Argon auf 20 mbar eingestellt. Die Abscheidetemperatur liegt auch hier bei 450°C und die Ölbadtemperatur wurde langsam von 140°C auf 150°C erhöht, da zuerst das Titanoxid und anschließend Vanadiumoxid abgeschieden wurde, wurde die Vorläufertemperatur langsam auf 150°C erhöht, da bei der gleichzeitigen Verwendung von zwei Vorläufern der Temperaturverlust beim Umwälzen des Öls höher ist. Auch die Komposite wurden zu ihrer Stabilisierung nach der Synthese bei 450°C im Argongasstrom für einige Stunden getempert. Die auf diese Art hergestellten Membranen wurden anschließend bei 450°C unter Argonatmosphäre kalziniert. Hierdurch bilden sich größere Kristallite aus, welche die Metalloxidnanoröhren stabilisieren und das Entfernen des Templats möglich machen. Das Aluminiumoxidtemplat wurde mit ein molarer Natronlauge entfernt. Dabei musste die Natronlauge mehrfach ausgetauscht werden, um zu verhindern, dass Natriumaluminat auskristallisiert. Anschließend wurden die Nanoröhren mit destilliertem Wasser und Ethanol gewaschen und an der Luft getrocknet.

**Tabelle I.5.4.:** Syntheseparameter für Titan- und Vanadiumoxidnanoröhrenkompositen mittels CVD

Metall-oxid	Templat	Abscheidezeit [s]	Vorläufer-temperatur [°C]	Gasstrom [sccm]	Druck [mbar]
TiO <sub>2</sub>	Whatman™ 0,1	30	150	10	16
VO <sub>x</sub>	Whatman™ 0,1	40	150	10	25

Eine Stabilisierung der Proben konnte auch durch die Fixierung auf PVC-Substrat mit Hilfe von silbergefülltem Epoxidkleber (Elecolit® von Panacoll™) und durch chemikalienbeständigen Kleber von Bocoll™ erreicht werden. Diese Fixierungen wurden vor der Entfernung der Templatmembran durchgeführt. Nach dem anschließenden Entfernen der Membran wurden auf einem PVC-Träger fixierte Metalloxidnanoröhren erhalten.

### 5.3 Templatgestützte Herstellung von Titan-Vanadiumoxidkompositen mittels Flüssigphaseninfiltration

Die Herstellung von Titan-Vanadiumoxidkompositen durch die Flüssigphaseninfiltration wurde, wie in Abbildung I.2.9 dargestellt, durchgeführt. Hierzu wurden 2 vol.%ige Lösungen von Titan-tetraisopropoxid, Titanorthobutanolat und Vanadiumoxotriisopropoxid in Ethanol hergestellt. Von diesen Lösungen wurden jeweils zunächst 1 ml der Lösung des Titanisopropoxids und anschließend 1 ml der Lösung des Vanadiumoxoisopropoxids in die Polymertemplate infiltriert. Die Lösungen wurden nicht komplett in die Membran infiltriert, sondern wurden nur ein bis vier mal durch die Membran filtriert. Mit der Anzahl der Infiltrierungen wurde das Verhältnis zwischen TiO<sub>2</sub> und VO<sub>x</sub> variiert. Die Lösungen wurden bei der Infiltrierung der Membranen wiederholt aus dem Auffangbehälter aufgenommen und erneut auf die Membran gegeben. Kontinuierliches Infiltrieren der Membran mit den Lösungen wurde mit Hilfe einer Membranpumpe, die einen Unterdruck 200 – 500 mbar auf der einen Seite der Membran gewährleistet, ermöglicht. Nach der Infiltration der Membran mit der Titanalkoxidlösung wurden die Membranen bei 170°C im Trockenofen für 20 Minuten getrocknet. Anschließend wurde die Vanadiumoxotriisopropoxidlösung für die Infiltration verwendet. Auch hier ist eine nachfolgende Trocknung der Membran bei 170°C im Trockenofen notwendig. Die nun erhaltenen Grünkörper der Membran sind wesentlich brüchiger als die ursprünglichen Membranen. Die Entfernung der Polymertemplate wurde in einem Plasmareaktor der Firma Diener Elektronik® (Reaktionskammer Femto™) im Sauerstoffionenplasma durchgeführt. Hierzu wurden 10 sccm Sauerstoff als kontinuierlicher Gasstrom in die Reaktionskammer der Plasmaanlage eingeleitet und durch die Einkopplung einer Radiofrequenz von 13,56 MHz mit einer Leistung von 200 W das Plasma bei einem Kammerinnendruck von 1 mbar erzeugt. Dieser Prozess wurde für jede Seite der Membran 45 Mi-



nuten lang durchgeführt. Dabei wurde die Gewichtsabnahme der Membran mit dem Gewicht der eingesetzten Membran verglichen. Anschließend wurde der Grünkörper zur Kristallisation bei 450°C in Argonatmosphäre für 14 Stunden kalziniert. Die besten Ergebnisse konnte durch die Verwendung der in Tabelle I.5.5 aufgeführten Parameter erzielt werden. Als beste Ergebnisse wurden die Membranen mit den größten Bereichen an geordneten Röhren bei gleichzeitiger vollständiger Entfernung des Polymertemplats bezeichnet.

**Tabelle I.5.5.:** Tabelle der Parameter, die zur Herstellung von Titan-/Vanadiumoxid Kompositen mit der Flüssigphaseninfiltration verwendet wurden

<b>Probe</b>	Menge und Art der Titanalkoxidlösung	Menge an Vanadiumalkoxidlösung
46	Titantetraisopropoxid, 1 mL, 3 Zyklen	1 mL, 1 Zyklus
49	Titanorthobutanolat, 1 mL, 3 Zyklen	1 mL, 1 Zyklus

## 5.4 Liste der verwendeten Chemikalien und Geräte

**Tabelle I.5.6.:** Liste der zur Synthese verwendeten Geräte

Bezeichnung	Hersteller
3-Zonen-Rohröfen zur Kalzination	Horst
Induktionsofen	IEW Austria™
Gasdurchflussmesser	MKS Instruments™
Vakuumpumpe RZ 5	Vacubrand™
Plasmaanlage Femto 300W 13,56 MHz	Diener Electronics™
Sputter Coater 208HR mit MTM 20-Einheit zur Schichtdickenregelung	Cressington™

Alle verwendeten Chemikalien lagen mindestens in Analysenreiner Qualität (p. A.) vor und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die zur Herstellung der Metalloxide verwendeten Alkoholate wurden vor der Verwendung entgast um den durch entweichendes Gas hervorgerufenen Siedeverzug zu vermeiden.

**Tabelle I.5.7.:** Liste der zur Synthese verwendeten Chemikalien

Name	Formel	Hersteller
Aluminiumoxidtemplat 0,1	–	Whatman™ GE Healthcare
Aluminiumoxidtemplat 0,2	–	Whatman™ GE Healthcare
Argon 99,996%	Ar	AirLiquide™
Formiergas 99,95%	95% N <sub>2</sub> 5% H <sub>2</sub>	AirLiquide™
Propylen 99,993%	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	AirLiquide™
Sauerstoff 99,9991%	O <sub>2</sub>	AirLiquide™
Polycarbonattemplat 0,1		Whatman™ GE Healthcare
1M Natronlauge	NaOH	Grüssing™
Flusssäure (40%)	HF	Merck-Chemicals™
Titantetraisopropylat	Ti(O–iPr) <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich™
Vanadiumoxotriisopropoxid	VO(O–iPr) <sub>3</sub>	ABCR™
Hafniumtertbutanolat	Hf(O–tBu) <sub>4</sub>	ABCR™
Zirkoniumtertbutanolat	Zr(O–tBu) <sub>4</sub>	ABCR™
Si-Wafer (110)	Si	Si-Mat™
Silberkleber Elecolit®	–	Panacol™

---

## Literaturverzeichnis

---

- (1) Lieber, C. M. *Solid State Communications* **1998**, *107*, 607–616.
- (2) Morales, A. M. *Science* **1998**, *279*, 208–211.
- (3) Kirk, W. P.; Reed, M. A., *Nanostructures and mesoscopic systems*; Academic: 1992.
- (4) Meyyappan, M.; Sunkara, M. K., *Inorganic nanowires: Applications, properties, and characterization*; CRC Press: Boca Raton and Florida, 2010.
- (5) Rubahn, H.-G. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim and Germany, 2000.
- (6) Kolmakov, A.; Moskovits, M. *Annual Review of Materials Research* **2004**, *34*, 151–180.
- (7) Wagner, R. S.; Ellis, W. C.; Jackson, K. A.; Arnold, S. M. *Journal of Applied Physics* **1964**, *35*, 2993.
- (8) Dai, Z. R.; Pan, Z. W.; Wang, Z. L. *Advanced Functional Materials* **2003**, *13*, 9–24.
- (9) Rao, C. N. R.; Deepak, F. L.; Gundiah, G.; Govindaraj, A. *Progress in Solid State Chemistry* **2003**, *31*, 5–147.
- (10) Bréchnac, C.; Houdy, P.; Lahmani, M., *Nanomaterials and nanochemistry*; Springer: Berlin, New York, 2007.
- (11) Morris, C. G., *Dictionary of science and technology*; Academic Press and Academic Press.: Estados Unidos, 1992.
- (12) Walker, P. M. B., *Dictionary of science and technology*; Chambers Harrap Pub. and Larousse, Kingfisher, Chambers, Inc.: Crescent, New York, 1999.
- (13) Ilschner, B.; Lees, J. K.; Dhingra, A. K.; McCullough, R. L. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim and Germany, 2000.
- (14) Roy, R.; Roy, R. *Materials Research Bulletin* **1984**, *19*, 169–177.
- (15) Rao, C. N. R.; Govindaraj, A. In *Advanced Nanomaterials*, Geckeler, K. E., Nishide, H., Eds.; Wiley-VCH and John Wiley & Sons: Weinheim, Chichester, 2010, pp 195–247.
- (16) Schwartz, E. L.; Ober, C. K. In *Advanced Nanomaterials*, Geckeler, K. E., Nishide, H., Eds.; Wiley-VCH and John Wiley & Sons: Weinheim, Chichester, 2010, pp 1–66.
- (17) Patzsch, J.; Schneider, J. J. *Dalton Transactions* **2013**, *42*, 1451–1460.
- (18) Aramendia, M. A.; Colmenares, J. C.; Lopez-Fernandez, S.; Marinas, A.; Marinas, J. M.; Urbano, F. J. *Catalysis Today* **2007**, *129*, 102–109.

- 
- (19) Govindaraj, A.; Rao, C. N. R. In *The Chemistry of Nanomaterials*, Rao, C. N. R., Müller, A., Cheetham, A. K., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim and FRG, 2004, pp 208–284.
- (20) Rees, W. S., *CVD of Nonmetals*; Wiley-VCH: Weinheim, New York, 1996.
- (21) Bradley, D. C. *Applied Surface Science* **1990**, *46*, 1–4.
- (22) Bradley, D. C. *Polyhedron* **1994**, *13*, 1111–1121.
- (23) Bradley, D. C.; Faktor, M. M. *Journal of Applied Chemistry* **1959**, *9*, 435–439.
- (24) Bradley, D. C.; Faktor, M. M. *Trans. Faraday Soc.* **1959**, *55*, 2117–2123.
- (25) Bradley, D. C.; Thomas, I. M. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1960**, *71*, 3857–3861.
- (26) Bradley, D. C. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1317–1322.
- (27) Takahashi, Y.; Suzuki, H.; Nasu, M. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1985**, *81*, 3117–3125.
- (28) Takahashi, Y.; Tsuda, K.; Sugiyama, K.; Minoura, H.; Makino, D.; Tsuiki, M. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1981**, *77*, 1051–1057.
- (29) Popp, A.; Yilmazoglu, O.; Kaldirim, O.; Schneider, J. J.; Pavlidis, D. *Chemical Communications* **2009**, 3205–3207.
- (30) Popp, A.; Schneider, J. J. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 8958–8960.
- (31) Schneider, J. J.; Maksimova, N. I.; Engstler, J.; Joshi, R.; Schierholz, R.; Feile, R. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 1770–1778.
- (32) Kyotani, T.; Tsai, L.-f.; Tomita, A. *Chemistry of Materials* **1996**, *8*, 2109–2113.
- (33) Engstler, J. Synthese, zweidimensionale Anordnung und Feldemissionseigenschaften von Kohlenstoffröhren., Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2003.
- (34) Hornyak, G. L.; Dillon, A. C.; Parilla, P. A.; Schneider, J. J.; Czap, N.; Jones, K. M.; Fagoon, F. S.; Mason, A.; Heben, M. J. *Nanostructured Materials* **1999**, *12*, 83–88.
- (35) Popp, A. Untersuchungen zur templatgestützten Herstellung und zum Anwendungspotential hochgeordneter Kohlenstoffnanoröhren., Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2009.
- (36) Lu, M.; Li, M.; Kong, L.; Guo, X.; Li, H. *Chemical Physics Letters* **2003**, *374*, 542–547.
- (37) Ajayan, P. M.; Stephan, O.; Redlich, P.; Colliex, C. *Nature* **1995**, *375*, 564–567.
- (38) Kijima, T., *Inorganic and metallic nanotubular materials: Recent technologies and applications*; Topics in Applied Physics, Vol. 117; Springer: Berlin and London, 2010.
- (39) Changdeuck, B.; Sihyeong, K.; Bokyung, A.; Jiyoung, K.; Myung, M. S.; Hyunjung, S.; Bae, C.; Kim, S.; Ahn, B.; Kim, J.; Sung, M. M.; Shin, H. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 1362–1367.

- 
- (40) Qiu, X.; Howe, J. Y.; Cardoso, M. B.; Polat, O.; Heller, W. T.; Parans Paranthaman, M. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 455601.
- (41) Gu, D. F.; Baumgart, H.; Namkoong, G.; Abdel-Fattah, T. M.; Gu, D.; Baumgart, H.; Namkoong, G.; Abdel-Fattah, T. M. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2009**, *12*, K25–K28.
- (42) Ogihara, H.; Sadakane, M.; Nodasaka, Y.; Ueda, W. *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 4981–4983.
- (43) Moscatello, J. P.; Wang, J. S.; Ulmen, B.; Mensah, S. L.; Xie, M.; Wu, S.; Pandey, A.; Lee, C. H.; Prasad, A.; Kayastha, V. K.; Yap, Y. K. *Ieee Sensors Journal* **2008**, *8*, 922–929.
- (44) Boehme, M.; Ensinger, W. *Ieee Transactions on Nanotechnology* **2011**, *10*, 63–69.
- (45) Pashchanka, M.; Hoffmann, R. C.; Burghaus, O.; Corzilius, B.; Cherkashinin, G.; Schneider, J. J. *Solid State Sciences* **2011**, *13*, 224–231.
- (46) Pashchanka, M.; Hoffmann, R. C.; Gurlo, A.; Swarbrick, J. C.; Khanderi, J.; Engstler, J.; Issanin, A.; Schneider, J. J. *Dalton Transactions* **2011**, *40*, 4307–4314.
- (47) Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D. A. *Surface Science Reports* **2008**, *63*, 515–582.
- (48) Schüth, F. *Angewandte Chemie* **2003**, *115*, 3730–3750.
- (49) Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 10834–10843.
- (50) Hou, S.; Harrell, C. C.; Trofin, L.; Kohli, P.; Martin, C. R. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 5674–5675.
- (51) Goedken, V. L.; Peng, S.-M. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1973**, 62–63.
- (52) Che, S.; Garcia-Bennett, A. E.; Yokoi, T.; Sakamoto, K.; Kunieda, H.; Terasaki, O.; Tatsumi, T. *Nature Materials* **2003**, *2*, 801–805.
- (53) Schneider, J. J.; Naumann, M.; Schafer, C.; Brandner, A.; Hofmann, H. J.; Claus, P. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2011**, *2*, 776–784.
- (54) Ramakrishna, S., *An introduction to electrospinning and nanofibers*; World Scientific: Singapore, 2005.
- (55) James, S. L. *Chemical Society Reviews* **2003**, *32*, 276–288.
- (56) Rowsell, J. L.; Yaghi, O. M. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *73*, 3–14.
- (57) Khanef, M.; Stühn, B.; Engstler, J.; Tempel, H.; Schneider, J. J.; Pirzer, T.; Hugel, T. *Journal of Applied Physics* **2013**, *113*, 074305–074310.
- (58) Parthasarathy, R. V.; Phani, K. L. N.; Martin, C. R. *Advanced Materials* **1995**, *7*, 896–897.

- 
- (59) Polarz, S.; Antonietti, M. *Chemical Communications* **2002**, 2593–2604.
- (60) Hanaoka, T. A.; Heilmann, A.; Kroll, M.; Kormann, H. P.; Sawitowski, T.; Schmid, G.; Jutzi, P.; Klipp, A.; Kreibig, U.; Neuendorf, R. *Applied Organometallic Chemistry* **1998**, *12*, 367–373.
- (61) Iijima, S. *Nature* **1991**, *354*, 56–58.
- (62) Jose-Yacaman, M.; Miki-Yoshida, M.; Rendon, L.; Santiesteban, J. G. *Applied Physics Letters* **1993**, *62*, 202–204.
- (63) Endo, M.; Iijima, S.; Dresselhaus, M. S., *Carbon nanotubes*, 1st ed.; Pergamon: Oxford, Tarrytown, 1996.
- (64) Jorio, A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S., *Carbon nanotubes: Advanced topics in the synthesis, structure, properties, and applications*; Topics in Applied Physics, Vol. 111; Springer: Berlin and New York, 2008.
- (65) Dai, H. *Surf. Sci.* **2002**, *500*, 218–241.
- (66) Kondo, D.; Shintaro Sato, S.; Kawabata, A.; Awano, Y. *Japanese Journal of Applied Physics* **2005**, *44*, 5292–5295.
- (67) Zhang, L.; Fang, X.; Ye, C., *Controlled growth of nanomaterials*; World Scientific Pub.: Singapore, Hackensack, and N.J, 2007.
- (68) Hone, J.; Kim, P.; Huang, X. M. H.; Chandra, B.; Caldwell, R.; Small, J.; Hong, B. H.; Someya, T.; Huang, L.; O'Brien, S.; Nuckolls, C. P. **2004**, 1–12.
- (69) Joshi, R.; Engstler, J.; Houben, L.; BarâSadan, M.; Weidenkaff, A.; Mandaliev, P.; Issanin, A.; Schneider, J. J. *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1069–1073.
- (70) Inspektor, A.; Hornik, Y.; Carmi, U.; Avni, R.; Wallura, E.; Hoven, H.; Koizlik, K.; Nickel, H. *Thin Solid Films* **1980**, *72*, 195–200.
- (71) Schneider, J. J.; Engstler, J.; Franzka, S.; Hofmann, K.; Albert, B.; Ensling, J.; Guetlich, P.; Hildebrandt, P.; Doepner, S.; Pfleging, W.; Guenther, B.; Mueller, G. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2888.
- (72) Kivrak, H.; Kuliyeve, S.; Tempel, H.; Schneider, J.; Uner, D. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* **2011**, *9*, DOI: 10.1515/1542-6580.2437.
- (73) Popp, A.; Engstler, J.; Schneider, J. J. *Carbon* **2009**, *47*, 3208–3214.
- (74) Schneider, J. J.; Engstler, J. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, 1723–1736.
- (75) Lysenkov, D.; Engstler, J.; Dangwal, A.; Popp, A.; Müller, G.; Schneider, J. J.; Janardhanan, V. M.; Deutschmann, O.; Strauch, P.; Ebert, V.; Wolfrum, J. *Small* **2007**, *3*, 974–985.



- 
- (76) Inspektor, A.; Carmi, U.; Raveh, A.; Khait, Y.; Avni, R. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **1986**, *4*, 375–378.
- (77) Benzinger, W.; Becker, A.; Hüttinger, K. J. *Carbon* **1996**, *34*, 957–966.
- (78) Benzinger, W.; Hüttinger, K. J. *Carbon* **1996**, *34*, 1465–1471.
- (79) Benzinger, W.; Hüttinger, K. J. *Carbon* **1999**, *37*, 181–193.
- (80) Benzinger, W.; Hüttinger, K. J. *Carbon* **1999**, *37*, 931–940.
- (81) Pauw, V. d.; Reznik, B.; Kalhofer, S.; Gerthsen, D.; Hu, Z. J.; Hüttinger, K. J. *Carbon* **2003**, *41*, 71–77.
- (82) Sulka, G. D. In *Nanostructured Materials in Electrochemistry*, Eftekhari, A., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2008, pp 1–116.
- (83) Pashchanka, M.; Schneider, J. J. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 18761–18767.
- (84) Pashchanka, M.; Schneider, J. J. **2013**, 7070–7074.
- (85) Mardilovich, P. P.; Govyadinov, A. N.; Mazurenko, N. I.; Paterson, R. *Journal of Membrane Science* **1995**, *98*, 143–155.
- (86) Mardilovich, P. P.; Govyadinov, A. N.; Mukhurov, N. I.; Rzhhevskii, A. M.; Paterson, R. *Journal of Membrane Science* **1995**, *98*, 131–142.
- (87) Habazaki, H.; Shimizu, K.; Skeldon, P.; Thompson, G. E.; Wood, G. C.; Thompson, G.; Wood, G. *Thin Solid Films* **1997**, *300*, 131–137.
- (88) Hideki Masuda, K. Y.; Osaka, A. *Japanese Journal of Applied Physics* **1998**, *37*, L1340–L1342.
- (89) Heilmann, A.; Altmann, F.; Katzer, D.; Müller, F.; Sawitowski, T.; Schmid, G. *Applied Surface Science* **1999**, *144–145*, 682–685.
- (90) O’Sullivan, J. P.; Wood, G. C. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **1970**, *317*, 511–543.
- (91) Patermarakis, G.; Masavetas, K. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2006**, *588*, 179–189.
- (92) LU, C.-y.; CHENG, L.-f.; ZHANG, L.-t.; ZHAO, C.-n. *New Carbon Materials* **2010**, *25*, 35–40.
- (93) Vaidyaraman, S.; Jack Lackey, W.; Freeman, G. B.; Agrawal, P. K.; Langman, M. D. *Journal of Materials Research* **1995**, *10*, 1469–1477.
- (94) Vaidyaraman, S.; Lackey, W. J.; Agrawal, P. K.; Freeman, G. B. *Carbon* **1995**, *33*, 1211–1215.
- (95) Castiglioni, C.; Mapelli, C.; Negri, F.; Zerbi, G. *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *114*, 963–974.

- 
- (96) Bacsa, W. S.; Heer, W. A. d.; Ugarte, D.; Chatelain, A. *Chemical Physics Letters* **1993**, *211*, 346–352.
- (97) Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; Eklund, P. C., *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*; Academic Press, San Diego: 1996.
- (98) Pócsik, I.; Hundhausen, M.; Koós, M.; Ley, L. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, *227–230, Part 2*, 1083–1086.
- (99) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Avouris, P., *Carbon nanotubes: Synthesis, structure, properties, and applications*; Topics in Applied Physics, Vol. 80; Springer: Berlin and New York, 2001.
- (100) Wang, Y.; Alsmeyer, D. C.; McCreery, R. L. *Chemistry of Materials* **1990**, *2*, 557–563.
- (101) Popov, V. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2004**, *43*, 61–102.
- (102) Peter J. F. Harris, *Carbon Nanotubes and related Structures*; Cambridge University Press: 1999.
- (103) Eklund, P. C.; Holden, J. M.; Jishi, R. A. *Carbon* **1995**, *33*, 959–972.
- (104) Endo, M. *Japanese Journal of Applied Physics* **2012**, *51*, 040001.
- (105) Endo, M.; Iijima, S.; Dresselhaus, M. S., *Carbon Nanotubes*; Pergamon Press: 1996; Vol. 33.
- (106) Blocher, J. M. *Chemical Vapor Deposition* **1997**, *3*, 161–166.
- (107) Allendorf, M. *The Electrochemical Society Interface* **1998**, *7*, 36–39.
- (108) Mizutori, M.; Yamada, R. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim and Germany, 2000.
- (109) Hae-Yong Lee; Ho-Gin Kim *Thin Solid Films* **1993**, *229*, 187–191.
- (110) Ha, H. Y.; Nam, S. W.; Lim, T. H.; Oh, I.-H.; Hong, S.-A. *Journal of Membrane Science* **1996**, *111*, 81–92.
- (111) H. Shin; D.-K. Jeong; J. Lee; M. M. Sung; J. Kim *Advanced Materials* **2004**, *16*, 1197–1200.
- (112) Nandi, M.; Rhubright, D.; Sen, A. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3065–3066.
- (113) Mathur, S.; Ruegamer, T.; Grobelsek, I. *Chemical Vapor Deposition* **2007**, *13*, 42–47.
- (114) Zhang, Q.; Griffin, G. L. *Thin Solid Films* **1995**, *263*, 65–71.
- (115) Wiberg, N.; Wiberg, E.; Holleman, A. F., *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101., verb. und stark erw. Aufl.; Gruyter and Walter de Gruyter: Berlin, 1995.
- (116) Rauber, M. Controlled Synthesis of Nanowire Assemblies by Ion-Track Template Electrodeposition., Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2012.

- 
- (117) Rauber, M.; Alber, I.; Müller, S.; Neumann, R.; Picht, O.; Roth, C.; Schoïkel, A.; Toimil-Molares, M. E.; Ensinger, W. *Nano Letters* **2011**, *11*, 2304–2310.
- (118) West, A. R., *Solid state chemistry and its applications*; Wiley-VCH: Chichester [England], and New York, 1995.
- (119) Markvart, T., *Solar cells: Materials, manufacture and operation*, Reprint.; Elsevier Advanced Technology: Oxford, 2006.
- (120) Nelson, J., *The physics of solar cells*; Imperial College Press: London, 2003.
- (121) Haug, R.; Schoeller, H., *Interacting Electrons in Nanostructures*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin and Heidelberg, 2001; Vol. 579.
- (122) Hummel, R. E., *Electronic properties of materials*, 2nd ed.; Springer: Berlin, and New York, 1993.
- (123) Müller, U., *Anorganische Strukturchemie*, 5th ed.; Teubner, Stuttgart, Leipzig: Wiesbaden, 2006.
- (124) Kamat, P. V. In *The Chemistry of Nanomaterials*, Rao, C. N. R., Müller, A., Cheetham, A. K., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2005, pp 620–645.
- (125) Hennig, H.; Rehorek, D.; Archer, R. *Coordination Chemistry Reviews* **1985**, *61*, 1–53.
- (126) Braslavsky, S. E. *Pure and Applied Chemistry* **2007**, *79*, 293–465.
- (127) Braslavsky, S. E.; Braun, A. M.; Cassano, A. E.; Emeline, A. V.; Litter, M. I.; Palmisano, L.; Parmon, V. N.; Serpone, N. *Pure and Applied Chemistry* **2011**, *83*, 931–1014.
- (128) Nayak, P. K.; Garcia-Belmonte, G.; Kahn, A.; Bisquert, J.; Cahen, D. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 6022–6039.
- (129) Banerjee, S.; Tyagi, A. K., *Functional materials: Preparation, processing and applications*; Elsevier: London, 2012.
- (130) Chang, H.; Su, C.; Lo, C.-H.; Chen, L.-C.; Tsung, T.-T.; Jwo, C.-S. *Materials Transactions* **2004**, *45*, 3334–3337.
- (131) Tatsuma, T.; Tachibana, S.-i.; Fujishima, A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 6987–6992.
- (132) Lakshmi, S.; Renganathan, R.; Fujita, S. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1995**, *88*, 163–167.
- (133) Kobasa, I.; Kondrat'eva, I.; Gnatyuk, Y. *Theoretical and Experimental Chemistry* **2008**, *44*, 42–47.
- (134) Dung, D.; Ramsden, J.; Graetzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2977–2985.
- (135) Schiavello, M. *Electrochimica Acta* **1993**, *38*, 11–14.
- (136) Lee, S.-K.; Sheridan, M.; Mills, A. *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 2744–2751.

- 
- (137) Steenken, S. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* **1987**, *83*, 113–124.
- (138) Tachikawa, T.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 5259–5275.
- (139) Wikipedia Community Sonne Sonnenstrahlung., <http://de.wikipedia.org/wiki/Sonnenstrahlung> (accessed 05/11/2013).
- (140) Cibisov, A. K.; Zacharova, G. V. *Journal of information recording materials* **1987**, *15*, 395–421.
- (141) Sutin, N. In *Progress in Inorganic Chemistry*, Karlin, K. D., Lippard, S. J., Eds.; John Wiley & Sons: New York, 1983; Vol. 30, pp 441–498.
- (142) Marcus, R.; Sutin, N. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Reviews on Bioenergetics* **1985**, *811*, 265–322.
- (143) Zwolinski, B. J.; Marcus, R. J.; Eyring, H. *Chemical Reviews* **1955**, *55*, 157–180.
- (144) Amrhein, K.; Stephan, D. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2011**, *10*, 338–342.
- (145) Dimesso, L.; Förster, C.; Jaegermann, W.; Khanderi, J. P.; Tempel, H.; Popp, A.; Engstler, J.; Schneider, J. J.; Sarapulova, A.; Mikhailova, D.; Schmitt, L. A.; Oswald, S.; Ehrenberg, H. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 5068–5080.
- (146) Schneider, J. J.; Khanderi, J.; Popp, A.; Engstler, J.; Tempel, H.; Sarapulova, A.; Bramnik, N. N.; Mikhailova, D.; Ehrenberg, H.; Schmitt, L. A.; Dimesso, L.; Förster, C.; Jaegermann, W.; Sarapulova, A. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, 4349–4359.
- (147) Mahanandia, P.; Schneider, J. J.; Engel, M.; Stuhn, B.; Subramanyam, S. V.; Nanda, K. K. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2011**, *2*, 293–301.
- (148) Jia, Y.-x.; Li, H.-l.; Wang, M.; Wu, L.-y.; Hu, Y.-d. *Separation and Purification Technology* **2010**, *75*, 55–60.
- (149) Miller, S. A.; Young, V. Y.; Martin, C. R. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 12335–12342.
- (150) Martin, C. R.; Che, G.; Lakshmi, B. B.; Fisher, E. R. *Nature* **1998**, *393*, 346–349.
- (151) Habazaki, H.; Shimizu, K.; Skeldon, P.; Thompson, G. E.; Wood, G. C. *Thin Solid Films* **1997**, *300*, 131–137.
- (152) .
- (153) .
- (154) Abramoff, M. D.; Magalhães, P. J.; Ram, S. J. *Biophotonics international* **2004**, *11*, 36–42.
- (155) Schneider, C. A.; Rasband, W. S.; Eliceiri, K. W. *Nature Methods* **2012**, *9*, 671–675.
- (156) Ebbesen, T. W., *Carbon Nanotubes- Preparation and Properties*; CRC Press, New York and Boca Raton: 1997.

- 
- (157) Wang, Y.; Alsmeyer, D. C.; McCreery, R. L. *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 557–563.
- (158) Reich, S.; Thomsen, C.; Maultzsch, J., *Carbon nanotubes: Basic concepts and physical properties*; Wiley-VCH: Weinheim, 2004.
- (159) Joshi, R. Synthesis, alignment, growth mechanism and functional properties of carbon nanotubes and their hybrid materials with inorganic and biomaterials., Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2010.
- (160) Schneider, J. J.; Hoffmann, R. C.; Issanin, A.; Dilfer, S. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* **2011**, *176*, 965–971.
- (161) Julien, C.; Nazri, G.; Bergström, O. *physica status solidi (b)* **1997**, *201*, 319–326.
- (162) Chen, W.; Mai, L.; Peng, J.; Xu, Q.; Zhu, Q. *Journal of Solid State Chemistry* **2004**, *177*, 377–379.
- (163) Chen, X.; Mao, S. S.; Chen, X.; Mao, S. S. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 2891–2959.
- (164) Ohsaka, T.; Izumi, F.; Fujiki, Y. *Journal of Raman Spectroscopy* **1978**, *7*, 321–324.
- (165) Mammone, J. F.; Nicol, M.; Sharma, S. K. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1981**, *42*, 379–384.
- (166) Tkachev, S. N.; Manghnani, M. H.; Niilisk, A.; Aarik, J.; Mändar, H. *Journal of Materials Science* **2005**, *40*, 4293–4298.
- (167) Chen, M.-L.; Oh, W.-C. *International Journal of Photoenergy* **2010**, 264831.
- (168) Joshi, R. K.; Engstler, J.; Navitski, A.; Sakharuk, V.; Müller, G.; Schneider, J. J. *Nanoscale* **2011**, *3*, 3258–3264.
- (169) Wendlandt, W. W.; Hecht, H. G., *Reflectance spectroscopy*; Interscience: New York, 1966.
- (170) Nyquist, R. A.; Putzig, C. L.; Leugers, A., *The handbook of infrared and Raman spectra of inorganic compounds and organic salts*; Academic Press: San Diego, 1997.
- (171) Kortüm, G.; Braun, W.; Herzog, G. *Angewandte Chemie* **1963**, *75*, 653–661.
- (172) Yang, L.; Kruse, B. *Journal of the Optical Society of America A* **2004**, *21*, 1933–1941.
- (173) Yang, L.; Kruse, B.; Miklavcic, S. J. *Journal of the Optical Society of America A* **2004**, *21*, 1942–1952.
- (174) Yang, L.; Miklavcic, S. J. *Journal of the Optical Society of America A* **2005**, *22*, 1866–1873.
- (175) Crist, B. V., *The handbook of monochromatic XPS spectra*; Wiley: New York and Chichester, 2000.
- (176) Moulder, J. F.; Chastain, J.; King, R. C., *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*; Physical Electronics Inc.: Eden Prairie and Minnesota, 1995.

- 
- (177) Zhao, G.; Han, G.; Takahashi, M.; Yoko, T. *Thin Solid Films* **2002**, *410*, 14–20.
- (178) Wang, C.-T.; Huang, H.-H. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2008**, *354*, 3336–3342.
- (179) Kakiuchida, H.; Jin, P.; Okada, M.; Tazawa, M. *Japanese Journal of Applied Physics* **2007**, *46*, 621–626.
- (180) Nair, R. G.; Tripathi, A.; Samdarshi, S. *Environmental Progress & Sustainable Energy* **2012**, *31*, 107–113.
- (181) Li, H.; Zhao, G.; Han, G.; Song, B. *Surface and Coatings Technology* **2007**, *201*, 7615–7618.
- (182) Iketani, K.; Sun, R.-D.; Toki, M.; Hirota, K.; Yamaguchi, O. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* **2004**, *108*, 187–193.
- (183) Biesinger, M. C.; Lau, L. W.; Gerson, A. R.; Smart, R. S. *Applied Surface Science* **2010**, *257*, 887–898.
- (184) Swamy, V.; Kuznetsov, A.; Dubrovinsky, L.; Caruso, R.; Shchukin, D.; Muddle, B. *Physical Review B* **2005**, *71*, 184302.
- (185) Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; Niihara, K. *Langmuir* **1998**, *14*, 3160–3163.
- (186) Panda, S. K.; Yoon, Y.; Jung, H. S.; Yoon, W.-S.; Shin, H. *Journal of Power Sources* **2012**, *204*, 162–167.
- (187) Torrente-Murciano, L.; Lapkin, A. A.; Chadwick, D. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 6484.
- (188) Wang, K.; Wei, M.; Morris, M. A.; Zhou, H.; Holmes, J. D. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 3016–3020.
- (189) Demeter, M.; Neumann, M.; Reichelt, W. *Surface Science* **2000**, *454-456*, 41–44.
- (190) SILVERSMIT, G.; DEPLA, D.; POELMAN, H.; MARIN, G.; DEGRYSE, R. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2004**, *135*, 167–175.
- (191) Silversmit, G.; Poelman, H.; Depla, D.; Barrett, N.; Marin, G. B.; Gryse, R. d. *Surface and Interface Analysis* **2006**, *38*, 1257–1265.
- (192) Chen, Z.; Gao, Y.; Kang, L.; Du, J.; Zhang, Z.; Luo, H.; Miao, H.; Tan, G. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2011**, *95*, 2677–2684.
- (193) Livage, J. *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, *190-192*, 391–403.
- (194) Smith, E.; Dent, G., *Modern Raman spectroscopy: A practical approach*; John Wiley & Sons: Hoboken and N.J., 2005.
- (195) Tkachev, S. N.; Manghnani, M. H.; Nilisk, A.; Aarik, J.; Mändar, H. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2005**, *61*, 2434–2438.



- 
- (196) Zhang, S.-L., *Raman spectroscopy and its application in nanostructures*; John Wiley & Sons: Chichester [England], and New York, 2012.
- (197) Santos, E. B.; Souza e Silva, J. M. d.; Mazali, I. O. *A Selection of Papers Presented at the 1st Brazilian Meeting on Raman Spectroscopy (BMRS-1)* **2010**, *54*, 89–92.
- (198) Ferraro, J. R.; Nakamoto, K.; Brown, C. W., *Introductory Raman spectroscopy*, 2nd ed.; Academic Press: Amsterdam, 2003.
- (199) Zhao, G.; Kozuka, H.; Lin, H.; Takahashi, M.; Yoko, T. *Thin Solid Films* **1999**, *340*, 125–131.
- (200) Zhao, G.; Kozuka, H.; Lin, H.; Yoko, T. *Thin Solid Films* **1999**, *339*, 123–128.
- (201) Parmon, V.; Emeline, A.; Serpone, N. *International Journal of Photoenergy* **2002**, *4*, 91–131.
- (202) Besserguenev, V. G.; Pereira-Ramos, J.-P.; Mateus, C.; Khmelinskii, V.; Nicula, R. C.; Burkel, E. *International Journal of Photoenergy* **2003**, *5*, 99–105.

---

**Teil II.**

**Aufbau nanostrukturierter  
1D-Elektroden für  
Lithium-Ionen-Batterien aus  
Kohlenstoffnanoröhren und  
Metalloxiden**

---

---

## 1 Einführung in die Herstellung von eindimensional nanostrukturierten Elektrodenmaterialien zur Verwendung in Lithium-Ionen-Batterien

---

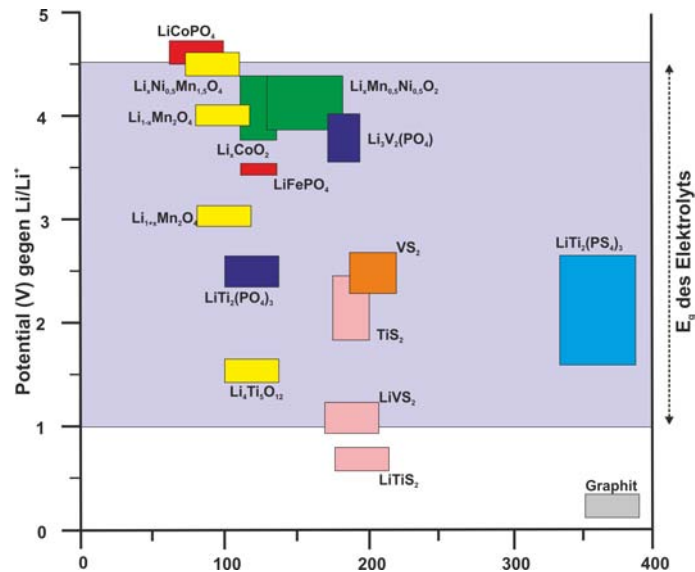
Die im ersten Teil der vorliegenden Arbeit beschriebenen Komposite aus CNTs und  $\text{TiO}_2$ , sowie Titandioxidnanoröhren sind u. a. auch potentielle Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien [1–12]. In diesen Lithiumspeichermaterialien wird das Lithium bei kleinen Spannungen (gegen  $\text{Li}/\text{Li}^+$  gemessen) in die Anodenstruktur eingebaut [6, 13, 14]. Dabei bildet sich aus der Anatasmodifikation des Titandioxids eine Spinellstruktur, die es erlaubt Lithium-Ionen ohne den Verlust der Spinellstruktur ein- und auszulagern<sup>25</sup>. Die Interkalation von Lithium-Ionen kann in eine Vielzahl von Schichtmaterialien erfolgen [15–23]. Grundvoraussetzung für die Verwendung in Lithium-Ionen-Batterien ist, dass die Aufweitung der Schicht so gering wie möglich ist. Nur so kann die mechanische Stabilität des gesamten Batterieaufbaus gewährleistet werden [15, 16, 24]. Seit der Kommerzialisierung von Lithium-Ionen-Batterien, bilden deshalb Batteriezellen mit hohen Ladekapazitäten und gleichzeitiger Möglichkeit hoher Lade- und Entladeströme immer noch eine Ausnahme. Aus diesem Grund werden neben oxidischen Anoden aus Eisenoxid, Zinnoxid, Manganoxid, Titandioxid und Vanadiumpentoxid auch Kohlenstoff und Silizium als Interkalationsmaterialien für Anoden von Lithium-Ionen-Batterien verwendet. Als häufigstes Material für die Anode werden bisher Kohlenstoffmaterialien untersucht [15, 16, 25, 26]. Dabei ist die aktive Oberfläche und Stabilität der Kohlenstoffmaterialien wichtig für die Charakteristik der gesamten Zelle. Deshalb werden in der aktuellen Literatur vielfach Kohlenstoffnanoröhren als Anodenmaterial verwendet [15, 16, 19, 26–29]. Hier stellt die Integration von dreidimensional geordneten CNTs als neuartige und zukunftsweisende Elektrodenmaterialien ein interessantes Forschungsgebiet dar [30]. Zur Weiterentwicklung dieser Möglichkeit möchte diese Arbeit einen Beitrag leisten.

Für die Kathode von Lithium-Ionen-Batterien werden derzeit unterschiedliche Materialien eingesetzt. Neben den bereits in der Praxis implementierten Lithium-Metallphosphaten  $\text{LiMPO}_4$  werden u. a. auch analog aufgebaute Lithium-Metallsilikate  $\text{LiMSiO}_4$  untersucht [31–36]. Die Schwierigkeit der Verwendung dieser Materialien besteht jedoch in ihrer intrinsisch schlechten elektrischen Leitfähigkeit, was immer die Hinzugabe einer leitfähigen Trägersubstanz (meist Kohlenstoff in Form von Graphitpulver) notwendig macht [37, 38]. In Abbildung II.1.1 wird deutlich, dass neuartige Materialien, wie z. B.  $\text{LiCoPO}_4$ , außerhalb des Stabilitätsbereichs derzeit verwendeter Standardelektrolyten, wie 1M  $\text{LiPF}_6$  in EC:DMC<sup>26</sup> (1:1), liegen. Allerdings liegt auch das häufig als Anode verwendete Graphit, deutlich außerhalb des Stabilitätsbereichs der Standardelektrolyte [15, 32, 39–46]. Weiterhin gibt es verschiedenste oxidische Verbindungen

---

<sup>25</sup> Interkalation und Deinterkalation

<sup>26</sup> EC: Ethylenkarbonat, DMC: Dimethylkarbonat



**Abbildung II.1.1.:** Darstellung der Potentiale verschiedener Anoden- und Kathodenmaterialien in 1M LiPF<sub>6</sub> EC:DMC (1:1) als Elektrolyt (aus [32]).

mit einer vom Spinell und Olivin abgeleiteten Struktur, die derzeit als Kathodenmaterial untersucht werden [22, 38, 47, 48]. Die Entwicklung neuartiger und vorzugsweise besser elektrisch leitfähiger Verbindungen ist in diesen Studien neben der Herstellung „binderfreier“ Batterie-Elektroden ein Hauptaugenmerk. Weiterhin sollen diese Verbindungen neben hohen Kapazitäten auch die Nachteile der Lithium-Metallphosphate, die bei hohen Strömen irreversibel an Kapazität einbüßen, ausgleichen [49, 50]. Dies ist z. B. für Anwendungen im Automobil eine schlechte Voraussetzung, da z. B. zum Anfahren hohe Drehmomente mit hohen Stromflüssen notwendig sind [50]. Dies kann zur Zeit lediglich durch die Ankopplung der Batterie an eine ausgeklügelte Steuerelektronik durchgeführt werden. Bei der Über- bzw. Unterschreitung kritischer Parameter, wie Stromfluss und Temperatur, werden dann entsprechende Korrekturen eingeleitet. Daher ist es wünschenswert, um das Gesamtsystem der Lithium-Ionen-Batterie zelle einfacher gestalten zu können, Materialien und Designs zu entwickeln, welche die Verwendung von Binder- und Leitzusätzen minimieren. Zur Fixierung der aktiven Interkalationsmaterialien auf den Elektroden werden in der Regel Pasten hergestellt. Hierzu wird das aktive Material zusammen mit Polymeren und Kohlenstoffpulver in einem Lösungsmittel (meist NMP<sup>27</sup>) suspendiert. Diese Paste wird anschließend mittels Screenprinting<sup>28</sup>- oder Doctor-Blade-Technik<sup>29</sup> als homogene Schicht auf dem Stromsammel abgedruckt. Ein Vorstoß zur Entwicklung neuartiger Konzepte ist die dreidimensionale Nanostrukturierung und Verschränkung beider Elektroden einer Lithium-Ionen-Zelle. Dies ermöglicht es die Zelle nicht zusätzlich durch Diffusionslimitierung

<sup>27</sup> N-Methylpyrrolidon

<sup>28</sup> Das Screenprinting ist eine Technik mit der, wie bei der Stempeltechnik, großflächig homogene Schichten aus Pasten erzeugt werden können.

<sup>29</sup> Bei der Doctor-Blade-Technik wird eine Paste mittels einer fest montierten Klinge, die einen definierten Abstand zum Substrat hat, gleichmäßig über große Flächen verteilt.

---

bei hohen elektrischen Strömen stark zu belasten. Eine Diffusionslimitierung tritt bei derartigen Elektrodenstrukturen erst bei extrem großen Stromstärken auf [51, 52]. Auch hierzu möchte die vorliegende Arbeit einen Beitrag zur Entwicklung neuer Konzepte und Materialkomposite liefern.

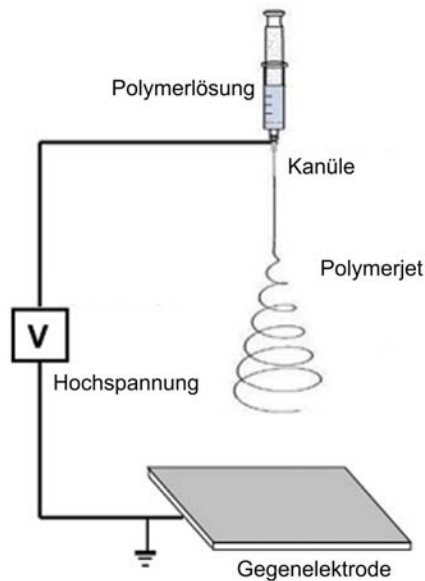
Die Entwicklung neuer Kathodenmaterialien hat als Ziel, größere positive Potentiale gegen  $Li/Li^+$  zu erhalten. Daraus erwächst die noch ungelöste Schwierigkeit, dass die zur Zeit verwendeten Elektrolyte bei den hohen Potentialen dieser Batteriematerialien sich nicht zersetzen [32, 53–55]. Zusätzlich zu den notwendigen neuartigen Elektrolyten sind auch neue Materialien für die Separatoren notwendig, die zur Ladungstrennung innerhalb der Zellen eingesetzt werden [50, 56].

Im Bereich der Entwicklung der Anoden- und Kathodenmaterialien wird in der vorliegenden Dissertation die Verwendung von CNT-basierten Kompositen mit  $LiMPO_4$ ,  $Li_2MSiO_4$  ( $M=Fe,Co$ ), und  $TiO_2$  im Bezug auf ihre Lithium-Ionen-Speicherfähigkeit in Akkumulatoren untersucht. Die Untersuchung der Speicherfähigkeit wird anhand galvanostatischer Messungen durchgeführt. Zusätzlich sollen auch durch Elektrosponnen, einem weiteren Verfahren zur Herstellung geordneter templatbasierter Strukturen, Komposite aus kohlenstofffaserbasierten Materialien zur Verwendung in Lithium-Ionen-Batterien hergestellt werden. In diesem Verfahren lassen sich aus Polymeren geordnete Strukturen erzeugen. Die Zugabe von Vorläuferverbindungen, die nach der Kalzination elektroaktives Material ausbilden, zu den Polymerlösungen ist möglich. Hierdurch können aus den versponnenen Polymeren nach der Kalzinierung der Verbindungen direkt elektrochemisch aktive Hybridmaterialien hergestellt werden. Diese Hybridmaterialien gleichen die geringe native elektrische Leitfähigkeit der Lithium-Ionen-Speichermaterialien aus, wodurch der Einsatz von Lithium-Ionen-Speichermaterialien in Form von binderlosen und kohlenstoffpulverfreien Elektroden erst möglich wird.

Die Methode Template aus Polymeren durch Elektrosponnprozesse herzustellen beruht auf einem Patent von Formhals aus dem Jahre 1932 [57, S. 15]. Der Elektrosponnprozess wurde in den 1970er Jahren zur Herstellung von feinen textilen Polymerfasern weiter entwickelt [57]. Aus diesem Prozess lassen sich durch Variation der Spinnparameter und über den sog. TUFT<sup>30</sup>-Prozess Materialien mit großen Oberflächen herstellen [58]. Dabei wird ein Polymerfaden durch die Beschleunigung einer Polymerlösung oder Schmelze durch ein elektrisches Feld zielgerichtet auf einer Elektrode abgeschieden. Durch die Erzeugung dieses sog. Jets wird im Verlauf der Bewegung das Lösungsmittel verdampft bzw. die Schmelze fest. Der erstarrte Polymerfaden kann dann nachfolgend u. a. auch als Endotemplat verwendet werden (vgl. Abbildung II.1.2). Alternativ ist es auch möglich dem Polymer bereits Vorläuferverbindungen hinzuzugeben, die eine direkte Methode zur Erzeugung von funktionellen anorganischen Polymeren erlauben. Diese Polymerhybridsysteme werden anschließend in der Regel durch einen Kalzinierungsschritt z. B. in das gewünschte Oxid überführt. In der vorliegenden Arbeit werden im Gegensatz zu den

---

<sup>30</sup> Engl. tubes by fiber templates, dt. Röhren aus Fasertemplaten



**Abbildung II.1.2.:** Schematische Darstellung des Elektrospleinprozesses nach [59, 60].

meist durch Elektrospleinprozesse erzeugten Metalloxiden keine binären Oxide, sondern Olivinmaterialien zur Verwendung als Kathode in Lithium-Ionen-Batterien hergestellt. Da diese Materialien eine schlechte elektrische Leitfähigkeit aufweisen muss ein Komposit oder Hybrid aus leitfähigen Materialien mit den Lithium-Ionen-Speichermaterial hergestellt werden. Denn die elektrische Leitfähigkeit zum Abtransport der Elektronen an der Anode bzw. Kathode ist für den Betrieb einer Elektrodenstruktur essentiell [57, 61–63].

Der größte Vorteil der Synthese von Nanofasern mittels Elektrosplein ist die einfache Durchführbarkeit der Synthese und die damit eng verbundene Möglichkeit den Prozess auf größere Maßstäbe zu übertragen [57]. Aus diesem Grund sind in der Literatur bereits verschiedenste Materialien mit dieser Synthesemethode hergestellt worden. Das breite Spektrum der Materialien erstreckt sich von Kohlenstoffnanofasern, die aus der Karbonisierung von Polyacrylnitrilpolymerfasern resultieren [62, 64], über Oxide wie  $\text{SiO}_2$  [65],  $\text{TiO}_2$  [66], Eisenoxide und Kupferoxide, sowie Aluminiumoxid [67] bis hin zu ternären Materialien wie  $\text{MgTiO}_3$  [68, 69]. Das breite Spektrum der hergestellten Fasermaterialien spiegelt nicht nur die Vielseitigkeit der Synthesemethode, sondern auch das kommerzielle Interesse an den oxidischen Materialien mit großen Oberflächen, z. B. als Sensormaterialien oder Katalysatoren, wider.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die Herstellung von kohlenstoffhaltigen Kompositen aus  $\text{LiMSiO}_4$  und  $\text{LiMPO}_4$  (mit  $M = \text{Fe, Ni, Co}$ ) durch direktes Elektrosplein untersucht. Dabei ist das Ziel Hybridmaterialien mit großen Oberflächen zu erzeugen, die Dank des aus dem Polymer verbleibenden elektrisch leitfähigen Kohlenstoffanteils, eine bessere Leitfähigkeit als die nativen Phosphate und Silikate aufweisen.



---

## 2 Funktionsprinzip von Lithium-Ionen-Batterien

---

Batterien bestehen aus einer Anode und Kathode. An der Anode einer Lithium-Ionen Batterie werden durch Oxidation die Lithium-Ionen erzeugt. Die hierbei frei werdenden Elektronen können in einem externen Stromkreis genutzt werden. Die treibende Kraft ist die Potentialdifferenz, die sog. elektromotorische Kraft (emf)<sup>31</sup> zwischen der Anode und der Kathode. Die Lithium-Ionen wandern beim Entladen der Batterie aufgrund der Potentialdifferenz innerhalb der Zelle von der Anode zur Kathode. Dabei fließen die Elektronen, die bei der Oxidation des Lithiums gemäß der Gleichung 2.1 an der Anode frei werden, über den äußeren Stromkreis zur Kathode.

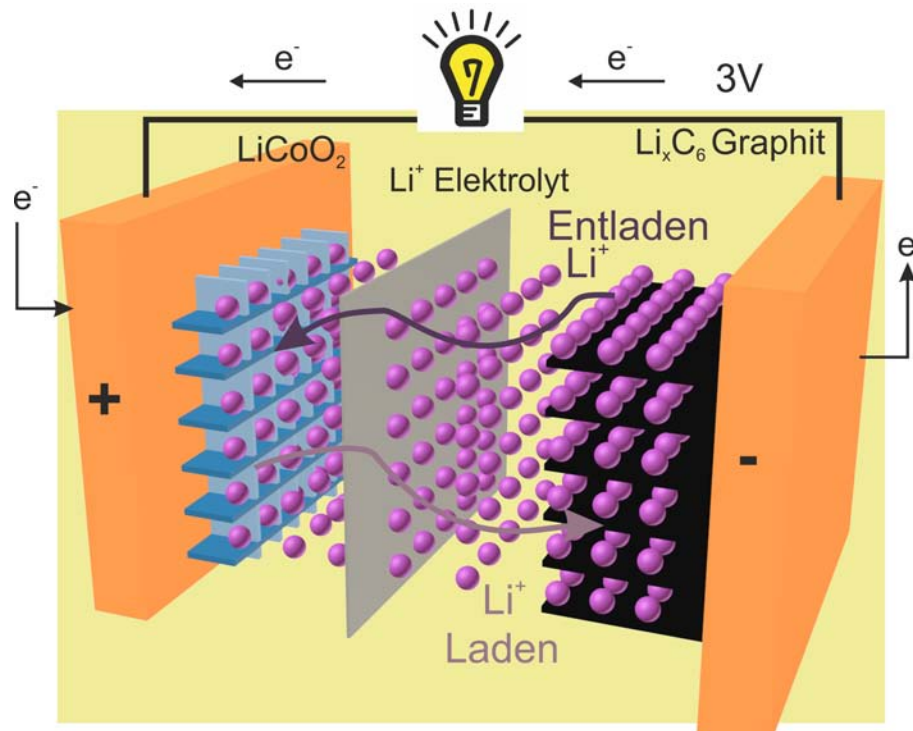


Als Elektrodenmaterialien (Anode und Kathode) werden vorwiegend Interkalationsverbindungen des Lithiums verwendet, da die hohe chemische Reaktivität von metallischem Lithium die Verwendung von metallischen Lithium-Elektroden, trotz ihrer hohen Kapazität, aus Sicherheitsgründen verbietet. Auch an der Kathode werden die gebildeten Lithium-Ionen in das aktive Material der Kathode eingebaut. Das beschriebene Funktionsprinzip von Lithium-Ionen-Batterien ist zur Verdeutlichung in Abbildung II.2.1 mit den typischen Elektrodenmaterialien (Graphit und  $\text{LiCoO}_2$ ) dargestellt. Als Elektrolyt werden in den Lithium-Ionen-Batterien meist zyklische organische Karbonate wie Ethylenkarbonat (EC) und Propylenkarbonat (PC), sowie deren Gemische mit offenkettigen Karbonaten wie Dimethylkarbonat (DMC) und Diethylkarbonat (DEC) eingesetzt. Da Lithium-Ionen durch den Elektrolyten diffundieren müssen, werden  $\text{LiPF}_6$  oder  $\text{LiBF}_4$  als Leitsalze zugesetzt. Die Standardkonzentration dieser Leitsalze im Elektrolyt ist ein Mol pro Liter [49]. Dabei muss die Zusammensetzung des Elektrolyten auf die gesamte Zelle abgestimmt werden [15, 25], denn die Größe der Karbonate (Methyl-, Ethyl-, Diethyl- oder Propyl-) und die Reaktivität des Leitsalzes sind entscheidend für die Stabilität der Zelle. Diese Zusammensetzung bedingt die Bildungsgeschwindigkeit und Struktur der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt, das sog. solid electrolyte interface SEI<sup>32</sup>, auf der Elektrode. Diese Schicht bildet sich erst beim Betrieb der Zelle aus und verändert ihre Struktur über einige Lade- und Entladezyklen stetig. Die Struktur dieser Schicht ist maßgeblich für die Lade- bzw. Entladegeschwindigkeit der Batterie. Denn die Lithium-Ionen, die in die Kathode interkaliert werden, müssen die SEI-Schicht durchdringen können. Falls die Kombination aus Elektrolyt und Leitsalz die Bildung einer dichten SEI-Schicht bedingen, wirkt diese sogar isolierend auf die Elektrode. Das Entladen

---

<sup>31</sup> Engl. electro motoric force, dt. elektromotorische Kraft

<sup>32</sup> SEI steht für engl. solid electrolyte interface, zu dt. Grenzschicht zwischen fester Elektrode und dem Elektrolyten



**Abbildung II.2.1.:** Schematisch stark vereinfachte Darstellung des Querschnitts einer Lithium-Ionen-Zelle mit den Hauptkomponenten. In grün ist darin das Kathodenmaterial (z. B.  $\text{LiCoO}_2$ ) dargestellt. Der Elektrolyt ist schematisch als gelber Hintergrund angedeutet. Er besteht meist aus Ethylenkarbonat und Propylenkarbonat (1:1) mit 1M  $\text{LiPF}_6$  als Lithium-Ionen-Leiter. Zwischen den Elektroden ist eine Separatormembran (im einfachsten Fall PTFE- oder Borosilikatfilter) eingezeichnet. Die Anode der Batterie besteht oft aus Graphit dessen Schichtstruktur hier als schwarze Lagen angedeutet ist. Der Elektronenfluss verläuft hier in Entladerichtung und muss zum Laden der Zelle umgekehrt werden, was eine höhere Spannung benötigt.

der Batterie erzeugt beim ersten Entlade-/ Ladezyklus die Bildung der SEI-Schicht auf der Anode [15]. Diese Schicht kann beim wiederholten Zyklisieren mit jedem Zyklus anwachsen. Das kann dazu führen, dass der Separator in der Zelle durchstoßen wird und die Zelle dadurch einen internen Kurzschluss erleidet [15]. Desweiteren ist die Stabilität des verwendeten Leitsalzes für die Batterie von entscheidender Bedeutung. Eine gewisse den Materialien stets anhaftende Menge an Restfeuchtigkeit, die nur unter großem technischen Aufwand entfernt werden kann, führt bei der Verwendung von  $\text{LiPF}_6$  immer zur Bildung von Flusssäure, wenn auch nur in geringen Mengen [15]. Durch die Flusssäure können die Stromsammler, sowie die Hülle der Batterie angegriffen werden, was zu einer Leckage der Batterie führen kann [15]. Zusätzlich muss die irreversible Einlagerung von Elektrolyt in die Elektrodenmaterialien (v.a. Graphit) durch eine ungeeignete Wahl der Elektrolyte vermieden werden [15].

---

### 3 Elektrochemische Grundlagen von Batterien

---

Die Entwicklung moderner elektrochemischer Zellen geht bis auf die ersten Entdeckungen von Luigi Galvani aus dem 18. Jahrhundert zurück [70]. Heute werden verschiedene Typen von elektrochemischen Zellen allgemein als Batterien bezeichnet. Die unterschiedlichen Batterietypen sind:

- Primärzellen

Unter Primärzellen werden elektrochemische Zellen, deren Reaktion irreversibel ist verstanden. Somit sind diese Zellen nach ihrer Entladung nicht weiterverwendbar.

- Sekundärzellen

Als Sekundärzellen werden elektrochemische Zellen bezeichnet, die eine durch Spannungsumkehr reversibel ablaufende Reaktion besitzen. Sie sind nach dem Entladen durch das Anlegen einer zum Entladestrom umgekehrten Spannung mit Hilfe einer externen Stromquelle mehrfach wiederaufladbar.

- Tertiärzellen

Tertiärzellen können einen externen Energielieferanten in elektrische Energie umwandeln. Die bekanntesten Vertreter der Gattung der Tertiärzellen sind die sog. Brennstoffzellen. Diese Zellen sind durch Wiederbefüllen des verbrauchten Energielieferanten weiterverwendbar.

---

#### 3.1 Einige theoretische Grundlagen

---

Eine elektrochemische Zelle ist eine Anordnung von Elektroden, die der Gewinnung von elektrischer Energie mit Hilfe einer chemischen Reaktion dienen kann. Falls die Reaktion exergon abläuft bedeutet dies, dass die Gibbs-Energie (freie Enthalpie) negativ ist ( $\Delta G < 0$ ) [71]. Für die freie Enthalpie gilt folgende Beziehung (3.1):

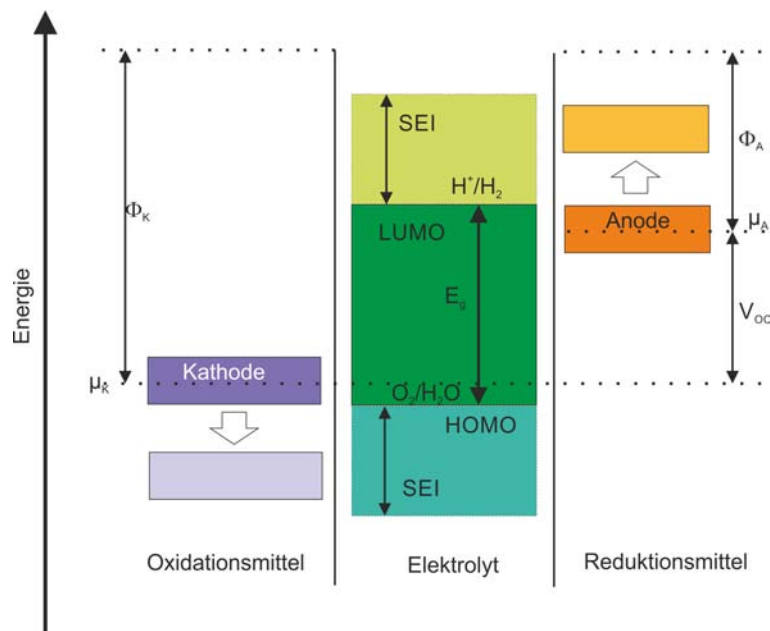
$$\Delta G = -nF \Delta E \quad (3.1)$$

Die freie Enthalpie hängt, wie Gleichung 3.1 zeigt, von der Anzahl der übertragenen Elektronen ( $n$ ) und der Faradaykonstanten ( $F$ ) ab. Da die Messung der elektrochemischen Potentiale nicht auf direktem Weg möglich ist und somit immer nur als relative Größe gemessen werden kann wird das sog. Normalpotential eingeführt. Dieses wird durch die Messung der elektrochemischen Potentiale gegen eine Standardreferenzelektrode gemessen. Als Standardreferenzelektrode ist die sog. Norm-Wasserstoff-Elektrode für wässrige Systeme festgelegt worden. Ihr Potential wird als Referenzpotential gleich Null gesetzt. Somit kann durch die Messung der

elektrochemischen Potentiale gegen die Normal-Wasserstoff-Elektrode für jede einzelne Elektrodenreaktion das Standardpotential bestimmt werden. Die Zellspannung einer elektrochemischen Zelle kann nach Gleichung 3.2 aus der elektrochemischen Spannungsreihe bestimmt werden [49, 72]. Die Potentiale  $E^0(\text{Kathode})$  und  $E^0(\text{Anode})$  sind in der elektrochemischen Spannungsreihe bei Norm-Bedingungen gegen das Potential der Normal-Wasserstoffelektrode gelistet.

$$E^0(\text{Zelle}) = E^0(\text{Kathode}) - E^0(\text{Anode}) \quad (3.2)$$

Das Zellpotential wird dabei nach Konvention als Reduktionspotential geschrieben [73]. Als Anode wird definitionsgemäß die Elektrode in einer Redoxzelle bezeichnet, die nach der elektrochemischen Spannungsreihe Elektrodenhalbzelle das geringeren Potential besitzt. Die Anode ist die Elektrode, die positiv geladen ist und somit die negativ geladenen Anionen anzieht. Die Gegenelektrode dazu ist die Kathode, die negativ geladen (Elektronenüberschuss) ist und die positiv geladenen Kationen anzieht. Eine elektrochemische Zelle (bzw. galvanischen Zelle) entsteht durch die Verbindung von zwei Halbzellen, in der Art, dass Ionen aber keine Elektronen direkt zwischen den Halbzellen fließen können. Das Potential einer derartigen Zelle wird nach der Reihe der elektrochemischen Potentiale der Halbzellen mit der Nernst-Gleichung 3.3 bestimmt [73]. In Abbildung II.3.1 ist die Abhängigkeit des Batteriepotentials von den chemischen Potentialen  $\mu$  der Anode und Kathode dargestellt. Die theoretische Zellspannung wird



**Abbildung II.3.1.:** Schematische Darstellung der offenen Klemmspannung (Spannung ohne Verbraucher) einer Batterie mit wässrigem Elektrolyten.  $\Phi_K$  und  $\Phi_A$  sind die Arbeitsfunktionen der Kathode und Anode.  $E_g$  ist der thermodynamische Stabilitätsbereich des Elektrolyten. Falls  $\mu_A > \text{LUMO}$  und / oder  $\mu_K < \text{HOMO}$  gilt, muss die kinetische Stabilität mit Hilfe der Bildung einer SEI-Schicht (Grenzschicht zwischen fester Elektrode und dem Elektrolyten) gewonnen werden [32].

in realen Zellen nicht erreicht, da in realen Systemen kein Gleichgewicht in der Zelle vorliegt und durch den Aufbau Verlustwiderstände unvermeidlich sind. Die reale Zellspannung kann mit Hilfe der Nernst-Gleichung 3.3 bestimmt werden. Dabei ist  $E^0$  die Gleichgewichtszellspannung nach Gleichung 3.2,  $R$  die allgemeine Gaskonstante,  $T$  die Temperatur in Kelvin und  $Q$  über das chemische Gleichgewicht der Zellreaktion nach  $\frac{a_{prod}}{a_{Ed}}$  definiert.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (3.3)$$

Für ideal verdünnte Lösungen<sup>33</sup> gilt, dass die chemischen Aktivitäten den Konzentrationen der Substanzen proportional sind. Für diesen Fall lässt sich durch die Messung der Zellspannung aus der Nernst-Gleichung die Gleichgewichtskonstante der Reaktion bestimmen. Allerdings ist diese Bestimmung nur für ideal verdünnte Lösungen, wenn sich die Reaktion im Gleichgewicht befindet, zulässig. Falls, wie in realen Systemen, kein Gleichgewichtszustand im System vorhanden ist wird eine Überspannung ( $\eta$ ) angelegt oder im System erzeugt. Diese Bezeichnung wird synonym zum Begriff Polarisation verwendet und nach Gleichung 3.4 definiert.

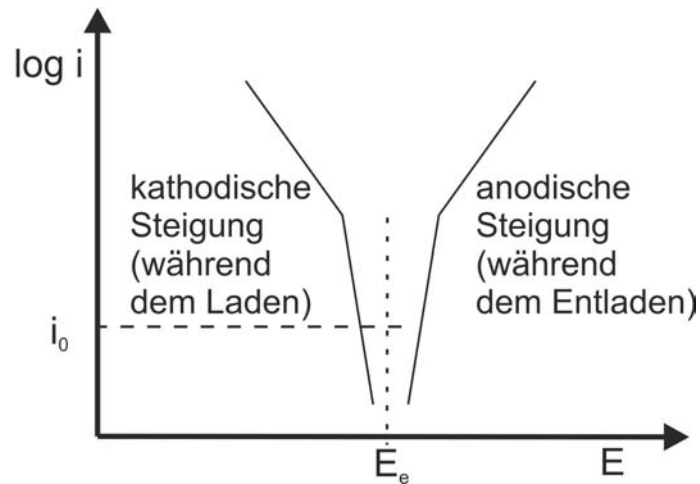
$$\eta = E - E_0 \quad (3.4)$$

Die Polarisation der Elektroden, die durch das Anlegen einer Spannung auf die Elektrode entsteht, kann durch die sog. Tafel-Gleichung 3.5 beschrieben werden. Diese gibt die Abhängigkeit des Spannungsabfalls von der Austauschstromdichte an der Elektrode an [74].

$$\eta = a + b \log(i) = a + b \log\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad , \text{ mit } b \text{ als Steigung des sog. Tafelplots } b = \frac{(\pm)2,303RT}{\alpha z F} \quad (3.5)$$

In der Tafel-Gleichung ist  $z$  = die Anzahl der im Verlauf der Reaktion übertragenen Elektronen und  $\alpha$  = ein Symmetriefaktor der elektrischen Doppelschicht, die sich an den Elektroden ausbildet (meist 0,5). Die aus der Tafel-Gleichung (Gleichung 3.5) abgeleitete Auftragung des Stroms gegen die Spannung ergibt ein sog. Tafel-Diagramm (vgl. Abbildung II.3.2). Aus diesem lässt sich die Gleichgewichtsspannung als Grenzspannung der symmetrischen kathodischen und anodischen Steigungen im Diagramm ablesen. Mit Hilfe eines Tafel-Diagramms lässt sich feststellen, ob eine Diffusionslimitierung für die betrachtete elektrochemische Reaktion an den Elektroden vorliegt [74, 75]. Bei einer Diffusionslimitierung ist der Verlauf der kathodischen und anodischen Steigungen im Diagramm nicht mehr symmetrisch.

<sup>33</sup> Notwendig ist eine ideale Verdünnung und ideale Vermischung (kein Einfluss der Ionen aufeinander).



**Abbildung II.3.2.:** Darstellung eines typischen Tafeldiagramms, in dem eine symmetrische Lade- und Entlade-Stromcharakteristik erkennbar ist. Mit dieser Auftragung lassen sich Diffusionslimitierungen in den Batterien durch asymmetrische Tafelkurven leicht erkennen [73, 76].

### 3.2 Theoretische Kennzahlen der elektrochemischen Zellen

Die Qualität von elektrochemischen Zellen wird durch verschiedene Kenngrößen beschrieben. Diese werden meist auf die Masse der betrachteten aktiven Komponente der Batterie bezogen. Zum Einen seien hier die spezifische Energiedichte  $E_{spez}$  (Gleichung 3.7), gemessen in Wattstunden pro Kilogramm  $\frac{Wh}{kg}$ , und die spezifische Kapazität  $C_{spez}$  [ $\frac{Ah}{g}$ ] genannt (Gleichung 3.6). Zum Anderen ist die nominale Zellspannung eine wichtige Kenngröße für Batterien (nach [16, 73, 76]).

$$C_{spez} = \frac{nF}{M_r} \quad , \text{ mit der molaren Masse } M_r \quad (3.6)$$

$$E_{spez} = \int_0^t U(t)I(t)dt \quad (3.7)$$

Die theoretische Zellspannung  $U$  in Volt (V) wird durch Gleichung 3.2 und die Nernst-Gleichung 3.3 bestimmt. Die reale Zellspannung  $E_{OC}$  ist typischerweise auf Grund der inneren Widerstände geringer als die theoretische Zellspannung. Der theoretische Zusammenhang ist durch das Ohm'sche Gesetz (Gleichung 3.8) gegeben.

$$U = R \cdot I \quad (3.8)$$



---

Gemessen wird die reale Zellspannung als stromlose Größe, in geladenem Zustand der Zelle, die auch als *Leerlaufzellspannung* bezeichnet wird. Die *Kapazität*  $C_{Ah}$  einer elektrochemischen Zelle wird nach folgender Gleichung 3.9, mit  $I$  als *Entladestrom* definiert.

$$C_{Ah} = I \Delta t \quad \text{in integraler Schreibweise} \quad C_{Ah} = \int_0^t I(t) dt \quad (3.9)$$

Die Entladungskapazität  $C_X$  wird gemäß der Gleichung 3.9 definiert.  $\Delta t$  gibt dabei die Entladezeit in Stunden an (nach [76]).

$$I = m C_r \quad (3.10)$$

In dieser Gleichung 3.10 ist  $m$  der Anteil der theoretischen Kapazität  $C_r$  und  $r$  die Entladezeit in Stunden. Weitere Kennzahlen der Batteriezellen sind die Leistungsdichte, die Lebensdauer, die Zyklenlebensdauer und die Lagerzeit. Die Kenngrößen von Batterien werden in der nachfolgenden Tabelle II.3.1, zusammenfassend dargestellt.

**Tabelle II.3.1.:** Charakteristische Kenngrößen von Batterien [73]

<b>Charakteristische Batteriekenngröße</b>	<b>Bedeutung der Kenngröße</b>	<b>Einheit</b>
<b>Leerlaufspannung</b>	Maximale stromlos gemessene Spannung im geladenen Zustand.	Volt (V)
<b>Stromstärke</b>	Kleine Ströme werden durch Aktivierungsverluste charakterisiert, während der maximale Strom durch den Massentransfer limitiert wird.	Ampere (A)
<b>Energiedichte</b>	Energie bezogen auf die Volumeneinheiten des Zellgewichts.	Wattstunden pro Liter ( $\frac{Wh}{dm^3}$ )
<b>Spezifische Energie-dichte</b>	Energie bezogen auf das Einheitsgewicht der Zelle (manchmal auch auf die Masse an aktivem Material bezogen).	Wattstunden pro Kilogramm ( $\frac{Wh}{kg}$ )
<b>Leistungsdichte</b>	Die Leistung auf das Zellgewicht bezogen.	Watt pro Kilogramm ( $\frac{W}{kg}$ )
<b>Kapazität</b>	Die theoretische Kapazität der Batterie ist die Quantität an Elektrizität, die an der elektrochemischen Reaktion beteiligt ist.	Amperestunden pro Gramm ( $\frac{Ah}{g}$ )
<b>Lagerzeit</b>	Die Zeit über die eine Batterie gelagert werden kann bevor die Kapazität auf 80% fällt. [76]	zumeist Jahre
<b>Lebensdauer</b>	Die Zeit die eine Batterie bei verschiedenen Lasten und verschiedenen Temperaturen benutzt werden kann.	Stunden (meist auf Ampere pro Kilogramm ( $\frac{A}{kg}$ ) oder Ampere pro Liter ( $\frac{A}{l}$ ) normalisiert.)
<b>Zyklen-Lebensdauer</b>	Die Anzahl der Entlade-/Ladezyklen die eine Batterie durchlaufen kann bis die Kapazität auf 80% fällt.	Zyklen

---

### 3.3 Charakterisierungsmethoden für Lithium-Ionen-Batterien

---

Die Qualität von Elektrodenmaterialien bzw. Batteriezellen kann durch die Bestimmung ihrer Kenngrößen aus Tabelle II.3.2 bestimmt werden. Dazu ist es notwendig, die Elektrodenmaterialien bzw. Elektrodenstrukturen über einen längeren Zeitraum bei verschiedenen Lade- und Entladeströmen zu zyklisieren. Es gibt verschiedene Methoden um Halbzellen, d. h. Anoden oder Kathoden, gegen Lithiummetall zu zyklisieren. Eine Möglichkeit ist die Methode des galvanostatischen Zyklisierens und eine zweite Möglichkeit ist das potentiodynamische Zyklisieren. Die folgenden Abkürzungen werden für die unterschiedlichen Analysemethoden verwendet:

- Galvanostatisches Zyklisieren mit Begrenzungspotential (GPCL)<sup>34</sup>
- Potentiodynamisches Zyklisieren mit galvanostatischer Beschleunigung (PCGA)<sup>35</sup> [77]
- Cyclovoltammetrie (CV)
- Entladung bei konstanter Last (CLD)<sup>36</sup>
- Laden und Entladen bei konstanter Leistung (CPW)<sup>37</sup>

Ein GPCL-Experiment kann zur galvanostatischen Stufentitration (GITT)<sup>38</sup> verwendet werden. Dabei wird der Zelle, wie bei einer realen Anwendung, ein konstanter Stromfluss beim Entladen und Laden der Zelle angelegt [78, 79]. Dieser wird so lange aufrecht erhalten bis das Begrenzungspotential erreicht ist. Dabei wird bei konstant gehaltenem Strom die Spannung langsam variiert. Generell kann bei dieser Methode die Lade- und Entladekapazität in  $C$ , die mit dem Stromfluss  $I$ <sup>39</sup> der Zelle zusammenhängt, mit hoher Genauigkeit bestimmt werden.  $X$  ist dabei die Lade- bzw. Entladezeit, die pro Zyklus benötigt wird. Diese Form des Testens einer Batteriezelle entspricht somit näherungsweise dem realen Laden und Entladen. Die Zykluszeiten werden durch das Begrenzungspotential allerdings relativ lang, da generell bei kleinen Zyklisierungsgeschwindigkeiten  $<0,1$  C mit dem zyklisieren der Zellen begonnen wird. Dies dient der Stabilisierung der Zelle und der Ermittlung der maximalen Kapazität, da diese von der Zyklusgeschwindigkeit abhängt und nur unter idealen Bedingungen davon nicht beeinflusst wird [15, 16, 26, 80]. Die Analyse der Daten erfolgt mit Hilfe der Software EC-Lab<sup>®</sup> von Biologic<sup>™</sup>. Ein PCGA-Experiment wird unter stufenweiser potentiodynamischer Zyklisierung durchgeführt. Die Technik wird zum Durchführen von Potentialstufentitrationsexperimenten (PITT)<sup>40</sup> genutzt. Dazu können die Potentialstufen über ihre Amplitude und Dauer definiert werden. Falls die

---

<sup>34</sup> Engl. galvanostatic cycling with potential limitation

<sup>35</sup> Engl. potentiodynamic cycling with galvanostatic acceleration

<sup>36</sup> Engl. constant load discharge

<sup>37</sup> Engl. constant power method

<sup>38</sup> Engl. galvanostatic intermittennd titration technique

<sup>39</sup>  $I = X t C$

<sup>40</sup> Engl. potential intermittennd titration technique

**Tabelle II.3.2.:** Übersicht der verschiedenen Experimente der Batterieanalysen.

Analysemethode	Abkürzung des Experiments	Bestimmbare Parameter
Cyclovoltammetrie	CV	Gesamtkapazität $C$ , maximal Strom $I$
Galvanostatisches Zyklisieren mit Potentiallimit	GPCL	Interner Widerstand $R_i$ , Verknüpfung von CC und CV Methoden
Potentiodynamisches Zyklisieren mit galvanostatischer Beschleunigung	PCGA	$\frac{dx}{dV}$ , zeitabhängiger Diffusionsstrom ( $t$ ), $dQ = f(E_{cB})$
Entladung bei konstanter Last	CPL	Konstante Entladung der Batterie
Laden und Entladen bei konstanter Leistung	CPW	

Lade- oder Entladeströme kleiner als der eingegebene Grenzwert sind, kann zur nächsten Stufe weitergegangen werden. Dabei bleibt immer ein Minimum an galvanostatischer Zyklisierung bestehen [79]. Mittels dieser Technik lassen sich inkrementelle Kapazitäten  $\frac{dx}{dV}$  der Interkalationsmaterialien bestimmen. Außerdem lassen sich so Diffusionsströme der mobilen Lithium-Ionen als Funktion der Zeit bestimmen [79]. Für eine CV-Messung wird meist potentiostatisch die Spannung variiert. Dabei wird die Stromänderung aufgezeichnet. Durch die Änderung der Geschwindigkeit der Spannungsvariation können verschiedene Arten von Oxidations- und Reduktionswellen unterschieden werden. Durch die Integration der Stromspitzen kann ebenfalls die Kapazität der Batterie bestimmt werden.

Die CLD-Methode dient dem Entladen der Batterie bei konstantem Widerstand. Dadurch lässt sich das Verhältnis von Spannung zu Strom  $\frac{E}{I}$  konstant halten. Mit der CPW-Methode lässt sich das Laden und Entladen bei konstanter Leistung untersuchen [79]. Sie wird meist zur Ermittlung des Ragone Plots (Leistung gegen Energie) verwendet. Dabei wird das Entladen beim Erreichen eines minimalen Potentials gestoppt.

---

## 4 Diskussion und Ergebnisse der Synthesen von Lithium-Ionen-Batterien

---

Für die Herstellung der Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien werden verschiedene Vorgehensweisen untersucht (Elektrospinnen, Sol-Gel-Beschichtung und CVD-Beschichtung von CNTs). Eine Gemeinsamkeit dieser ist, dass stets 1D-nanostrukturierter Kohlenstoff zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit der Materialien verwendet wurde. Dabei wird auf die Verwendung des Bindermaterials, das in den handelsüblichen Zellen zur Haftungsvermittlung zwischen dem elektroaktiven Material und dem leitfähigen Kohlenstoff zugesetzt wird, verzichtet. Dieser Verzicht kann durch die hohe elektrische Leitfähigkeit und mechanische Stabilität der verwendeten CNTs ausgeglichen werden [69, 81]. Zunächst sollen einzelne Halbzellen aus Kohlenstoffnanoröhren und ihren Kompositen als Anoden sowie Lithiumolivine ( $\text{LiMPO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ , mit  $\text{M}=\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ) auf CNTs hergestellt und charakterisiert werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen in den Aufbau einer nanostrukturierten Batterie (Anode (Metalloxid/CNTs) und Kathode (Olivin/CNTs)) einfließen. Zur Herstellung der Kathoden-Materialien werden verschiedene Synthesetechniken für die Anbindung der aktiven Kathoden-Materialien an leitfähige Kohlenstoffstrukturen verwendet.

---

### 4.1 Herstellung von faserartig strukturierten Materialien zur Verwendung als Batteriekathoden durch die Methode des Elektrospinnens

---

Das Elektrospinnen von Polymeren ist eine Technik zur Erzeugung eindimensionaler Kohlenstoffmaterialien durch Karbonisierung der elektrogewebenen Polymere. In der Literatur werden zur Erzeugung von anorganischen Kohlenstofffasern vielfach auf Polyacrylnitril (PAN) basierende Lösungen mit Hilfe des Elektrospinnverfahrens hergestellt [57, 62, 67]. Dabei wird der sog. TUFT-Prozess verwendet [67]. Ein neuartiger Ansatz nutzt die direkte Verwendung des PAN-Polymers als Kohlenstoffquelle zur Erhöhung der Leitfähigkeit [69]. Da der Anteil an Kohlenstoff in diesem System nicht variabel und recht hoch ist, wurde in der vorliegenden Arbeit neben PAN auch  $\text{PS}^{41}$  als Polymer zur Herstellung von Fasern verwendet. Bei PS handelt es sich um ein thermoplastisches Polymer, das bei der direkten Karbonisierung schmilzt und somit seine Faserstruktur verliert. Wenn das Verfahren zur Herstellung des Kompositen entsprechend abgeändert wird, kann auch aus PS basierten Lösungen Fasermaterial gewonnen werden. Dazu wird selektiv ein Teil des PS-Polymers durch eine Sauerstoffplasmabehandlung der gesponnenen Fasern entfernt. Der Lösung des Polymers wurde zusätzlich Zitronensäure, zugesetzt, diese schmilzt nicht unzersetzt und kann bei ihrem Zerfall bei nachfolgender Kalzination Kohlenstoffhüllen um die entstandenen Silikatpartikel bilden [82, 83]. Die Zitronensäure

---

<sup>41</sup> Polystyrol

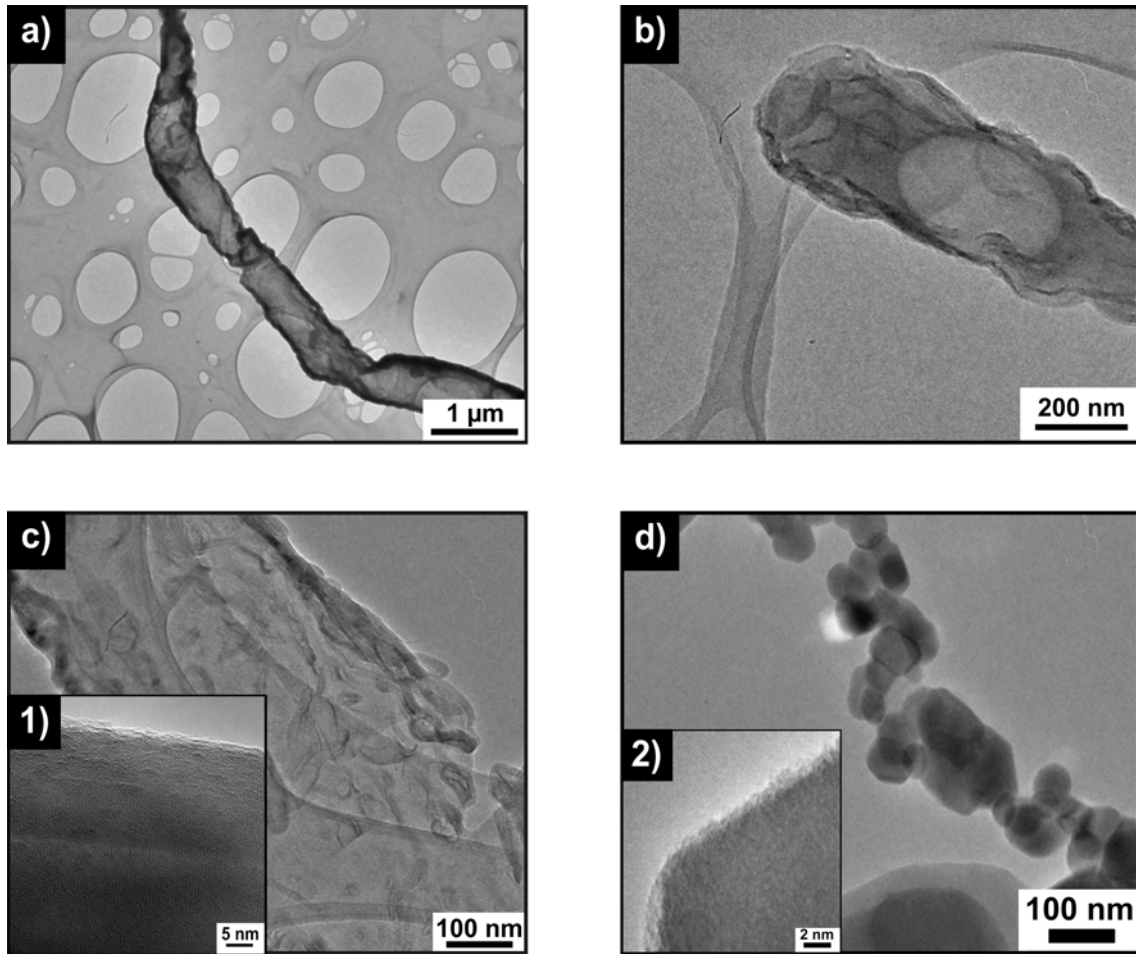
---

hat den Vorteil, dass sie bei ihrer Zersetzung eine reduktive Atmosphäre bildet in der vorhandene v. a. dreiwertige Eisenanteile reduziert werden. Weiterhin wird eine Stabilisierung der Vorläuferlösungen durch die Zugabe der Zitronensäure erreicht. Aus der Zitronensäure bilden sich Kohlenstoffhüllen um die kristallinen Olivine, die eine elektrisch leitfähige Verbindung zur Kohlenstoffgerüststruktur ergeben. Hierdurch können die Übergangswiderstände, die an den Grenzflächen zwischen dem Olivinmaterial und der Kohlenstoffstruktur entstehen, verringert werden.

Bei der Verwendung von PS als Polymertemplat kann durch eine Sauerstoffplasmabehandlung der Anteil an Kohlenstoff im Produkt kontrolliert eingestellt werden. Eine TEM-Aufnahme einer auf diese Art hergestellten und kalzinierten Probe von Lithiumolivinen in Kohlenstofffasern zeigt Abbildung II.4.1. In dieser Untersuchung ist an den Grenzflächen der kristallinen Partikel quer zu den Netzebenen die Kohlenstoffhülle zu erkennen (vgl. Abbildung II.4.1 c)/ 1) und II.4.1 d)/ 2)). Die vliesartige Struktur, des nach der Kalzination erhaltenen Materials, wird in den REM-Untersuchungen in den Abbildungen II.4.2 deutlich. Die gesamte Vliesstruktur kann mehrere Quadratzentimeter groß sein und dann direkt in einer Halbzelle als elektroaktives Material Verwendung finden. Eine Herausforderung stellt hierbei die Kontaktierung der Halbzelle dar, denn das nach der Kalzination brüchige keramische Hybridmaterial der Vliesstruktur muss dauerhaften Kontakt mit dem Elektronensammler (Edelstahl) bzw. mit dem Gehäuse der Batterie besitzen. Bei unzureichendem Kontakt mit der Elektrode wird der innere Widerstand der Batterie, der durch den Kohlenstoffanteil des Vlieses verringert werden soll, zu groß. Ein derartiger Kontaktverlust ist einer der Hauptgründe für den Ausfall von binderfreien Batterien [15]. Dass zumindest innerhalb der Fasern ein guter Kontakt zwischen den Fasern und dem aktiven Material besteht, zeigen die TEM-Aufnahmen (Abbildung II.4.1). Durch Impedanzanalysen konnten die spezifischen Widerstände der Proben zu einigen hundert  $k\Omega \cdot m$  bestimmt werden. Die Messungen wurden mit verpresstem Elektrodenmaterial durchgeführt.

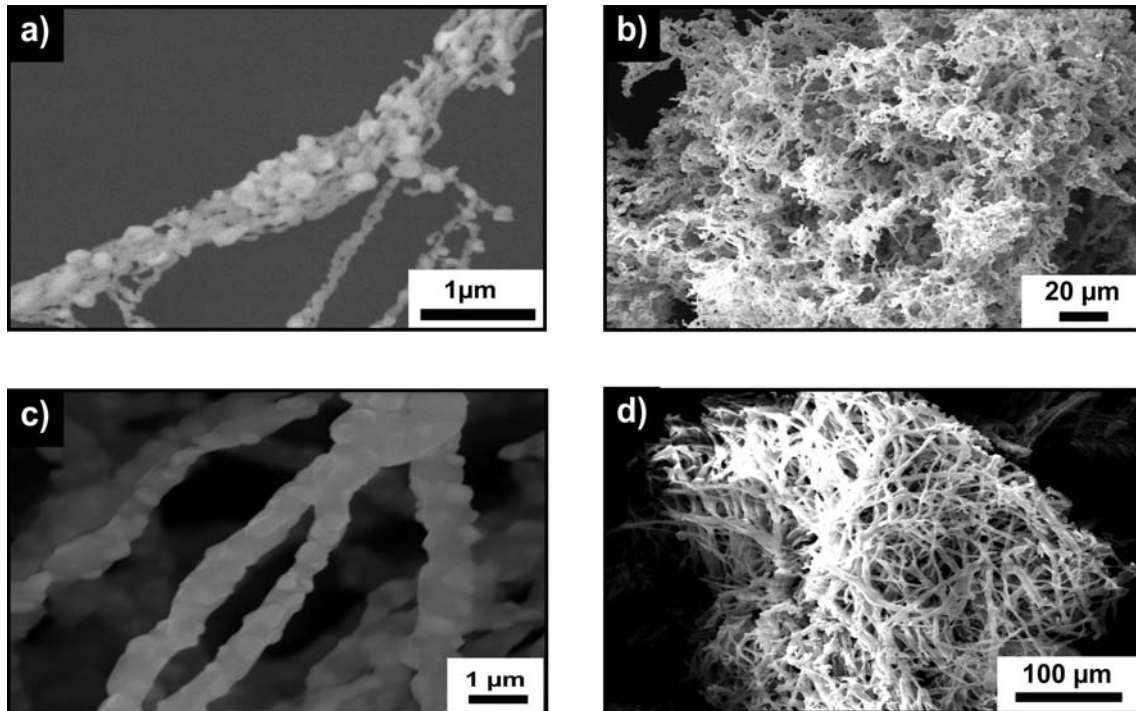
Nach der Überprüfung der Kristallinität des erhaltenen Materials wurden wenige Milligramm der Vliesstruktur in eine Batteriezelle eingebaut. Das kristalline Material besteht wie in den TEM-Aufnahmen (vgl. Abbildungen II.4.1 und II.4.7) zu erkennen, aus nanoskaligen Domänen, die mit Kohlenstoff überzogen sind. Diese Untersuchungen ergaben, dass es sich bei den vorliegenden größeren Kristalliten um ein Gemisch aus  $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$  und  $Li_2SiO_3$  handelt (vgl. Anhang). In der Literatur ist bekannt, dass sich die kristallinen Olivinphasen dieses Systems bei  $600^\circ\text{C}$  allerdings nur langsam aus diesem Gemisch herausbilden [34, 84]. Aus diesem Grund werden in der Literatur Temperaturen von  $900^\circ\text{C}$  zur Beschleunigung des Vorgangs verwendet. Dies kann mit dem verwendeten System wegen des hohen Kohlenstoffanteils, der bei Temperaturen oberhalb von  $800^\circ\text{C}$  mit dem Olivin reagiert, nicht durchgeführt werden, da die Faserstruktur des Materials verloren geht. Aus diesem Grund wurden die elektrochemischen Untersuchungen an dem vorhanden gemischt phasigen Hybridmaterial durchgeführt [85]. Ramanuntersuchungen zeigen, dass sich in dem Material Lithium- und Eisensilikate befinden (vgl.





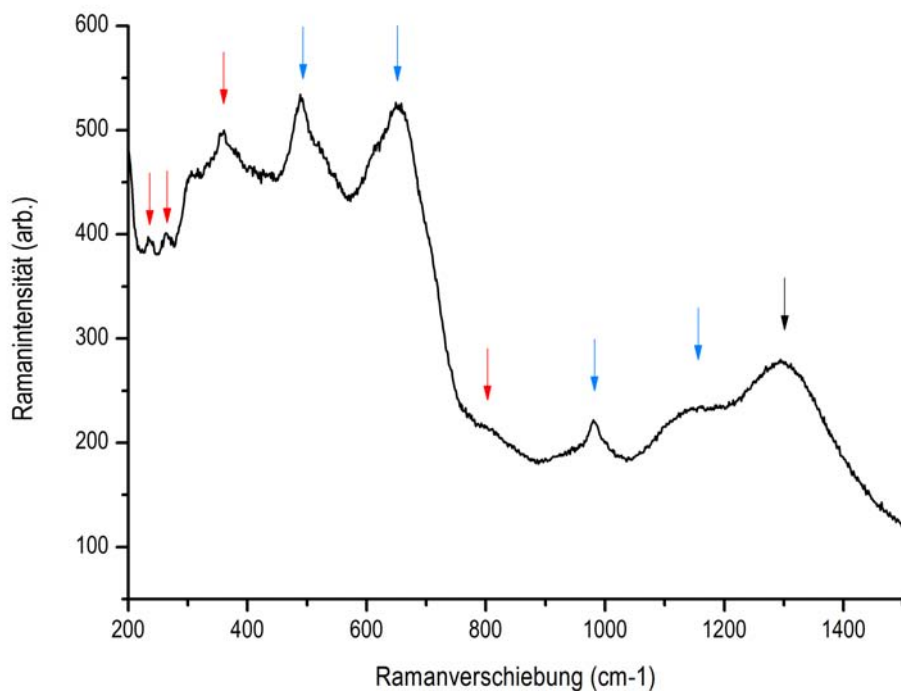
**Abbildung II.4.1.:** TEM Aufnahmen von kalzinerten  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  haltigen Fasern, die durch Elektrosponnen hergestellt wurden. In a)–c) stammt die Faser aus einem Elektrosponnenprozess mit PAN als Polymer. Darin ist zu erkennen, dass sich ein gegen den Kohlenstoff des TEM-Netzes kontrast starkes Material gebildet hat. In diesem Material finden sich bei hoher Auflösung c) 1) kristalline Partikel, die eine Kohlenstoffhülle besitzen. Bild d) ist aus dem Prozess mit PS als Polymer und setzt sich aus Partikeln, die mit einer Kohlenstoffhülle 2) überzogenen sind, zusammen.

Abbildung II.4.3). Der hohe Untergrund wird von einer intensiven Fluoreszenz des Materials verursacht und kann auch durch die Verwendung unterschiedlicher Anregungswellenlängen während des Ramanexperiments nicht eliminiert werden. Aus der Ramanuntersuchung des Materials ist ersichtlich, dass es sich um ein mehrphasiges Material handelt. Wobei die Signale im Vergleich zu den Signalen in der Literatur für reines Eisenoxid wesentlich verbreitert sind und im Vergleich zum Eisensilikat deutliche Intensitätsverschiebungen aufweisen [86, 87]. Ein Literaturvergleich mit anderen Lithium-Interkalationsverbindungen wie  $\text{LiCoO}_2$  oder  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  zeigt, dass eine Lithium-Einlagerung eine Intensitätsverschiebung und eine Verbreiterung der Ramanbanden zur Folge hat [90]. Zur elektrochemischen Charakterisierung der Zellen wurde eine Halbzelle mit einem Celgard<sup>®</sup> Separator und Lithiummetall als Anode verwendet. Als Elektrolyt wurde eine 1 M  $\text{LiPF}_6$ -Lösung in DMC:EC (1:1) verwendet. Die Zyklisierung der Batterie wurde im GPCL-Modus des Potentiostaten durchgeführt. Dabei ist es wichtig die Masse



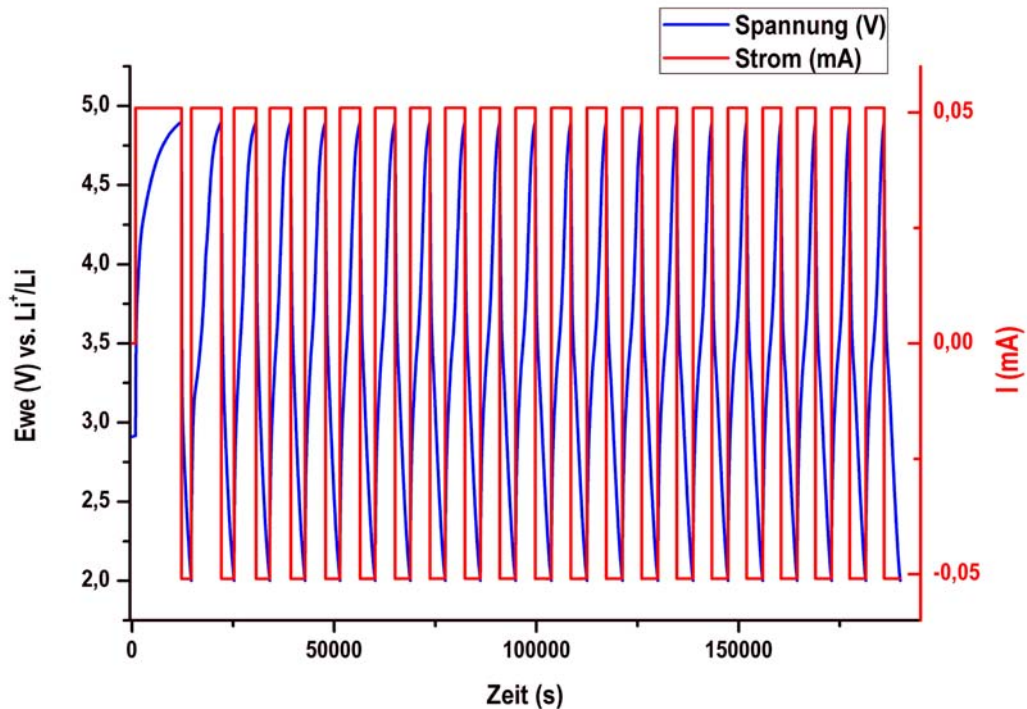
**Abbildung II.4.2.:** REM-Aufnahmen kalzinierter elektrogesponnener Nanofasern, die mit  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ -Vorläufer und PAN a)–b) bzw. PS c)–d) versponnen wurden. Die Partikel, die sich nach dem Kalzinieren entlang der Strukturen der Polymere ausgebildet haben, sind in den Aufnahmen deutlich zu erkennen.

an aktivem Material zu ermitteln, um die spezifischen Kapazitäten des Materials bestimmen zu können. Die verwendete Herstellungsmethode erzeugt unmittelbar ein Hybridmaterial, in welchem der Anteil an aktivem Material jedoch nicht ermittelt werden kann. Daher wird die Masse des aktiven Materials, unter der Annahme eines bei der gemeinsamen Kalzination im Vergleich zur Kalzination der einzelnen reinen Materialien nicht zusätzlich erhöhten Massenverlustes berechnet. Der Massenverlust der Vorläuferverbindung bei der Kalzination und der des Polymers wurden durch thermogravimetrische Messungen unter Argon zuvor ermittelt. Die Massenverluste der reinen Olivinvorläuferverbindungen betragen 20% plus Lösungsmittel. Bei der Kalzinierung des PAN-Ausgangsmaterials tritt ein Masseverlust von 10% bis zu einer Temperatur von  $900^\circ\text{C}$  auf [62]. Aus diesen Ergebnissen wird deutlich, dass sich das Olivin-Kohlenstoffverhältnis vom Ausgangsmaterial zum Produkt nur geringfügig ändern sollte. Auf diese Masse wurden die entsprechenden Lade- und Entladeströme eingestellt. Nach der Untersuchung kann die Kapazität der Batterie durch Integration über die Zeit der individuellen Entladephasen bestimmt werden. Für eine typische Batterie werden 6 mg Faservlies als Kathodenmaterial, welches als Hybridmaterial aus dem Kohlenstoffgerüst des kalzinierten PAN und dem Olivin aus der Vorläuferlösung hergestellt wurde, eingesetzt. Aus ihrer elektrochemischen Untersuchung ergibt sich die in Abbildung II.4.4 dargestellte GPCL-Grafik. Aus dieser Grafik ist die Abfolge der Lade- und Entladezyklen zu erkennen. Der Strom wird bei dieser Methode in einer Rechteckfunktion zyklisiert und bleibt solange wie möglich konstant. Die Spannung wird



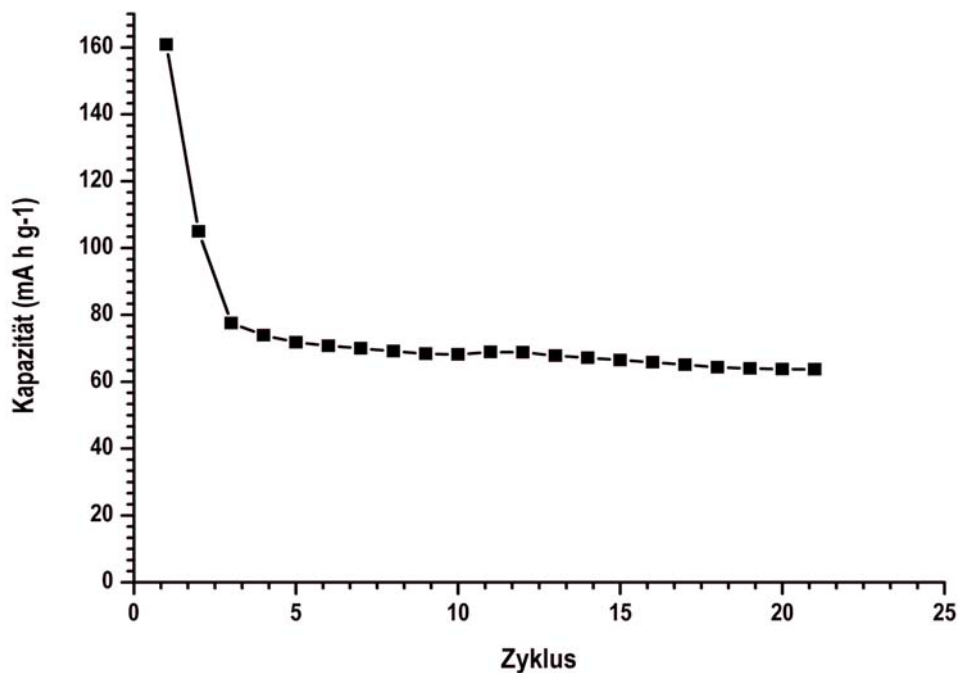
**Abbildung II.4.3.:** Ramanmessung der kalzinierten Probe, die durch direktes Elektrospleinen der  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ -Lösung mit PAN als Polymer hergestellt wurde. Die rot markierten Signale sind eindeutig dem Eisensilikat zuzuordnen [86], die blau markierten Signale können auf Grund ihrer Signalintensität durch Eisenoxid, welches die Fluoreszenz verursacht hervorgerufen werden [87]. Das durch einen schwarzen Pfeil markierte Signal ist eindeutig einer D-Bande von Kohlenstoff zuzuordnen [88, 89].

dabei zwischen dem eingestellten Limit von 5 V gegen  $\text{Li}/\text{Li}^+$  und 2 V variiert. Die Analyse der Daten ergibt die Kapazität der Batterie zu  $80 \text{ mAhg}^{-1}$ . Der Fehler in der Bestimmung der spezifischen Kapazität der Zelle hängt mit der ungenauen Massebestimmung der aktiven Komponente zusammen. Zur Berechnung der spezifischen Kapazität wurde eine Masse an aktivem  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  von 1 mg in der Vliesstruktur zu Grunde gelegt. Der Abfall der Kapazität nach dem ersten Zyklus ist ein typischer Vorgang und ist durch die Bildung der SEI-Schicht gekennzeichnet (vgl. Abbildung II.4.5). Da die Spannungsgrenze von 5 V gegen  $\text{Li}/\text{Li}^+$  am Limit des Elektrolyten liegt, ist eine Änderung der Kapazität mit der Zeit, bzw. mit der zunehmenden Zyklenzahl, auch in der Veränderung des Elektrolyten begründet [15]. Weiterhin führt ein zu schnelles Laden und Entladen der Zelle ebenfalls zur beschleunigten Degradation der Zelle. Dieser Prozess kann z. B. durch extrem langsames Konditionieren der Zelle zu Beginn des Betriebs verringert werden. Eine Untersuchung der Elektrode nach der Verwendung in der Zelle zeigt, dass die Bildung einer sog. SEI-Schicht auf der Elektrode stattfindet. In den REM-Untersuchungen des Elektrodenmaterials vor und nach dem Betrieb in der Batteriezelle ist eine morphologische Veränderung des Materials durch den Betrieb in der Zelle erkennbar. Diese Veränderung ist auf die Ausbildung einer SEI-Schicht auf der Elektrodenstruktur zurückzuführen. In der Ab-



**Abbildung II.4.4.:** GPCL-Messung einer Lithium-Ionen-Batterie mit einer Kathode aus Hybridmaterial, das durch einen Elektrospleinprozess und nachfolgende Kanzenation erzeugt wurde. Die Elektrode wurde durch Elektrosplein von 7 gew.% PAN/DMF Lösung, in der der  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ -Vorläufer (Konzentration  $0,01 \text{ mol/l}$ ) gelöst ist, hergestellt. Deutlich zu sehen sind in der Grafik die Lade- und Entladezyklen die die Batterie durchläuft. Dabei ist der *Strom I* in rot und die *Zellspannung Ewe* der Arbeitselektrode in blau dargestellt.

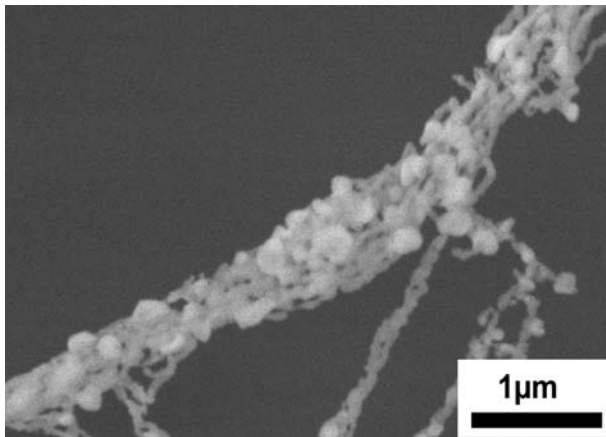
bildung II.4.6a) ist der faserartige Aufbau der Struktur und das aktive Material als partikuläre Schicht zu erkennen. Im Gegensatz dazu ist in Abbildung II.4.6b) vom faserartigen Aufbau der Struktur und den Partikeln des Olivinmaterials nicht mehr viel zu erkennen. Die Morphologie des Materials nach der Zyklisierung ist durch die aus der SEI-Schicht stammenden Beschichtungen und Agglomeraten gekennzeichnet. Diese morphologische Veränderung der Probe während der elektrochemischen Untersuchung des Materials führt zu den ermittelten Verringerungen der Kapazität. In Abbildung II.4.6b) ist das Elektrodenmaterial, welches mit einer sog. SEI-Schicht belegt ist, zu sehen. Im Vergleich zu II.4.6a) zeigt sich, dass die SEI-Schicht nicht aus einer dichten Schicht auf den Fasern besteht. Die Ausbildung der SEI-Schicht ist essentiell für die Stabilität des Elektrodenmaterials während der elektrochemischen Zyklisierung. Ein Vergleich mit Literaturdaten hat ergeben, dass sich die Kapazität auf dem Niveau befindet, das aus einer unvollständigen Entladung der Zelle folgt [91, 92]. Der genaue chemische Aufbau und die Entstehung der SEI-Schicht sind bisher nicht bekannt und unterschiedliche Bildungsmechanismen der Schicht werden vielfach diskutiert [15, 93, 94]. Die Oberfläche der Elektrode ist wie in der Abbildung II.4.6 ersichtlich, durch die SEI-Schicht verringert worden. Das Wachstum dieser Schicht kann einen Anstieg des inneren Widerstands der Zelle bedingen, was zu einem verschlechterten Laden und Entladen der Zelle im Vergleich zu den ersten Startzyklen des Zellbetriebs führt.



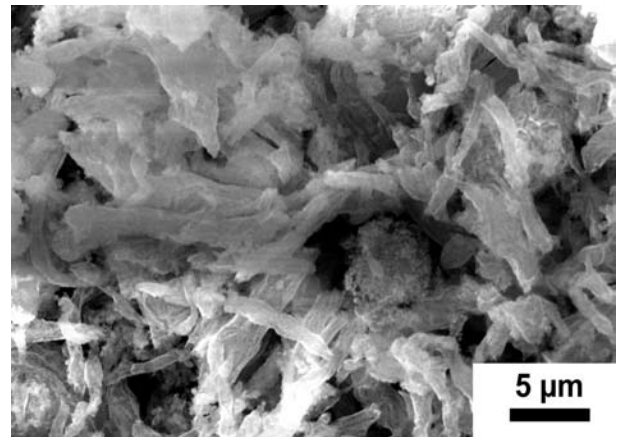
**Abbildung II.4.5.:** Darstellung der Abhängigkeit der Kapazität mit den Lade- und Entladezyklen. Der Abfall der Kapazität auf die Hälfte ist typisch für eine zu hohe Lade- und Entladekapazität. Dieser Abfall wird durch den Aufbau der SEI-Schicht verursacht.

Es wird ein Abfall der Kapazität auf ca. 60% des Ausgangswertes im Laufe der ersten fünf Zyklisierungen beobachtet. Analog zum  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  konnten auch  $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ -Fasermaterialien als kristallines Material erhalten werden (Abbildung II.4.7 und die XRD-Messung (vgl. Anhang)). Die REM-Aufnahmen der Hybridmaterialien, aus  $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$  und Kohlenstofffasern aus PAN sind in den Abbildungen II.4.7a) und II.4.7b) dargestellt. Darin wird der partikuläre Aufbau der kalzinierten Kohlenstoff-Olivin-Hybridmaterialien erkennbar. Dieser Aufbau zeigt sich auch in den TEM-Untersuchungen der Materialien, die in den Abbildungen II.4.7c) und II.4.7d) dargestellt sind, deutlich. Aus diesen Messungen kann die Größe der kristallinen Partikel zu 20 – 30 nm bestimmt werden. Das Insert 1) zeigt eine SAED-Aufnahme des in Teilabbildung II.4.7c) dargestellten Bereichs. Im Insert ist die schichtartige Struktur des Olivinmaterials deutlich erkennbar. Eine Impedanzmessung, durch die u. a. auch die Diffusion der Lithium-Ionen bestimmt werden kann zeigt Abbildung II.4.8. Aus der Impedanzmessung dieser Probe ergibt sich ein spezifischer Widerstand von 100 – 130  $k\Omega \cdot m$ . Der vergleichsweise kleine spezifische Widerstand, der sich aus der Impedanzmessung ergibt, zeigt den positiven Einfluss des Kohlenstofffilms, der sich auf den  $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ -Partikeln durch die Karbonisierung der Polymere bildet. Aus den galvanostatischen Messungen des Materials zeigt sich, dass die theoretisch vorhergesagten hohen Spannungen, die für die Interkalation und Deinterkalation von Lithium-Ionen in  $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$  notwendig sind, mit den verwendeten Standardelektrolyten nicht realisierbar sind [34, 35]. Aus dem wiederholten automatischen Abbruch der GPCL-Messung (vgl. Abbildung II.4.9) der





(a)



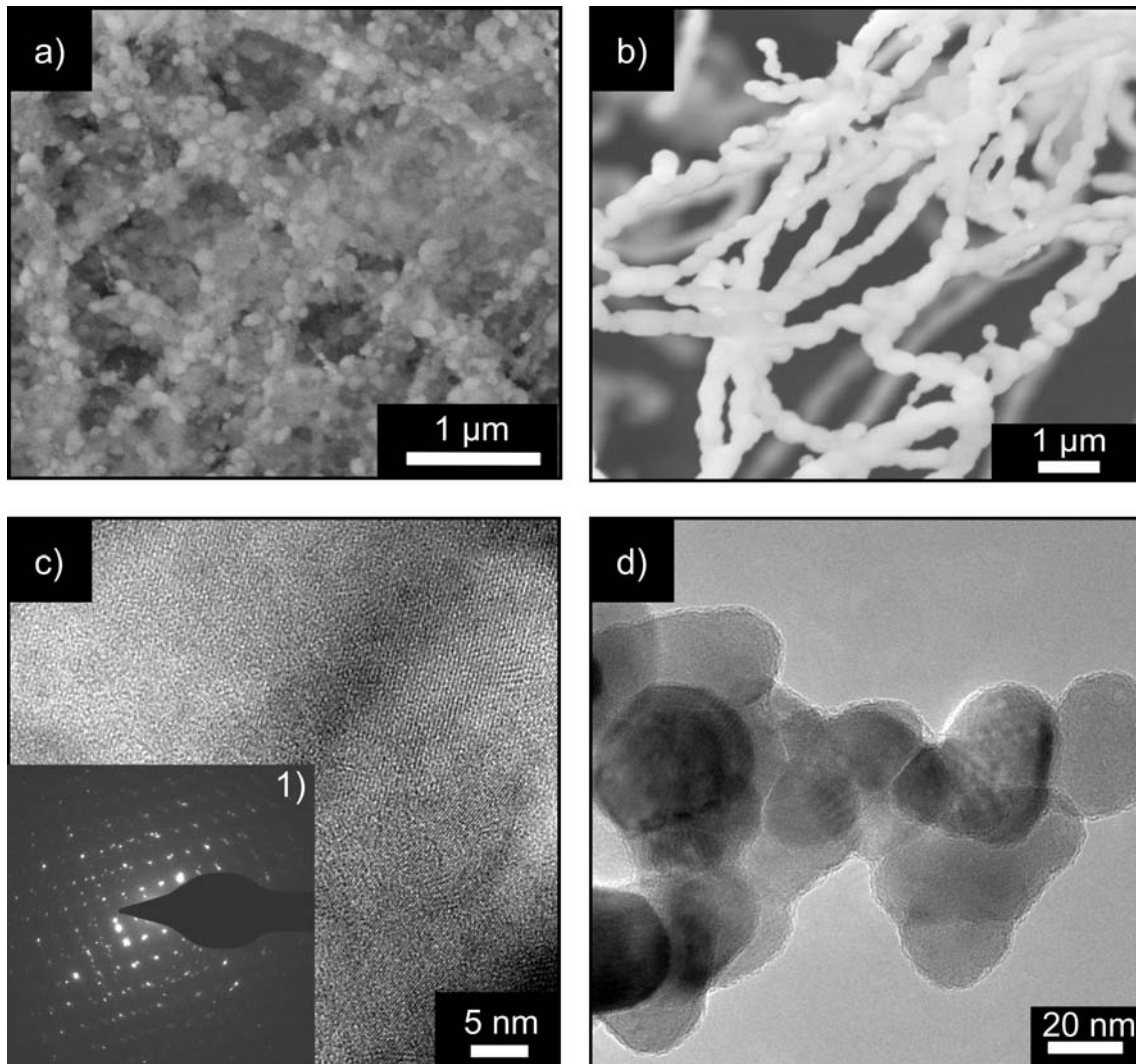
(b)

**Abbildung II.4.6.:** In **a**) wird eine REM-Aufnahme des Faservlieses aus  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  und PAN vor der elektrochemischen Messung in der Batteriezelle dargestellt. Die Abbildung **b**) ist eine REM-Aufnahme derselben Probe nach der elektrochemischen Zyklierung des Materials in der Batterie. Deutlich zu erkennen ist die Ausbildung einer Schicht auf dem Elektrodenmaterial, diese wird SEI-Schicht genannt.

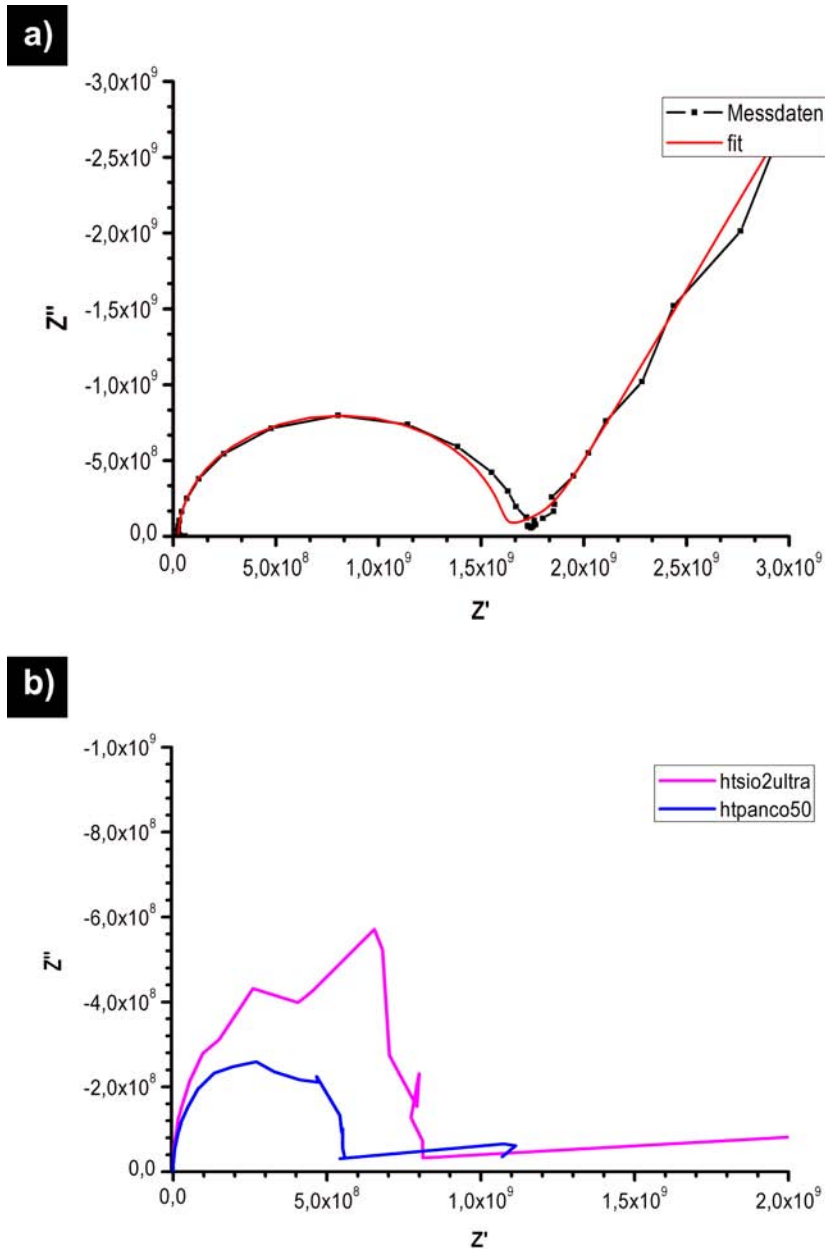
$\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ -Elektroden muss geschlossen werden, dass der Elektrolyt nicht stabil genug für eine längere Zyklierung ist. Denn die notwendigen Spannungen liegen bei diesem Material zur Deinterkalation über 5 V gegen  $\text{Li}/\text{Li}^+$ .

Wie sich die Bildung der SEI-Schicht auf die GPCL-Charakteristik einer Zelle auswirkt wird aus Abbildung II.4.10 ersichtlich. In dieser ist die Kapazität einer durch das Elektrosponnen von PS hergestellten Elektrode mit der GPCL-Methode gegen die Anzahl der durchlaufenen Zyklen aufgetragen. Die Messung zeigt, dass die Kapazität auch nach mehr als 20 Zyklen noch nicht konstant ist. Eine Extrapolation der Messwerte lässt aber auf eine konstante Kapazität nach einer höheren Zyklenzahl schließen. Eine Hauptursache für die Nicht-Konstanz des Zyklierungsverhaltens liegt in der unvollständigen Ausbildung der SEI-Schicht, die trotz der relativ hohen Zyklenzahl noch nicht abgeschlossen bzw. nicht stabil ist.

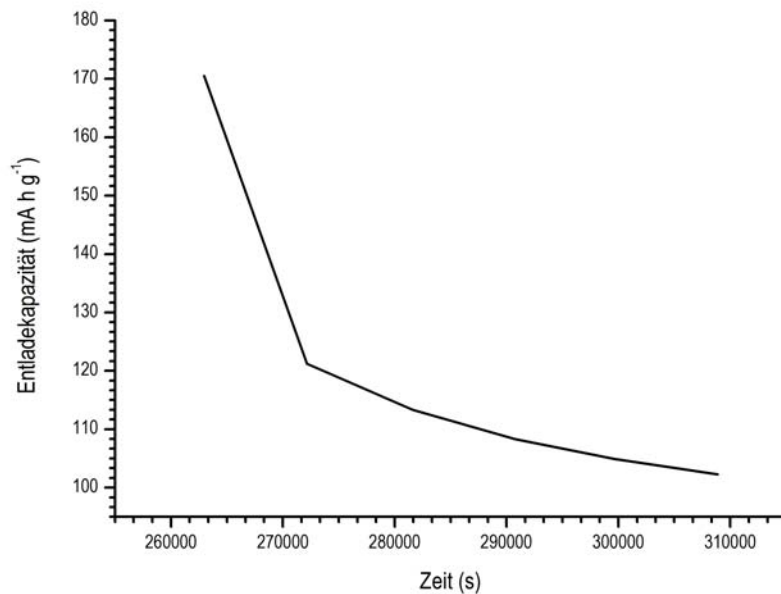




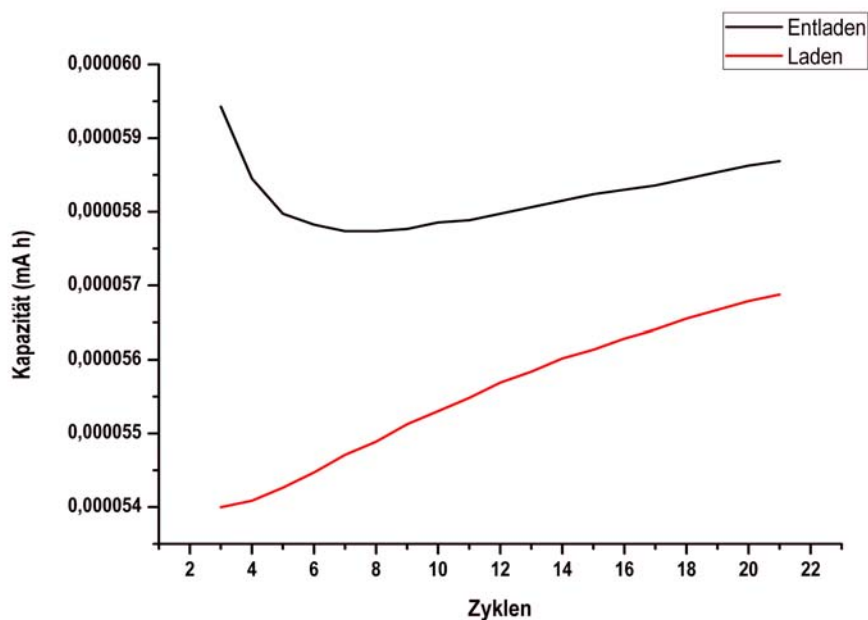
**Abbildung II.4.7.:** REM- und TEM- Messungen mittels Elektrospinnverfahren hergestellter  $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ -Fasermaterialien. Die Bilder **a)–b)** sind REM-Aufnahmen von in **a)** mit PAN als Polymer und **b)** PS als Polymer hergestellten Elektroden. Die TEM-Aufnahmen in **c)–d)** stammen aus der mit der Pechini-Methode aus Silikatpartikeln hergestellten Probe des PANs. Dabei zeigt die SAED-Aufnahme **1)** deutlich, dass es sich um kristallines Schichtmaterial handelt [95].



**Abbildung II.4.8.:** Impedanzmessungen von zu Pellets verarbeiteten des  $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ -Materials **a)**. Für die Messung wurde das Material mit wenig PVDF-Binder und Kohlenstoffpulver zu einem Pellet verarbeitet und mit Goldelektroden versehen. Der steil ansteigende Zweig ist die Warburg-Impedanz und selektiv für Diffusionsprozesse. Diese kann durch das Anlegen einer äußeren Spannung (DC) unterdrückt werden. Dadurch wird die Diffusion der Lithium-Ionen im Material belegt. In **b)** sind die Impedanzmessungen von einer durch Elektrosponnen hergestellten Probe (blau) und den dazugehörigen Partikeln zum Vergleich dargestellt. Die Warburg-Impedanzen der Proben ist nicht so ausgeprägt wie bei der als Elektrodenpulver hergestellten Messung. Zur Herstellung der Pellets wurde PVDF als Binder verwendet, daher kann nur eine vergleichende Auswertung der Spektren erfolgen. Absolutwerte der spezifischen Leitfähigkeit der Proben sind wegen des Binderzusatzes nicht bestimmbar. Der spezifische Widerstand der Proben entspricht dem X-Achsenabschnitt und wird durch Interpolation bestimmt.



**Abbildung II.4.9.:** Auftragung der spezifischen Entladekapazität gegen die Zeit. Die Daten wurden mit der GPCL-Messung einer mit PAN als Polymer hergestellten  $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ -Elektrode ermittelt. Der Abfall in der Kapazität nach einiger Zeit ist durchaus erwartet geht bei diesem Material aber einher mit der Zersetzung des Elektrolyten. Die Messung wurde, da die Leitfähigkeit des Elektrolyten nach der Zeit nicht mehr vorhanden war, automatisch abgebrochen.



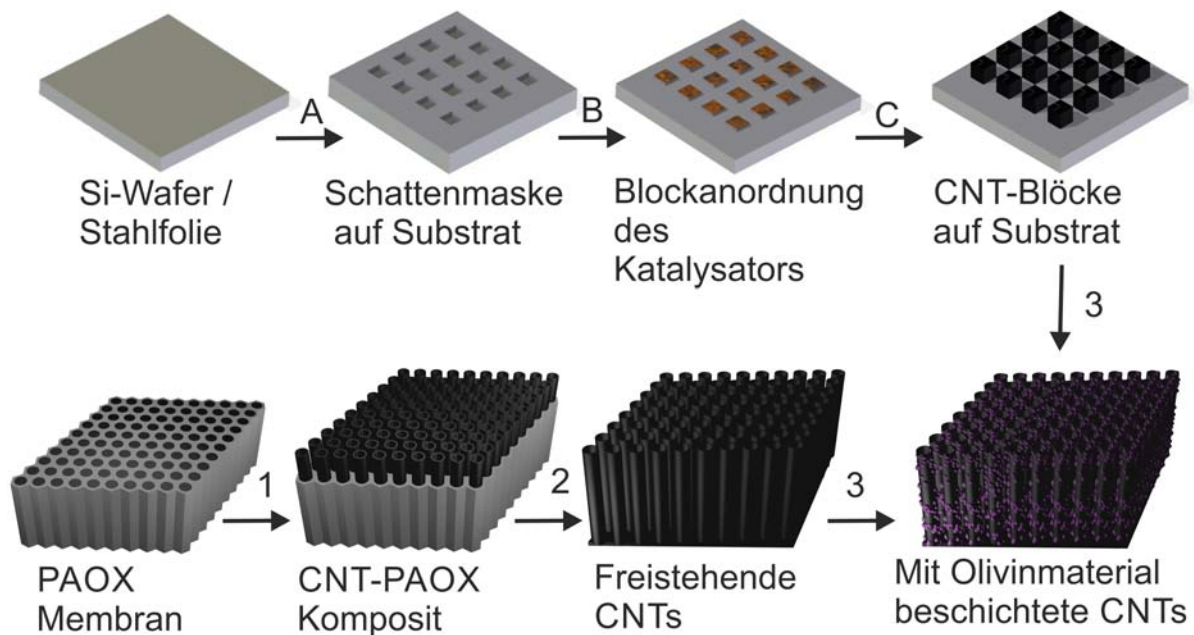
**Abbildung II.4.10.:** Darstellung des Verlaufs der Kapazität (Ladekapazität in rot und Entladekapazität in schwarz) gegen die Zeit einer typischen aus einer PS-Lösung hergestellten Elektrode aus  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ . Die Kapazitäten wurden aus den GPCL-Messungen der Batteriezyklisierungen mit der Software EC-Lab<sup>®</sup> von BioLogic<sup>™</sup> extrahiert.

---

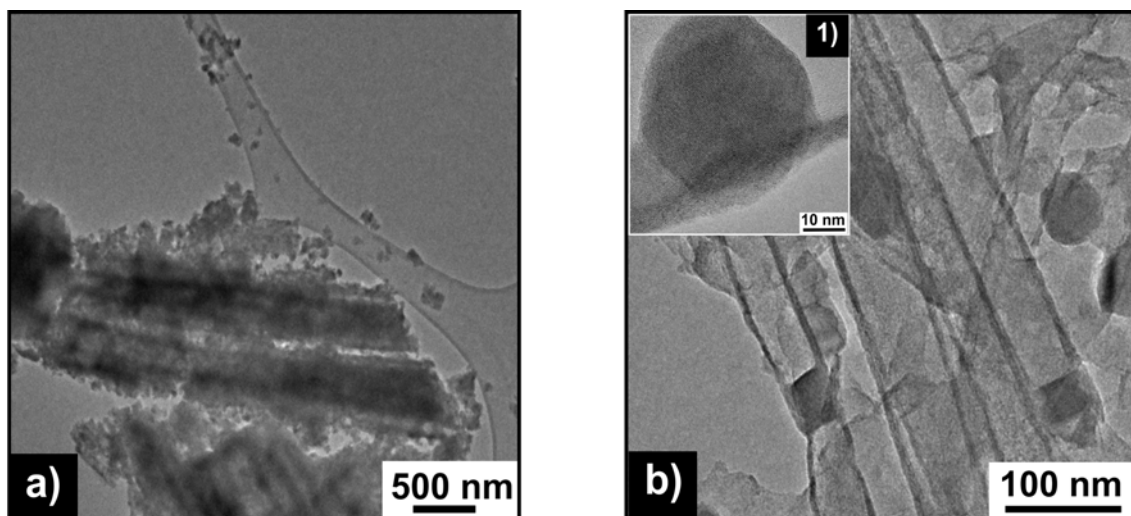
## 4.2 Herstellung von Kompositmaterialien für Batteriekathoden durch Beschichtung von dreidimensional angeordneten CNT-Strukturen

---

Die Herstellung von Elektroden auf Basis von Kohlenstoffnanoröhren kann je nach Elektrode (Anode oder Kathode) auf verschiedene Arten erfolgen. Dabei werden zur Herstellung von Anoden reine bzw. funktionalisierte CNTs eingesetzt [81, 96–99]. Die große Herausforderung dabei ist die Herstellung von Kompositen, bei denen die dreidimensionale Ordnung der CNTs nach der Herstellung der Elektroden erhalten bleibt. Hierzu werden in dieser Arbeit zwei unterschiedliche Ansätze zur Herstellung dieser Elektroden verfolgt. Im Gegensatz zur Literatur wird diese Beschichtung nicht an in Lösung dispergierten CNTs, sondern an auf einem Substrat fixierten CNTs, durchgeführt [97–100]. Dazu wird eine Lösung von  $\text{LiMPO}_4$  ( $M=\text{Fe}, \text{Co}$ ) bzw.  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  auf die CNTs aufgetragen, um diese zu beschichten. Damit die CNTs nicht durch die weitere Behandlung vom Substrat abgelöst werden, wird die Beschichtung bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Dies führt zu einer partikulären Beschichtung der CNTs. Dabei sind die CNTs aus dem in Kapitel 3 hergestellten Verfahren durch die Deckschichten stabilisiert (vgl. Abbildung II.4.14). Die Beschichtungen der CNTs aus dem Templatverfahren wurden direkt nach dem Ätzen des PAOX-Templats durchgeführt. Dabei kann die bereits benetzte Struktur der CNTs ausgenutzt werden. Die Ergebnisse einer derartigen Beschichtung sind in Abbildung II.4.14 b) und c) dargestellt. Eine alternative zur Beschichtung der CNTs, die über die templatgestützte Synthese in Aluminiumoxid hergestellt wurden, ist die Herstellung von CNTs direkt auf Stahlfolie bzw. elektrisch leitfähigen Siliziumwafern. Dieses Vorgehen ist in nachfolgender Abbildung II.4.11 schematisch dargestellt. Der Vorteil dieser Methode liegt in der Möglichkeit durch Schattenmasken Bereiche für die Herstellung der CNTs zu definieren (Abbildung II.4.13). Bei vergleichender Betrachtung der REM-Untersuchungen der unbeschichteten CNTs (Abbildung II.4.13) mit den Messungen der beschichteten CNTs (Abbildung II.4.14a) und II.4.14c) wird deutlich, dass trotz der Aufrechterhaltung der Struktur der Blöcke eine Verdichtung der CNTs auftritt. Dies ist bei der Behandlung von CNTs mit Flüssigkeiten unter nachfolgendem Trocknen typisch und aufgrund der Kapilarkräfte und Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den CNTs unvermeidlich. Die einzige Möglichkeit CNTs zu beschichten ohne, dass dieser Effekt stattfindet wurde im ersten Teil der vorliegenden Arbeit bei der Beschichtung von CNTs mit Metalloxiden durch CVD-Prozesse aus der Gasphase untersucht. Zur Untersuchung der Struktur des aktiven Materials auf den CNTs wurden TEM-Messungen an den beschichteten CNTs durchgeführt. Diese Messungen zeigen eine gleichmäßige Beschichtung der Kohlenstoffmaterialien mit den aktiven Olivinmaterialien. Die TEM-Messungen der beschichteten CNT-Proben sind in Abbildung II.4.12 dargestellt. Aus den TEM-Untersuchungen der mit  $\text{LiCoPO}_4$  beschichteten CNTs lassen sich die Partikelgrößen der als aktive Komponente verwendeten Materialien zu ca. 50 nm bestimmen. Ihre kristalline Natur wird durch das HRTEM-Insert 1) in Abbildung II.4.12 b) belegt.

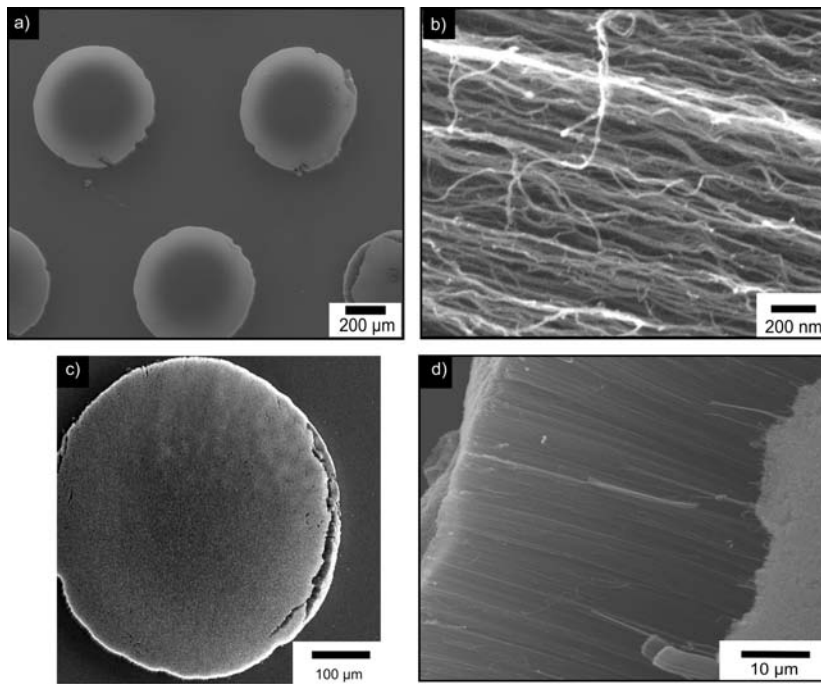


**Abbildung II.4.11.:** Schematische Darstellung des Prozesses zur Herstellung von Batterieelektroden aus CNTs. Im oberen Teil der Abbildung ist die substratbasierte Herstellung von CNTs unter Zuhilfenahme einer Schattenmaske zur Strukturierung des Katalysators schematisch dargestellt (A – C). Die Schritte A und B zeigen schematisch die Abscheidung des Katalysators, der in Schritt B mittels physikalischer Metallverdampfung, wie Sputterbeschichten oder Elektronenstrahlverdampfen, abgeschieden wird. Die CNTs werden dann durch eine wassergestützte CVD-Methode auf dem Katalysator gebildet (Schritt C). Darunter ist in Schritt 1 die templatbasierte CNT-Synthese schematisch dargestellt (vgl. 1, 2 und Kapitel 3.1). Schritt 2 symbolisiert das Entfernen des Templates. In Schritt 3 werden die CNTs aus 2 oder C durch Sol-Gel-Beschichtung der Strukturen mit  $\text{Li}_y\text{MXO}_4$  ( $M=\text{Co, Fe}$  und  $X=\text{Si, P}$ ) und anschließendem Kalzinieren mit aktivem Olivinmaterial beschichtet. Ein Verdichten der CNTs wird durch eine Behandlung mit Lösungsmitteldampf und anschließendem Imprägnieren der Strukturen erzielt.



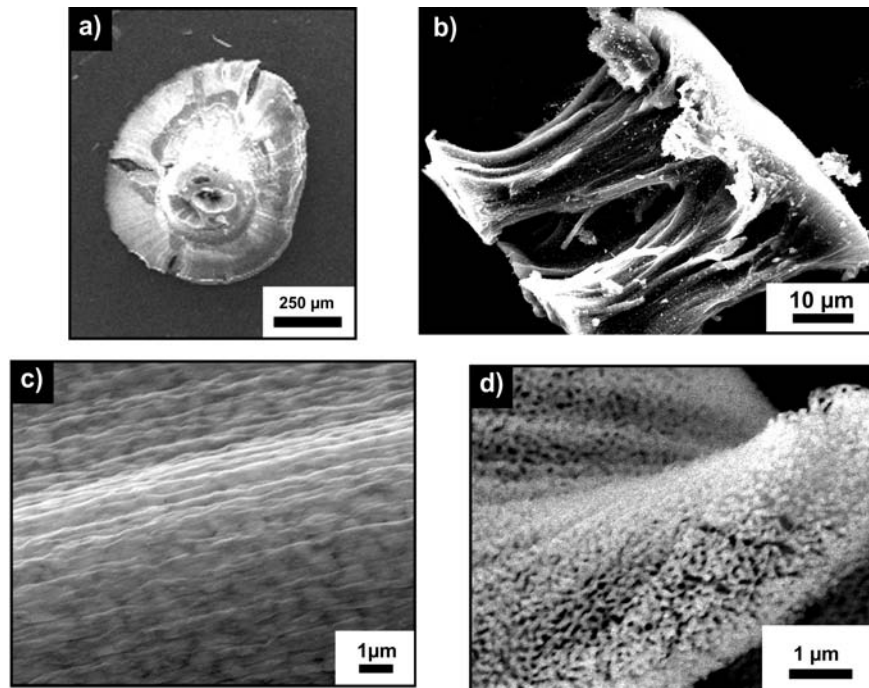
**Abbildung II.4.12.:** TEM-Untersuchungen der mit  $\text{LiCoPO}_4$  beschichteten CNTs aus dem mittels PAOX-Templat hergestellten Prozess. Das Insert 1) zeigt die Anbindung der  $\text{LiCoPO}_4$ -Partikel an die CNT-Wand (vgl. auch [99]).





**Abbildung II.4.13.:** REM-Untersuchungen von durch wassergestützte CVD-Methode hergestellten CNT-Böcken. Als Substrat wurde mit Chrom beschichtetes Quarzglas eingesetzt. Die parallele Struktur der CNT-Blöcke und die vertikale Ausrichtung dieser ist in den Abbildungen a) und c) gut zu erkennen. Die Abbildungen b) und d) zeigen, dass die Blöcke aus CNTs bestehen.

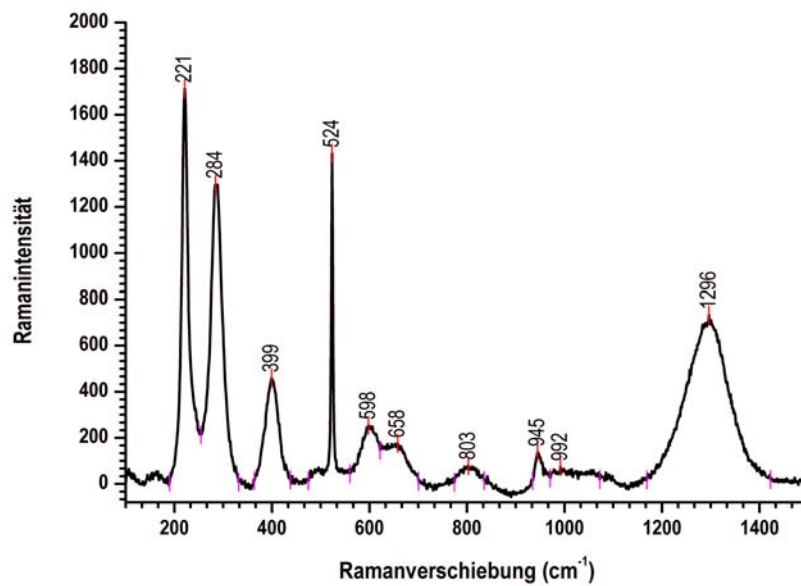




**Abbildung II.4.14.:** REM-Aufnahmen sind von beschichteten CNT-Proben. Die Elektrodenmaterialien in a) und c) sind aus CNTs hergestellt worden, die mittels metallkatalysierter wassergestützter CVD-Methode auf Silizium synthetisiert wurden. Die Abbildung c) zeigt, dass die Probe mit einer homogenen Schicht aus  $\text{LiCoPO}_4$ -Partikeln belegt sind. In den REM-Aufnahmen der Abbildungen b) und d) sind beschichtete CNTs aus einer im PAOX-Templat hergestellten CNT-Probe dargestellt. Diese Probe ist wie aus c) ersichtlich mit einer partikulären Schicht aus Lithiumolivinmaterialien belegt.

Da aus diesem die Bestimmung der Gitterparameter, also die Zuordnung zu einer definierten Phase des Systems nicht möglich ist, wurden zusätzlich zur Bestätigung der Phase Ramanmessungen an den Proben durchgeführt. Die Ramanmessungen ergeben übereinstimmend mit der Literatur, dass es sich bei dem aktiven Material um  $\text{LiCoPO}_4$  handelt [90, 101]. Die aus der Messung II.4.15 bestimmten Banden können bis auf die Bande bei  $1296 \text{ cm}^{-1}$  alle den Werten für mikrokristallines  $\text{LiCoPO}_4$  zugeordnet werden [86, 101]. Diese Bande kann dem Kohlenstoffgerüst der CNTs zugeordnet werden [89, 102]. Die elektrochemischen Untersuchungen werden durch GPCL-Messungen an den beschichteten CNTs in 1 M  $\text{LiPF}_6$  EC:DEC (1:1) als Elektrolyt hergestellt. Die CNTs sind auf elektrisch leitfähigen Siliziumwafern hergestellt worden [103, 104]. Der Verlauf des Stroms und der Spannung gegen die Zeit der Zyklisierung der GPCL-Messung sind in Abbildung II.4.16 dargestellt. Die unregelmäßigen Stromsignale, die im Verlauf der Messung auftreten, sind messtechnisch bedingt und können z. B. durch einen kurzzeitigen Kontaktverlust (Erschütterungen) der Elektroden hervorgerufen werden. Die Abhängigkeit der Kapazität von der Zyklisierungsgeschwindigkeit ist in nachfolgender Abbildung II.4.17 dargestellt. Die Lade- und Entladegeschwindigkeit wird mit  $\frac{1}{X} \text{ C}^{42}$  bzw. in der Abbildung II.4.17 mit GPCL1 (0,1C), GPCL2 (1C) und GPCL3 (10C) bezeichnet. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass

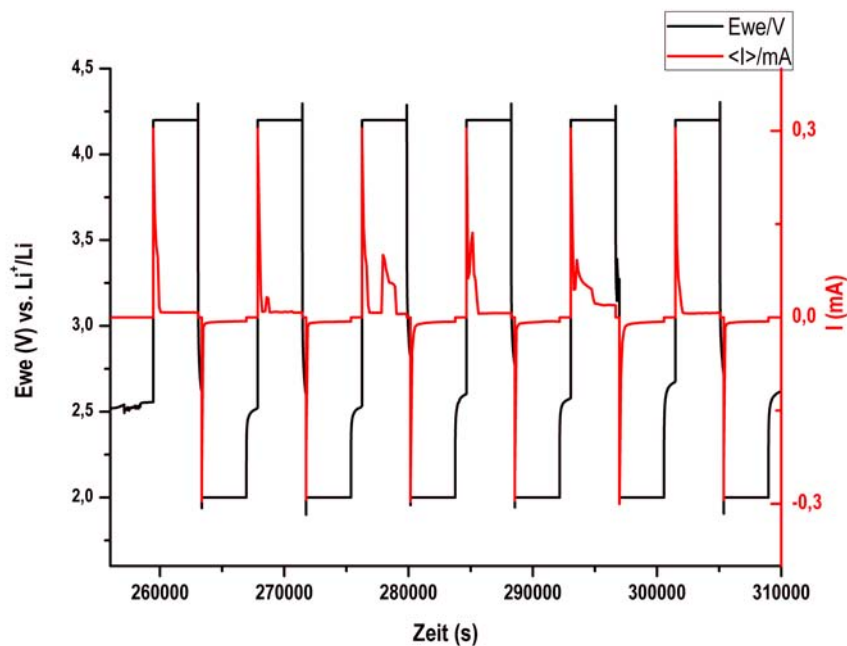
<sup>42</sup>  $\frac{1}{X}$  bezeichnet den Stundenanteil der für das Laden bzw. Entladen der Zelle verwendet wird.



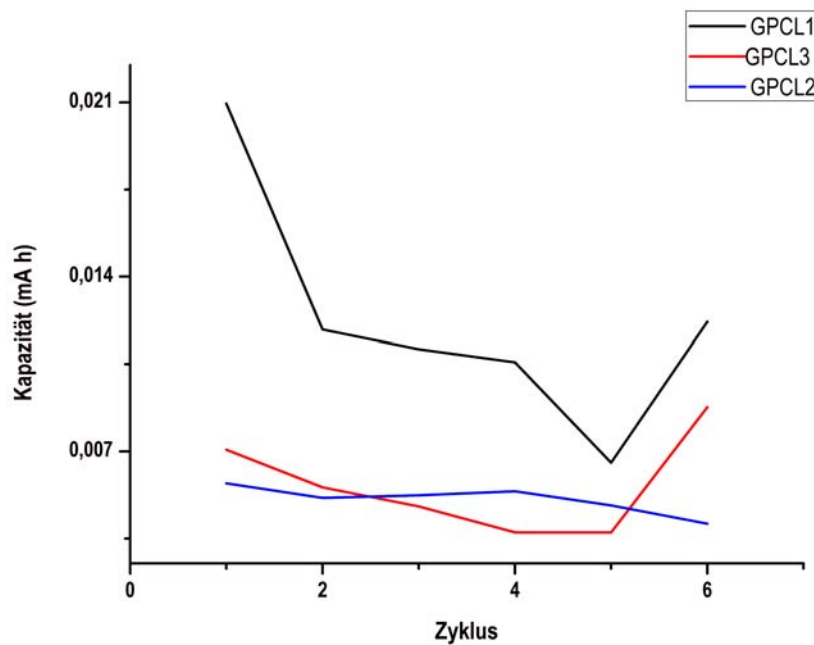
**Abbildung II.4.15.:** Ramanuntersuchungen (Anregungswellenlänge 514 nm) von mit  $\text{LiCoPO}_4$  beschichteten CNTs [90]. Die Lage der Banden wurde durch das Anpassen von Lorentzfunktionen an die einzelnen Peaks ermittelt. Die Banden mit kleinerer Verschiebung als  $1296 \text{ cm}^{-1}$  (C-C-Bande der CNTs) können den Werten für Kobalt-Olvinmaterialien zugeordnet werden [86, 101].

die Kapazität sich auch nach sechs Zyklen noch immer ändert. Die dargestellte Kapazität ist die absolute gemessene Kapazität. Die verwendete aktive Masse ist deutlich kleiner als  $1 \text{ mg}$  wodurch die spezifische Kapazität im Bereich von  $140 \text{ mAhg}^{-1}$  liegt. Dieser Wert liegt im Bereich des theoretischen Werts für  $\text{LiCoPO}_4$ , der mit  $164 \text{ mAhg}^{-1}$  angegeben wird [105].

Im nachfolgenden Abschnitt werden die Ergebnisse, die bei der Verwendung von CNTs als Anoden in Lithium-Ionen-Batterien erzielt werden konnten, beschrieben und diskutiert.



**Abbildung II.4.16.:** Darstellung der Messung der Zellspannung  $E_{we}$  (schwarz) und des Stroms  $I$  (rot) gegen die Zyklierungszeit. Deutlich zu erkennen sind die Unregelmäßigkeiten, die beim Betrieb der Zelle kurz auftauchen und dann wieder verschwinden (z. B. bei etwa 280000 s).



**Abbildung II.4.17.:** Darstellung der Abhängigkeit der Kapazität von den Zyklenparametern. Die Lade- und Entladegeschwindigkeit nimmt in der Reihenfolge GPCL1 (0,1C), GPCL2 (1C) und GPCL3 (10C) zu.

---

### 4.3 Herstellung von Batterie-Anoden durch Synthese von Kohlenstoffnanostrukturen direkt auf dem Elektrodenmaterial

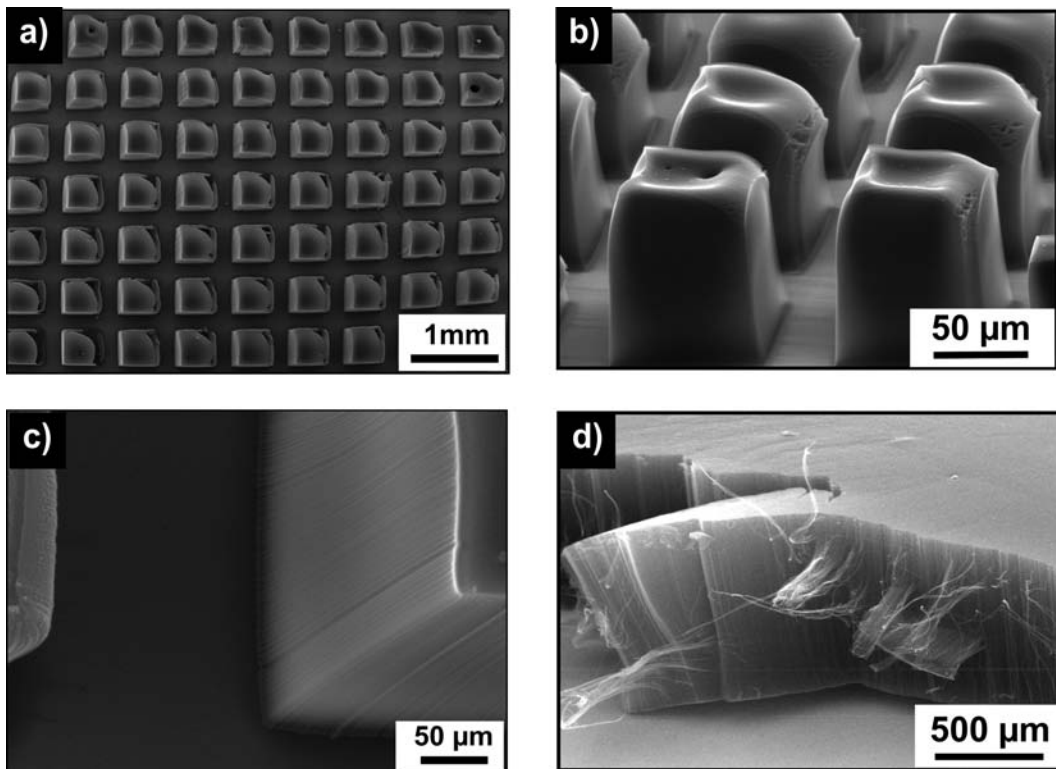
---

Zur Verwendung von CNTs als Anodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien müssen die CNTs dauerhaften elektrischen Kontakt mit einem leitfähigen Substrat erhalten. Dies kann durch die Verwendung von Bindermaterialien für dispergierte CNTs und mit chemikalienresistenten elektrisch leitfähigen Klebstoffen erreicht werden. Diese beiden Vorgehensweisen sind zur Ausnutzung des hohen Aspektverhältnisses unter Aufrechterhaltung der vertikal angeordneten Struktur der dreidimensional strukturierten CNTs jedoch nicht zielführend. Aus diesem Grund wurde für die Kontaktierung der Komposite, aus (beschichteten) CNTs und Substraten, in der Batteriezelle ein chemikalienresistenter mit Silber versetzter Kleber auf Epoxidbasis<sup>43</sup> verwendet. Die Komposite aus den (beschichteten) CNTs wurden mit dem Kleber auf den Stromsammel der Batterie bzw. in die Knopfzelle eingeklebt. Um die vertikal geordneten Strukturen zu erhalten wurde eine Dichtring aus gestrecktem PTFE, der in seiner Höhe etwas größer als die Strukturen ist, um die CNTs fixiert. Dieser Ring dient neben dem mechanischen Schutz der CNTs auch als Isolation der Zelle und kann die Bildung von Kurzschlüssen, die vor allem bei der Herstellung von Knopfzellen häufig auftreten, verhindern. Die katalytische CVD-Herstellung der CNTs macht die Herstellung von strukturierten Proben auf den leitfähigen Substraten möglich [104, 106], wie in Abbildung II.4.18 a) dargestellt. Beim Vergleich der beiden Strukturen aus Abbildung II.4.18 wird deutlich, dass bei der großflächig hergestellten Struktur die Haftung zum Untergrund bereits durch geringe mechanische Belastung stark vermindert werden kann. Dies führt dazu, dass die flächig hergestellten CNT-Strukturen, wie in Abbildung II.4.18 b) gezeigt, möglicherweise keine ausreichende Stabilität zur Verwendung als Anode auf dem Substrat aufweisen. Das Bild II.4.18 a) zeigt, dass dies bei kleineren Kontaktflächen der CNT-Blockstrukturen nicht gegeben ist, d. h. diese ermöglichen eine erheblich bessere individuelle Haftung der Blöcke auf dem Substrat. Aus diesem Grund wurden blockartig strukturierte CNT-Proben als Anodenmaterial verwendet. Die elektrochemischen Charakterisierungen der Anodenstrukturen erfolgte in sog. Knopfzellen. Diese Knopfzellen werden in der gleichen Größe wie die kommerziell erhältlichen CR2032-Zellen<sup>44</sup>, mit einem Durchmesser von 20 mm und eine Aufbauhöhe von 3,2 mm, hergestellt. Hierzu wird das Substrat mit den CNTs in einem entsprechenden Knopfzellegehäuse mit Hilfe des silbergefüllten Epoxidklebers befestigt. Dies gewährleistet eine gleichbleibende stabile Fixierung der CNT-Substrate auf der Elektrode, bzw. dem Stromsammel. Da die Knopfzellen durch Druck zusammengedrückt werden müssen, sollten die CNTs vor zu hohem Druck geschützt werden, damit die vertikale Anordnung der CNT-Elektrodenstruktur nicht zerstört wird. Dies kann durch Teflonringe oder Kupferinge, die eine im Bezug auf die Gesamthöhe der

---

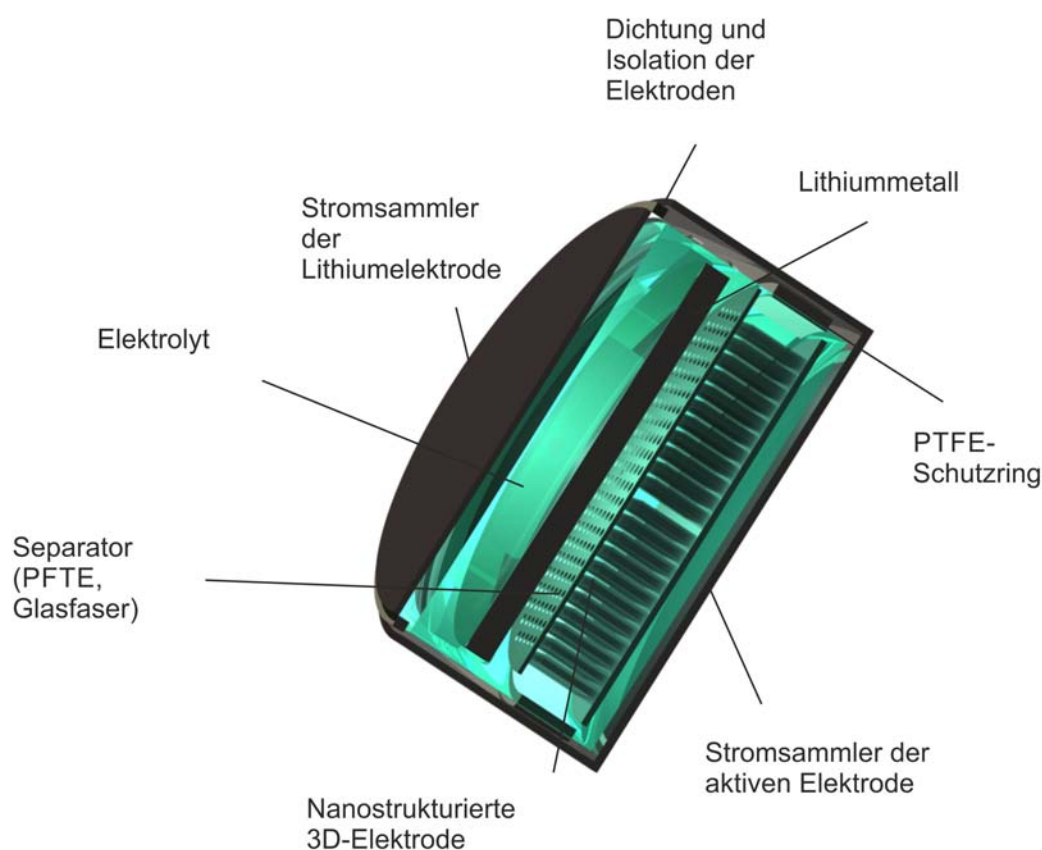
<sup>43</sup> Elecolit® von Panacoll™

<sup>44</sup> Aus der Norm für Knopfzellen: CR bedeutet Lithium-Rundzelle, die ersten beiden Ziffern geben den Durchmesser der Zelle in Millimetern an und die letzten beiden Ziffern die Höhe der Zelle in  $\frac{1}{10}$  Millimetern.



**Abbildung II.4.18.:** REM-Aufnahmen von CNTs auf einem Siliziumwafer als Substrat. Bild a) zeigt einen Ausschnitt eine über große Bereiche hergestellte Blockstrukturanordnung. In den Teilabbildungen b) und c) sind die vergrößerten Bereiche dieser Probe abgebildet. In d) ist die REM-Aufnahme eines ausgedehnten großflächigen Films aus geordneten CNTs auf Edelstahlfolie als Substrat dargestellt.

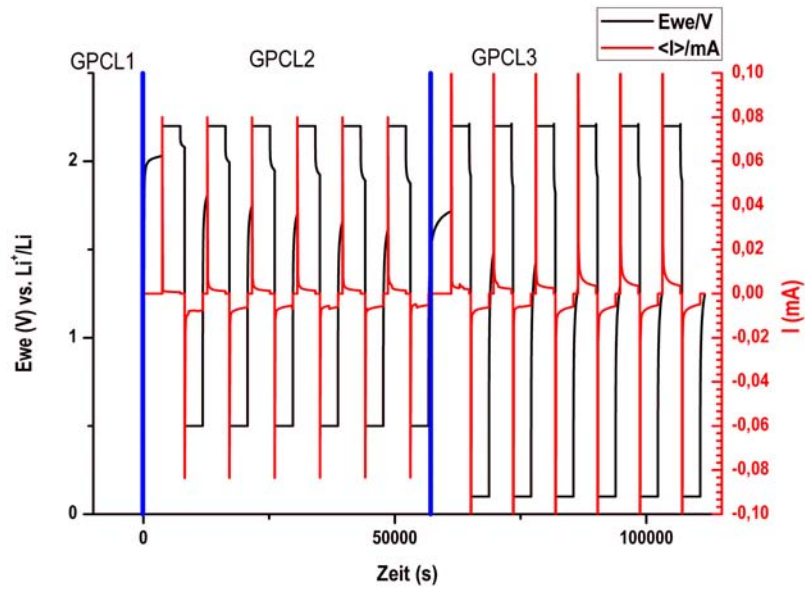
CNT-Substratstrukturen etwas dicker sind, erreicht werden. Typische Siliziumwafer sind  $500 \mu\text{m}$  dick und die CNTs variieren zwischen  $50 \mu\text{m}$  und  $200 \mu\text{m}$ . Daher ist eine charakteristische Dicke von etwa einem Millimeter dieser Abstandhalter ideal. Der schematische Aufbau einer Knopfzellen Mikrobatterie ist in nachfolgender Abbildung II.4.19 dargestellt. Die GPCL-Messungen einer auf diese Art hergestellten Batteriezelle ist in Abbildung II.4.20 zu sehen. Auch in dieser Darstellung II.4.20 sind verschiedene Geschwindigkeiten der Zyklisierung als GPCL1, GPCL2 und GPCL3 dargestellt. Da hier die verwendete CNT-Menge unterhalb des Detektionslimits für Laborwaagen liegt ( $<0,1 \text{ mg}$ ), kann den Zyklisierungsgeschwindigkeiten kein direkter  $\frac{1}{X}$  C Wert zugeordnet werden. Die aus dieser Messung ermittelte Stabilität der Zelle, die durch eine konstante reversible Entladungskapazität gekennzeichnet ist, wird in Abbildung II.4.21 dargestellt. In dieser Darstellung sind die vertikal verlaufenden Linien für den Wechsel vom Ladezustand in den Entladezustand der Batteriezelle charakteristisch. Die Stabilität der Zelle zeigt sich vor allem durch den geringen Kapazitätsverlust in den ersten beiden Zyklen. Anschließend bleibt die Kapazität bei gleichbleibender Zyklisierungsrate nahezu konstant. Auch hier ist die absolute und nicht die spezifische Kapazität der Zelle aufgetragen. Da die Masse der CNTs definitiv kleiner als  $0,1 \text{ mg}$  ist, liegt die spezifische Kapazität bei mindestens  $80 \text{ mAhg}^{-1}$ . Als weiteres Anodenmaterial auf CNT-Basis werden verschiedene, mit Metalloxid beschichtete-



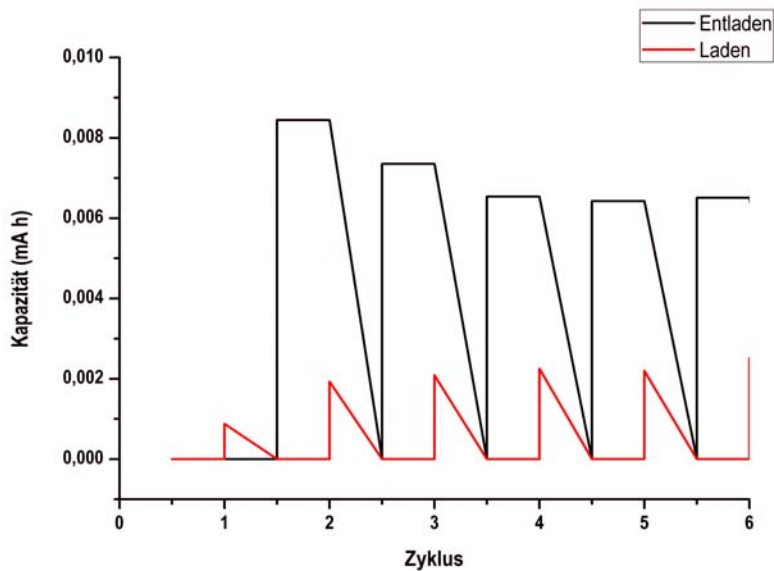
**Abbildung II.4.19.:** Schematische Darstellung des Querschnitts einer Knopfzelle, wie sie zur elektrochemischen Charakterisierung der hergestellten Elektroden verwendet wurde. Dargestellt ist eine Halbzelle, die als Gegenelektrode Lithiummetall besitzt. Dieser Aufbau wird verwendet, um die Anode bzw. Kathode zu charakterisieren und eine Vergleichbarkeit zur Literatur herzustellen.

te CNTs, verwendet. Daher werden im Folgenden die Ergebnisse aus GPCL-Messungen von  $\text{TiO}_2$ -CNT-Kompositen diskutiert. Die Herstellung und Charakterisierung des Materials wurde im Kapitel 3.2 in Teil I der vorliegenden Arbeit beschrieben. Der Einbau der Strukturen erfolgt wiederum durch Aufkleben der Komposite mit silbergefülltem Epoxidkleber auf die Elektrode der Knopfzelle. Die aus der Messung bestimmte Kapazität ist von der Zyklisierungsgeschwindigkeit abhängig. Es ergibt sich eine Kapazität von ca.  $180 \text{ mAhg}^{-1}$  bei einer Zyklisierungsgeschwindigkeit von  $\frac{1}{20}$  C. Bei der Erhöhung der Geschwindigkeit auf 1C fällt die Kapazität auf  $70 \text{ mAhg}^{-1}$  ab (vgl. Abbildung II.4.22).

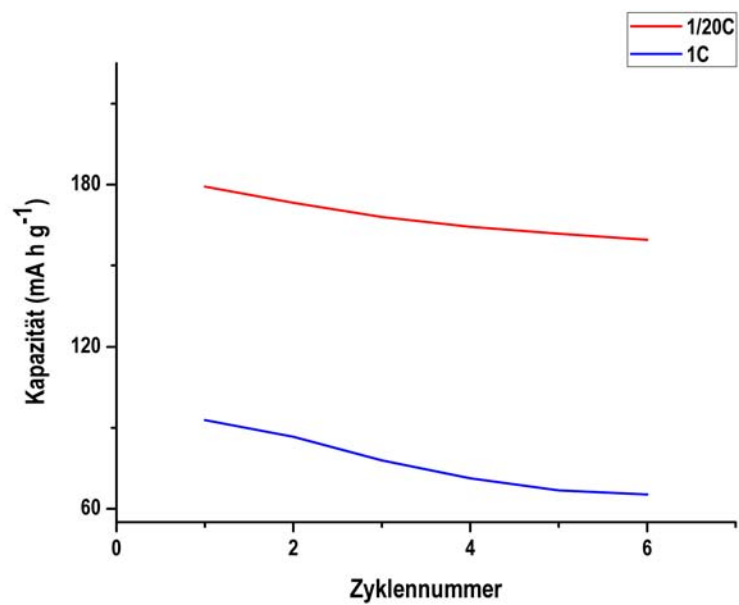




**Abbildung II.4.20.:** Darstellung des zeitlichen Strom- und Spannungsverlaufs der GPCL Zyklisierung einer CNT-Anode in einer Knopfzelle. Die Bereiche der verschiedenen Zyklengeschwindigkeiten sind mit GPCL1, GPCL2 und GPCL3 bezeichnet.



**Abbildung II.4.21.:** Änderung der Kapazität mit fortschreitender Anzahl an Lade- und Entladezyklen (zyklisiert wurde zwischen 2,5 und 0,5 V gegen  $Li/Li^+$ ) einer Lithium-Ionen-Halbzelle mit CNTs auf Si-Substrat als Anode. Als Kathode wurde Lithiummetall und als Elektrolyt EC:DMC mit 1M  $LiPF_6$  verwendet.



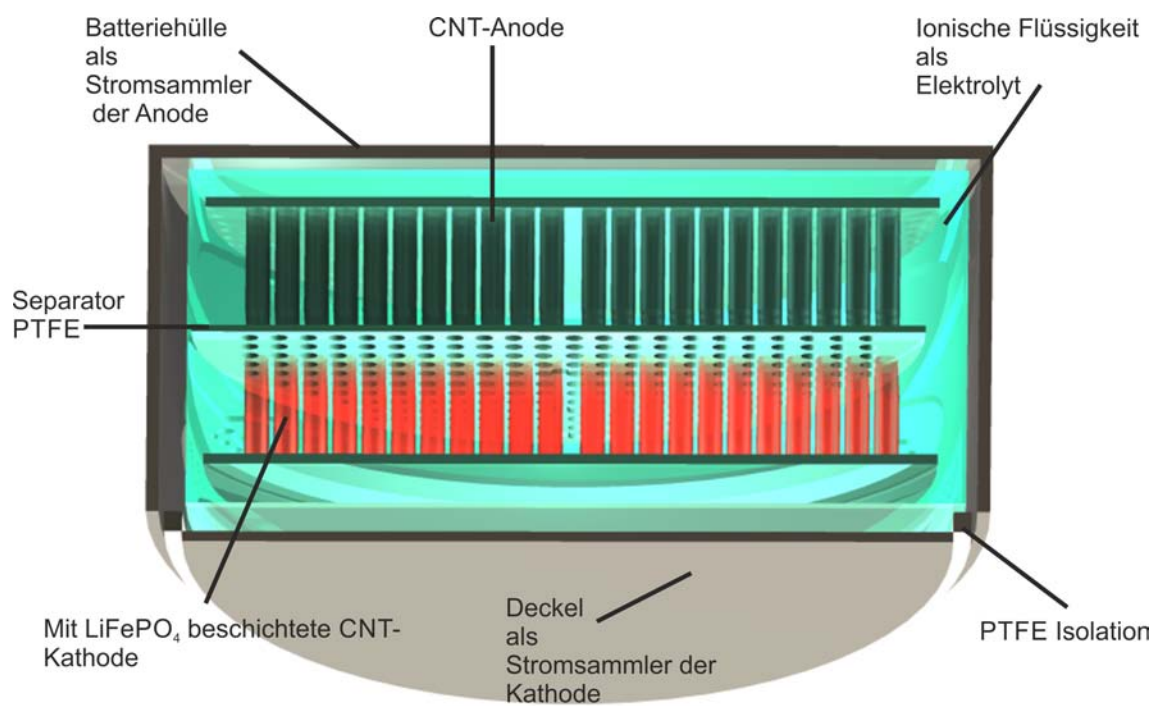
**Abbildung II.4.22.:** Auftragung der Zyklenzahl gegen die Kapazität von einer mit  $\text{TiO}_2$  beschichteten CNT-Anode. Dabei wird die Abhängigkeit der Kapazität von der Zyklierungsgeschwindigkeit für die beschichtete CNT-Elektrode deutlich.

---

## 5 Zusammenfassung und Ausblick zur Herstellung von Batterieelektroden auf Basis dreidimensional strukturierter Kohlenstoffmaterialien

---

Die Verwendung von dreidimensional geordneten Kohlenstoffmaterialien als Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien hat den Vorteil, dass die große Oberfläche der Elektroden ein beschleunigtes Laden und Entladen der Batterien ermöglicht. Voraussetzung zur Nutzung von Lithium-Ionen-Batterien ist in vielen Bereichen die Möglichkeit hohe Lade- und Entladeströme zu realisieren. Dabei ist die Schwierigkeit der Stabilisierung der Elektroden bei der Ausbildung der SEI-Schichten, die sich im Verlauf der ersten Lade- und Entladezyklen bilden, eine Herausforderung, die durch die Verwendung von neuen Materialien möglicherweise gelöst werden kann. In diesem Kapitel meiner Arbeit wurden dazu binderfreie CNT-Komposite auf Basis geordneter Nanoröhren hergestellt. Die CNTs und CNT-Komposite wurden direkt auf einer Edelstahlelektrode hergestellt. Dies ermöglichte das Aufrechterhalten der dreidimensionalen Ordnung der CNTs, wodurch die Nutzung der großen Oberfläche der CNTs und ihrer Komposite erst ermöglicht wurde. Es konnte gezeigt werden, dass sich die auf Edelstahl-Substraten hergestellten CNTs als Anode für Lithium-Ionen-Batterien eignen. Dabei wird deutlich, dass die Anode auch ohne den Binder, der meist zur Stabilisierung und zur Aufrechterhaltung des Kontaktes zwischen den CNTs und dem Kontakt des Stromsammlers (Edelstahl) eingesetzt wird, eine ausreichende Stabilität aufweist und in Zukunft für die vollständigen dreidimensional-strukturierten Batterien verwendet werden kann. Die Herstellung von Kompositen aus CNTs und Lithiumolivinen auf Edelstahlstromsammlern ist eine Möglichkeit diese nach der Synthese der CNTs zu funktionalisieren und anfolgend daraus eine vollständige aus dreidimensional-strukturierten-CNTs aufgebaute Lithium-Ionen-Batterie herzustellen. Diese kann aufgrund der geringen Abstände der CNTs in einem solchen Block besonders effizient für Hochstromanwendungen verwendet werden. Weiterhin bieten die großen Oberflächen der strukturierten dreidimensionalen-CNT-Strukturen hohe spezifische Kapazitäten. Eine konsequente Weiterentwicklung auf der Grundlage der vorliegenden Arbeit bietet die Möglichkeit eine Batterie aus vollständig dreidimensional angeordneten CNT-Komposit-Elektroden aufzubauen. Eine schematische Darstellung des Aufbaus einer solchen Batterieanordnung ist in Abbildung II.5.1 dargestellt.



**Abbildung II.5.1.:** Schematische Darstellung der möglichen Bauteilschaltung einer Knopfzellenbatterie mit dreidimensional strukturierten Anoden- und Kathodenstrukturen auf der Basis von CNTs.

---

## 6 Experimentelle Details der Herstellung von Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien

---

Für die Herstellung von Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien muss zwischen Anoden und Kathoden unterschieden werden. Als Anoden wurden CNTs und Komposite von  $\text{TiO}_2$  mit CNTs verwendet. Als Kathoden wurden Komposite aus CNTs und Lithiumspeichermaterialien, wie  $\text{LiMPO}_4$  und  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  ( $M=\text{Co}, \text{Fe}$ ), verwendet. Die Herstellung von Kathoden für Lithium-Ionen-Batterien wurde mit Sol-Gel basierten Beschichtungen und Elektrospleinprozessen durchgeführt. Eine Liste der verwendeten Geräte und Chemikalien befindet sich im Anschluss an die Beschreibung der experimentellen Vorschriften. Die zur Analyse der Produkte verwendeten Geräte sind in einer separaten Liste im Anschluss an die experimentellen Details aufgeführt.

---

### 6.1 Herstellung von Anoden für Lithium-Ionen-Batterien aus CNTs

---

Als Anoden für Lithium-Ionen-Batterien wurden zum einen CNTs und zum anderen CNT- $\text{TiO}_2$  Komposite verwendet. Die flächig abgeschiedenen CNT-Strukturen wurden durch eine mit Eisen katalysierte wassergestützte CVD-Synthese auf Silizium- oder Edelstahl-Substraten hergestellt und dann direkt als Elektrode in der Batterie eingesetzt [104]. Dazu wurde zunächst eine 10 nm dicke Schicht aus Aluminium auf die gereinigten Edelstahlfolien oder Siliziumwafer aufgedampft. Dies erfolgte durch thermische Metallverdampfung oder Elektronenstrahlverdampfung. Anschließend wurden 0.8-1.2 nm Eisen auf diese Schicht durch Elektronenstrahlverdampfen aufgebracht. Die Herstellung der CNTs geschah dann in einem 3-Zonen-Rohröfen bei 850°C. Während der Aufheizphase wurde ein Gemisch aus Argon und Wasserstoff im Verhältnis von 1:3 zur Reduktion und Ausbildung des aktiven Katalysators verwendet. Die Herstellung der CNTs erfolgt an den gebildeten Katalysatorpartikeln bei 850°C in einer Atmosphäre von Argon, Wasserstoff, Ethylen im Verhältnis von 6:3:1 bei einem Taupunkt<sup>45</sup> von -22°C für zehn Minuten. Die Synthesen der CNTs auf Silizium und Edelstahl wurden von meinen Kollegen T. Heinlein und S. Yadav, im Rahmen ihrer Dissertationsarbeiten entwickelt. Die auf diese Art hergestellten CNTs wurden mit silbergefülltem Epoxidkleber Elecolit<sup>®</sup> von Panacoll<sup>™</sup> auf die zur Bestimmung der Kapazitäten verwendeten Edelstahlelektroden aufgeklebt. Als Isolatoren und Schutz wurden Teflonringe um die CNT-Einheiten gelegt und der so hergestellte Boden der Knopfzellenbatterie wurde im Vakuum für mindestens acht Stunden getrocknet. Der anschließende Zusammenbau der Knopfzellen wurde in einer mit Argon gefüllten Glovebox vorgenommen. Dabei wurden verschiedene Elektrolyte für die Herstellung der Batterien verwendet. Als Standardelektrolyt ist eine ein molare Lösung von

---

<sup>45</sup> Der Taupunkt wird durch die Zusp eisung von Wasserdampf durch die Sättigung von Argon mit Wasser eingestellt.

---

LiPF<sub>6</sub> in EC:DMC (Ethylenkarbonat:Dimethylenkarbonat) 1:1. Dieses Gemisch ist vergleichsweise dünnflüssig und wurde daher mit einer Lösung von PC: PAN (Polykarbonat: Polyacrylonitril) 20:1 versetzt, um die Viskosität zu erhöhen und den Nachteil der irreversiblen Interkalation in die CNT-Elektrode, den das Dimethylenkarbonat aufweist, zu vermindern. Weiterführende Untersuchungen wurden mit ionischen Flüssigkeiten als Elektrolyt durchgeführt. Als Elektrolyte aus ionischen Flüssigkeiten wurden ein molare Lösungen von Lithium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid in N-(3-Hydroxypropyl)-pyridinium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (NHPP-NTF) und ein molare Lösungen von Lithium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid in 1-Propyl-3-methylimidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid (PMIM-NTF) eingesetzt. Dabei bewirken auch diese eine höhere Stabilität der CNT-Anoden. Als Separatoren zwischen den Elektroden wurden Glasfaservliese, Teflonmembranen und Papiermembranen eingesetzt. Die Komposite aus TiO<sub>2</sub> und CNTs wurden durch CVD-Synthesemethoden, ähnlich den TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren, hergestellt (vgl. Teil I der vorliegenden Arbeit Kapitel 3.2.1 bzw. 5.2). Dazu wurden CNTs aus dem Templatprozess oder aus dem katalytischen wassergestützten Herstellungsprozess eingesetzt. Beide Formen der CNTs wurden jeweils zwischen zwei PAOX-Template gelegt und durch leichten Druck im Reaktor fixiert. Nach dem Aufheizen des Reaktors auf 450°C in einem Argongasstrom von 20 *sccm* wurde der Gasstrom auf 10 *sccm* reduziert. Die Temperatur des Vorläufers wurde auf 140°C. Das Ventil zur Einleitung des TiO<sub>2</sub>-Vorläufers wurde für 30 bis 60 Sekunden geöffnet, bis der pumpenseitig gemessene Druck merklich über 8 *mbar* liegt. Dann bleibt das Ventil weitere 20 Sekunden offen und anschließend wurde das Ventil geschlossen und der Argongasstrom unterbrochen bis die Druckdifferenz zwischen dem pumpenseitigen Druck und dem Druck am Reaktoreingang kleiner als 5 *mbar* ist. Anschließend wurde der Argonstrom wieder auf 10 *sccm* geschaltet und die Temperatur noch zwei bis drei Minuten aufrecht erhalten. Nach dem Abschalten der Heizung wurde der Argonstrom wieder auf 20 *sccm* erhöht. Als die Temperatur kleiner als 350°C war, wurde das Ventil zur Pumpe geschlossen um den Druck im Reaktor langsam auf Atmosphärendruck zu steigern. Beim Erreichen von Atmosphärendruck wurde der Glasbehälter um den Reaktor entfernt und der Reaktor wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Das CNT-Komposit wurde anschließend (analog den TiO<sub>2</sub>-Membranen) bei 450°C für 10 bis 12 Stunden im Argonstrom kalziniert. Der Einbau des Komposits in die Lithium-Ionen-Batterie erfolgt analog dem Einbau der CNTs zur Verwendung als Anode.

---

## 6.2 Synthese von Kathoden für Lithium-Ionen-Batterien aus CNTs

---

Zur Herstellung von Kathoden durch die Beschichtung von CNTs mit Lithiummetallphosphaten oder -silikaten wurden zunächst die Sol-Gel-Lösungen der Verbindungen hergestellt. Diese Lösungen wurden auch für die Synthese von durch Elektrospinnen hergestellten Kathoden benötigt. Die Sol-Gel-Lösungen wurden aus Lithiumacetatdihydrat (ABCR™), Eisencitrathydrat (ABCR™), Triethylphosphit (ACROS™) oder Triethylorthosilikat (ACROS™) bzw. Sili-



ziumdioxidnanopartikeln (ABCR™) und Zitronensäuredihydrat (Merck Chemicals™) im molaren Verhältnis gemäß  $\text{LiFePO}_4$  bzw.  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  hergestellt. Dabei wurden folgende Methoden zur Herstellung der Lösungen verwendet [107].

- Hydrothermalsynthese
- Modifizierte Pechini-Methode

### 6.2.1 Herstellung von Beschichtungslösungen durch Hydrothermalsynthese für Kathodenmaterialien

Zur Herstellung einer Beschichtungslösung nach der Hydrothermalmethode wurden zunächst Eisencitrat und Lithiumacetat mit Zitronensäure in einem Gemisch aus 70 mL destilliertem Wasser und 80 mL Ethanol in einem 250 mL Zweihalskolben suspendiert. Auf den Kolben wurde ein Rückflusskühler und ein Tropftrichter gesetzt. Langsam wurde eine Lösung von Triethylphosphin oder Triethylorthosilikat in 50 mL Ethanol zugegeben. Die Lösung wurde dann langsam auf 80°C aufgeheizt und anschließend bei 80°C so lange refluxiert, bis aus der zunächst trüben braunen Suspension eine klare grüne Lösung entstanden ist. Die Reduktion des Eisens dauert in der Regel etwa acht Stunden. Bei einer Konzentration von  $0,02 \text{ molL}^{-1}$  wurde eine über Monate stabile Lösung erhalten. Die im Fall des Silikats allerdings langsam polymerisiert und somit dickflüssiger wurde. In nachfolgender Tabelle II.6.1 sind die eingesetzten Mengen zur Herstellung von 200 mL 0,1 molarer Lösungen dargestellt. Die Lösung wurde vor

**Tabelle II.6.1.:** Tabelle der eingesetzten Mengen zur Herstellung von 200 mL stabiler Hydrothermal-Lösung

Substanz	Silikatlösung	Phosphatlösung
Lithiumacetatdihydrat	4,08 g (0,04 mol)	2,04 g (0,02 mol)
Eisencitrathydrat	4,89 g (0,02 mol)	4,89 g (0,02 mol)
Zitronensäuredihydrat	4,20 g (0,02 mol)	4,20 g (0,02 mol)
Triethylphosphin	-	3,64 g (0,02 mol)
Triethylorthosilikat	4,17 g (0,02 mol)	-

der Verwendung auf ein Drittel eingengt. Dann wurden die zuvor ausgewogenen CNTs mit wenigen Mikrolitern der Lösungen bei 150°C betropft. Anschließend wurden die CNTs im 3-Zonen-Rohröfen unter Argongasstrom bei 650°C für 12 Stunden kalziniert. Auf diese Art lassen sich bis zu 2 mg aktiver Substanz auf den CNTs abscheiden, ohne dass die CNTs verkleben und ihre äußere Oberfläche nicht mehr zugänglich ist.

---

## 6.2.2 Herstellung von Beschichtungslösungen nach der modifizierten Pechini-Methode für Kathodenmaterialien

---

Zur Herstellung einer Beschichtungslösung nach der Silikatmethode zur Herstellung von  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  wurden 1,2 g (0,02 mol) Siliziumdioxidnanopartikel mit Hilfe von Ultraschall und ammoniakalischem Wasserstoffperoxid suspendiert. Dazu wurden zu einer Lösung von 3 mL Wasserstoffperoxid (35%) und 4 mL Ammoniak (25%) in 50 mL Wasser 1,2 g Siliziumdioxidnanopartikel gegeben. Nachdem das Wasserstoffperoxid im Ultraschallbad zersetzt wurde und sich eine klare Lösung gebildet hat, wurden 3,23 g (0,02 mol) Lithiumacetatdihydrat und 8,41 g (0,04 mol) Zitronensäuredihydrat zugegeben. Nach dem Auflösen dieser Feststoffe wurden 4,89 g (0,02 mol) Eisencitratdihydrat bzw. (0,02 mol) Kobaltnitrathexahydrat zu der Lösung gegeben. Die resultierende braune Suspension wandelt sich nach drei Tagen rühren in eine klare grüne (für Eisen, bzw. violett für Kobalt) Lösung. Auch diese Lösung wurde vor der Beschichtung von CNTs auf ein Drittel eingengt. Die Beschichtung der CNTs geschieht wie oben beschrieben durch das Auftropfen der eingengten Lösung auf auf 150°C geheizte CNTs. Anschließend wurden die Proben ebenfalls unter Argonatmosphäre bei 650°C für 12-14 Stunden kalziniert.

---

## 6.2.3 Herstellung von Lithium-Ionen-Kathoden durch einen Elektrospleinprozess

---

Zur Herstellung von Hybriden aus Kohlenstoffnanomaterialien und Lithiumspeichermaterialien durch elektrospleinene Polymerfaservliese wurden die beschriebenen Beschichtungslösungen auf etwa 10% des Ausgangsvolumens eingengt. Diese Lösungen wurden dann mit DMF bzw. THF auf die ursprüngliche Konzentration wieder verdünnt. Als zweite Lösung wurden zunächst 15 gew.%ige Lösungen aus PAN in DMF und PS in DMF und THF (2:3) hergestellt. Zu diesen Lösungen wurden die in DMF bzw. THF verdünnten Silikatlösungen gegeben, so dass die Polymerkonzentration bei etwa 7,5 gew.% liegt. Es ergeben sich dickflüssige klare silikathaltige Lösungen der Polymere. Diese Lösungen wurden mit Hilfe der beschriebenen Anlage mit den in Tabelle II.6.2 aufgelisteten Parametern versponnen. Die Lösungen wurden für zwei bis drei Stunden versponnen. Es wurden etwa 1 g Vlies erhalten. Die aus diesen Lösungen erhaltenen Polymervliese enthalten die Silikate in noch nicht kristalliner Form. Die PAN-Vliese wurden im Rohofen für zwei Stunden bei 250°C unter 20%  $\text{O}_2$  und 80% Ar polymerisiert. Anschließend wurden die mit PAN hergestellten Vliese im Argonstrom bei 650°C für 12 Stunden kalziniert. Die hohe Temperatur vermag das PAN in elektrisch leitfähigen Kohlenstoff zu karbonisieren [62]. Die aus der PS-Lösung hergestellten Vliese wurden zunächst für 4-5 Stunden im Sauerstoffplasma geätzt. Dabei wurde im Plasma eine Leistung von 50% (100 W) und ein Sauerstoffgasstrom von 10 sccm verwendet. Das Vlies ist nach dieser Behandlung nicht vollständig entfernt worden. Allerdings ist das Polystyrol im Vlies zum großen Teil bereits zersetzt worden. Dies ist notwen-

**Tabelle II.6.2.:** Tabelle der Spinnparameter der silikathaltigen Polymerlösungen

Lösung	Spannung [kV]	Kanüledurchmesser [mm]	Abstand zur Elektrode [cm]	Durchflussmenge / Zeit [mL/h]
PS + Silikatlösung in THF	15	0,4	10	1
PAN + Silikatlösung in DMF	20	0,55	7	0,5

dig um ein Schmelzen des PS beim Kalzinieren des Vlieses zu verhindern. Dann wurde das geätzte PS-Vlies bei 650°C in Argonatmosphäre für 12 Stunden kalziniert. Die Leitfähigkeit und Lithiumdiffusion der kalzinierten Vliese wurde mit Impedanzspektroskopie überprüft. Hierzu wurde eine Tablette mit 20 gew.% PVDF als Polymer, welches die Probe zusammenhält, hergestellt. Anschließend wurde jede Seite mit 50 nm Gold bedampft. Die Impedanzmessung wurde dann in einer Stempelzelle im Bereich von  $10^5$  MHz bis 1 MHz durchgeführt. Zum Einbau der kalzinierten Vliese in die Lithium-Ionen-Batterie wurden die Vliese auf ein Aluminiumnetz von Goodfellow mit einer Maschenweite von 0,5 mm als Stromsampler aufgedrückt. Die auf diese Art hergestellten Elektroden wurden dann im Vakuum für acht Stunden getrocknet und in einer mit Argon gefüllten Glovebox zusammen mit einem Satorius Separator, Lithiummetall und dem Elektrolyt aus ein molarer  $\text{LiPF}_6$  Lösung von EC:DMC (1:1) zu einer Halbzelle zusammengebaut.

### 6.3 Liste der verwendeten Chemikalien und Geräte

**Tabelle II.6.3.:** Liste der zur Synthese verwendeten Geräte

Bezeichnung	Hersteller
3-Zonen-Rohröfen zur Kalzination	Horst <sup>TM</sup>
Gasdurchflussregler	MKS Instruments <sup>TM</sup>
Knopfzellenhüllen	MIXTL <sup>TM</sup>
Knopfzellenpresse	MIXTL <sup>TM</sup>
Potentiostat VMP2	Biologic <sup>TM</sup>

Alle verwendeten Chemikalien lagen mindestens in Analysenreiner Qualität (p. A.) vor. Die Chemikalien, die als Elektrolyte in Lithium-Ionen-Batterien verwendet wurden, wurden wasserfrei erworben, bzw. die ionischen Flüssigkeiten über frisch aktiviertem Molsieb (4Å) getrocknet.

**Tabelle II.6.4.:** Liste der zur Synthese verwendeten Chemikalien

Name	Formel	Hersteller
Lithiumacetat Dihydrat	$\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	ABCR <sup>TM</sup>
Eisencitrat Hydrat	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	ABCR <sup>TM</sup>
Kobaltnitrat Hexahydrat	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	ACROS <sup>TM</sup>
Zitronensäure Dihydrat	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	ABCR <sup>TM</sup>
Siliziumdioxidnanopartikel	$\text{SiO}_2$	ABCR <sup>TM</sup>
N-(3-Hydroxypropyl)-pyridinium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (NHPP-NTF)	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_2$	Merck-Chemicals <sup>TM</sup>
Lithium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$	Merck-Chemicals <sup>TM</sup>
1-Propyl-3-methylimidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid (PMIM-NTF)	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$	Merck-Chemicals <sup>TM</sup>
Lithiumhexafluorophosphat	$\text{LiPF}_6$	ABCR <sup>TM</sup>
Lithiumtetrafluoroborat	$\text{LiBF}_4$	ABCR <sup>TM</sup>
Polystyrol	$(\text{C}_8\text{H}_8)_n$	BASF <sup>TM</sup>
Polymethylmethacrylat	$(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_n$	
Polyvinylidendifluorid	$(\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2)_n$	Sigma-Aldrich <sup>TM</sup>
Triethylphosphit	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{P}$	ACROS <sup>TM</sup>
Triethylorthosilikat	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$	ACROS <sup>TM</sup>
Titantetraisopropylat	$\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4$	Sigma-Aldrich <sup>TM</sup>
Si-Wafer (110)	Si	Si-Mat <sup>TM</sup>
Silberkleber Elecolit <sup>®</sup>	–	Panacol <sup>TM</sup>

---

## Literaturverzeichnis

---

- (1) Das, S. K.; Bhattacharyya, A. J. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 17367–17371.
- (2) Borghols, W. J. H.; Lutzenkirchen-Hecht, D.; Haake, U.; Chan, W.; Lafont, U.; Kelder, E. M.; van Eck, E. R. H.; Kentgens, A. P. M.; Mulder, F. M.; Wagemaker, M. *Journal of The Electrochemical Society* **2010**, *157*, A582–A588.
- (3) Cao, F.-F.; Guo, Y.-G.; Zheng, S.-F.; Wu, X.-L.; Jiang, L.-Y.; Bi, R.-R.; Wan, L.-J.; Maier, J. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 1908–1914.
- (4) Cao, F.-F.; Wu, X.-L.; Xin, S.; Guo, Y.-G.; Wan, L.-J. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 10308–10313.
- (5) Che, G.; Jirage, K. B.; Fisher, E. R.; Martin, C. R.; Yoneyama, H. *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, *144*, 4296–4302.
- (6) Choi, M. G.; Lee, Y.-G.; Song, S.-W.; Kim, K. M. *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 8289–8296.
- (7) Das, S. K.; Darmakolla, S.; Bhattacharyya, A. J. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 1600–1606.
- (8) Liu, B.; Deng, D.; Lee, J. Y.; Aydil, E. S. *Journal of Materials Research* **2010**, *25*, 1588–1594.
- (9) Mancini, M.; Kubiak, P.; Wohlfahrt-Mehrens, M.; Marassi, R. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A164–A170.
- (10) Panda, S. K.; Yoon, Y.; Jung, H. S.; Yoon, W.-S.; Shin, H. *Journal of Power Sources* **2012**, *204*, 162–167.
- (11) Shen, L.; Li, H.; Uchaker, E.; Zhang, X.; Cao, G. *Nano Letters* **2012**, 5673–5678.
- (12) Wang, K.; Wei, M.; Morris, M. A.; Zhou, H.; Holmes, J. D. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 3016–3020.
- (13) Besenhard, J. O., *Handbook of battery materials*; Wiley-VCH: Weinheim, 1999.
- (14) Meyyappan, M.; Sunkara, M. K., *Inorganic nanowires: Applications, properties, and characterization*; CRC Press: Boca Raton and Florida, 2010.
- (15) Daniel, C.; Besenhard, J. O., *Handbook of battery materials*, 2nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2011.
- (16) Crompton, T. R., *Battery reference book*, 3. ed, transferred to digital printing; Newnes: Oxford, 2007.

- 
- (17) Donsanti, F.; Kostourou, K.; Decker, F.; Ibris, N.; Salvi, A. M.; Liberatore, M.; Thissen, A.; Jaegerman, W.; Lincot, D. *Surface and Interface Analysis* **2006**, *38*, 815–818.
- (18) Li, H.; Ma, L.; Chen, W.-x.; Wang, J.-m. *Materials Letters* **2009**, *63*, 1363–1365.
- (19) Li, J.-X.; Zhao, Y.; Guan, L.-H. *Electrochemistry Communications* **2010**, *12*, 592–595.
- (20) Auburn, J. J.; Barberio, Y. L.; Hanson, K. J.; Schleich, D. M.; Martin, M. J. *Journal of The Electrochemical Society* **1987**, *134*, 580–586.
- (21) Au, M.; Adams, T. *Journal of Materials Research* **2010**, *25*, 1649–1655.
- (22) Ariyoshi, K.; Makimura, Y.; Ohzuku, T. In *Lithium Ion Rechargeable Batteries*, Ozawa, K., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2010, pp 11–38.
- (23) Courtel, F. M.; Duncan, H.; Abu-Lebdeh, Y.; Davidson, I. J. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 10206–10218.
- (24) Aifantis, K. E.; Maute, K.; Dunn, M. L.; Hackney, S. A. In *High Energy Density Lithium Batteries*, Aifantis, K. E., Hackney, S. A., Kumar, R. V., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2010, pp 209–255.
- (25) Besenhard, J.; Eichinger, G. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1976**, *68*, 1–18.
- (26) Aifantis, K. E. In *High Energy Density Lithium Batteries*, Aifantis, K. E., Hackney, S. A., Kumar, R. V., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2010, pp 129–164.
- (27) Yoshio, M.; Brodd, R. J.; Kozawa, A., *Lithium-ion batteries: Science and technologies*; Springer: New York, 2009.
- (28) Garau, C.; Frontera, A.; Quiñonero, D.; Costa, A.; Ballester, P.; Deyà, P. M. *Chemical Physics Letters* **2003**, *374*, 548–555.
- (29) Li, W.; Xie, S.; Liu, W.; Zhao, R.; Zhang, Y.; Zhou, W.; Wang, G.; Qian, L. *Journal of Materials Science* **1999**, *34*, 2745–2749.
- (30) Arthur, T. S.; Bates, D. J.; Cirigliano, N.; Johnson, D. C.; Malati, P.; Mosby, J. M.; Perre, E.; Rawls, M. T.; Prieto, A. L.; Dunn, B. *MRS Bulletin* **2011**, *36*, 523–531.
- (31) Islam, M. S.; Dominko, R.; Masquelier, C.; Sirisopanaporn, C.; Armstrong, A. R.; Bruce, P. G. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 9811–9818.
- (32) Goodenough, J. B.; Kim, Y. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 587–603.
- (33) Armstrong, A. R.; Kuganathan, N.; Islam, M. S.; Bruce, P. G. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 13031–13035.
- (34) Arroyo y Dompablo, M. d.; Gallardo-Amores, J.; García-Martínez, J.; Morán, E.; Tarascon, J.-M.; Armand, M. *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 1758–1762.
- (35) Arroyo-de Dompablo, M.; Armand, M.; Tarascon, J.; Amador, U. *Electrochemistry Communications* **2006**, *8*, 1292–1298.



- 
- (36) Bewlay, S. *University of Wollongong Thesis Collection* **2006**.
- (37) Huang, H.; Yin, S.-C; Kerr, T.; Taylor, N.; Nazar, L. *Advanced Materials* **2002**, *14*, 1525–1528.
- (38) Ellis, B. L.; Lee, K. T.; Nazar, L. F. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 691–714.
- (39) Ruzmetov, D.; Oleshko, V. P; Haney, P. M.; Lezec, H. J.; Karki, K.; Baloch, K. H.; Agrawal, A. K.; Davydov, A. V.; Krylyuk, S.; Liu, Y.; Huang, J.; Tanase, M.; Cumings, J.; Talin, A. A. *Nano Letters* **2012**, *12*, 505–511.
- (40) Park, S.-J.; Seo, M.-K.; Kim, S. In *High Energy Density Lithium Batteries*, Aifantis, K. E., Hackney, S. A., Kumar, R. V, Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2010, pp 165–208.
- (41) Kitagawa, T.; Azuma, K.; Koh, M.; Yamauchi, A.; Kagawa, M.; Sakata, H.; Miyawaki, H.; Nakazono, A.; Arima, H.; Yamagata, M.; Ishikawa, M. *Electrochemistry (Tokyo, Japan)* **2010**, *78*, 345–348.
- (42) Li, Q.; Imanishi, N.; Hirano, A.; Takeda, Y.; Yamamoto, O. *Journal of Power Sources* **2002**, *110*, 38–45.
- (43) Manuel Stephan, A. *European Polymer Journal* **2006**, *42*, 21–42.
- (44) Myung, S.-T.; Hitoshi, Y.; Sun, Y.-K. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 9891–9911.
- (45) Shao, N.; Sun, X.-G.; Dai, S.; Jiang, D.-e. *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115*, 12120–12125.
- (46) Xu, K. *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4303–4418.
- (47) Padhi, A. K. *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, *144*, 1188–1194.
- (48) *Lithium Ion Rechargeable Batteries*; Ozawa, K., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2010.
- (49) Kumar, R. V; Sarakonsri, T. In *High Energy Density Lithium Batteries*, Aifantis, K. E., Hackney, S. A., Kumar, R. V, Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2010, pp 1–25.
- (50) Marom, R.; Amalraj, S. F.; Leifer, N.; Jacob, D.; Aurbach, D. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 9938–9954.
- (51) Long, J. W.; Dunn, B.; Rolison, D. R.; White, H. S. *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4463–4492.
- (52) *High Energy Density Lithium Batteries: Materials, engineering, applications*; Aifantis, K. E., Hackney, S. A., Kumar, R. V, Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2010.
- (53) Choi, N.-S.; Chen, Z.; Freunberger, S. A.; Ji, X.; Sun, Y.-K.; Amine, K.; Yushin, G.; Nazar, L. F; Cho, J.; Bruce, P. G. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 9994–10024.
- (54) Abouimrane, A.; Belharouak, I.; Amine, K. *Electrochemistry Communications* **2009**, *11*, 1073–1076.

- 
- (55) Abu-Lebdeh, Y.; Davidson, I. *Journal of The Electrochemical Society* **2009**, *156*, A60–A65.
- (56) Arora, P.; Zhang, Z. *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4419–4462.
- (57) Ramakrishna, S., *An introduction to electrospinning and nanofibers*; World Scientific: Singapore, 2005.
- (58) *Self-Assembled Nanomaterials I*; Shimizu, T., Ed.; Springer: Berlin and Heidelberg, 2008.
- (59) Lu, X.; Wang, C.; Wei, Y. *Small* **2009**, *5*, 2349–2370.
- (60) Hou, Z.; Li, G.; Lian, H.; Lin, J. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 5254–5276.
- (61) Beninati, S.; Damen, L.; Mastragostino, M. *Journal of Power Sources* **2009**, *194*, 1094–1098.
- (62) Khanderi, J.; Schneider, J. J. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2009**, *635*, 2135–2142.
- (63) Kim, C.; Yang, K. S.; Kojima, M.; Yoshida, K.; Kim, Y. J.; Kim, Y. A.; Endo, M. *Advanced Functional Materials* **2006**, *16*, 2393–2397.
- (64) Chen, Y.; Lu, Z.; Zhou, L.; Mai, Y.-W.; Huang, H. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 7898–7902.
- (65) Choi, S.-S.; Lee, S. G.; Im, S. S.; Kim, S. H.; Joo, Y. L. *Journal of Materials Science Letters* **2003**, *22*, 891–893.
- (66) Li, D.; Xia, Y. *Nano Letters* **2003**, *3*, 555–560.
- (67) Greiner, A.; Wendorff, J. H. In *Self-Assembled Nanomaterials I*, Shimizu, T., Ed.; Springer: Berlin and Heidelberg, 2008, pp 107–171.
- (68) Dharmaraj, N.; Park, H.; Lee, B.; Viswanathamurthi, P.; Kim, H.; Lee, D. *Inorganic Chemistry Communications* **2004**, *7*, 431–433.
- (69) Toprakci, O.; Toprakci, H. A.; Ji, L.; Xu, G.; Lin, Z.; Zhang, X. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2012**, *4*, 1273–1280.
- (70) Sarakonsri, T.; Kumar, R. V. In *High Energy Density Lithium Batteries*, Aifantis, K. E., Hackney, S. A., Kumar, R. V., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2010, pp 27–52.
- (71) Mortimer, C. E.; Müller, U., *Chemie: Das Basiswissen der Chemie ; 123 Tabellen*, 7th ed.; Thieme: Stuttgart [u.a.], 2001.
- (72) Mortimer, C. E.; Müller, U., *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*; 10th ed.; Thieme: Stuttgart, 2010.
- (73) Kumar, R. V.; Sarakonsri, T. In *High Energy Density Lithium Batteries*, Aifantis, K. E., Hackney, S. A., Kumar, R. V., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2010, pp 53–80.
- (74) Tafel, J. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1905**, *50*, 641–712.

- 
- (75) Tafel, J.; Naumann, K. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1905**, *50*, 713–724.
- (76) Berndt, D.; Spahrber, D. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, 2000.
- (77) Wen, J. C.; Boukamp, B. A.; Huggins, R. A.; Weppner, W. *Journal of The Electrochemical Society* **1979**, *126*, 2258–2266.
- (78) Weppner, W.; Huggins, R. A. *Journal of The Electrochemical Society* **1977**, *124*, 1569–1578.
- (79) Biologic Science Instruments EC-Lab V 10.21., 2012.
- (80) Linden, D., *Handbook of batteries and fuel cells*; McGraw-Hill: New York, 1984.
- (81) Luo, S.; Wang, K.; Wang, J.; Jiang, K.; Li, Q.; Fan, S. *Advanced Materials* **2012**, *24*, 2294–2298.
- (82) Deng, C.; Zhang, S.; Fu, B.; Yang, S.; Ma, L. *Materials Chemistry and Physics* **2010**, *120*, 14–17.
- (83) Wang, C.; Liu, H.; Yang, W. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 5281.
- (84) Hasegawa, G.; Sannohe, M.; Kanamori, K.; Nakanishi, K.; Abe, T. *Meeting Abstracts*, 222, 333.
- (85) Bai, J.; Gong, Z.; Lv, D.; Li, Y.; Zou, H.; Yang, Y. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 12128–12132.
- (86) MOURI, T.; ENAMI, M. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences* **2008**, *103*, 100–104.
- (87) Shebanova, O. N.; Lazor, P. *Journal of Raman Spectroscopy* **2003**, *34*, 845–852.
- (88) Vallerot, J.-M.; Bourrat, X.; Mouchon, A.; Chollon, G. *Carbon* **2006**, *44*, 1833–1844.
- (89) Castiglioni, C.; Mapelli, C.; Negri, F.; Zerbi, G. *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *114*, 963–974.
- (90) Baddour-Hadjean, R.; Pereira-Ramos, J.-P. In *Lithium Ion Rechargeable Batteries*, Ozawa, K., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2010, pp 103–162.
- (91) Peng, G.; Zhang, L.-L.; Yang, X.-L.; Duan, S.; Liang, G.; Huang, Y.-H. *Journal of Alloys and Compounds* **2013**, *570*, 1–6.
- (92) Wu, X.; Wang, X.; Zhang, Y. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, *5*, 2510–2516.
- (93) Xu, K.; Cresce, A. v. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 9849–9864.
- (94) Wang, C. M.; Xu, W.; Liu, J.; Choi, D. W.; Arey, B.; Saraf, L. V.; Zhang, J. G.; Yang, Z. G.; Thevuthasan, S.; Baer, D. R.; Salmon, N. *Journal of Materials Research* **2010**, *25*, 1541–1547.

- 
- (95) Dominko, R.; Bele, M.; Gaberšček, M.; Meden, A.; Remškar, M.; Jamnik, J. *Electrochemistry Communications* **2006**, *8*, 217–222.
- (96) Li, Y.; Fang, Y.; Liu, H.; Wu, X.; Lu, Y. *Nanoscale* **2012**, *4*, 2867–2869.
- (97) Huang, X.; Chen, H.; Wang, H.; Zhou, S.; Chen, Y.; Liu, B.; Yang, J.; Zhou, G.; Jiang, Q.; Qu, M.; Pan, Z.; Yu, Z. *Solid State Ionics* **2012**, *220*, 18–22.
- (98) Dimesso, L.; Förster, C.; Jaegermann, W.; Khanderi, J. P.; Tempel, H.; Popp, A.; Engstler, J.; Schneider, J. J.; Sarapulova, A.; Mikhailova, D.; Schmitt, L. A.; Oswald, S.; Ehrenberg, H. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 5068–5080.
- (99) Schneider, J. J.; Khanderi, J.; Popp, A.; Engstler, J.; Tempel, H.; Sarapulova, A.; Bramnik, N. N.; Mikhailova, D.; Ehrenberg, H.; Schmitt, L. A.; Dimesso, L.; Förster, C.; Jaegermann, W.; Sarapulova, A. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, 4349–4359.
- (100) Sivakkumar, S. R.; Howlett, P. C.; Winther-Jensen, B.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. R. *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 6844–6849.
- (101) Paraguassu, W.; Freire, P. T. C.; Lemos, V.; Lala, S. M.; Montoro, L. A.; Rosolen, J. M. *Journal of Raman Spectroscopy* **2005**, *36*, 213–220.
- (102) Amer, M. S., *Raman spectroscopy for soft matter applications*; Wiley-VCH: Hoboken and N.J, 2009.
- (103) Joshi, R.; Engstler, J.; Houben, L.; BarâSadan, M.; Weidenkaff, A.; Mandaliev, P.; Issanin, A.; Schneider, J. J. *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1069–1073.
- (104) Joshi, R. Synthesis, alignment, growth mechanism and functional properties of carbon nanotubes and their hybrid materials with inorganic and biomaterials., Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2010.
- (105) Chen, H.; Hautier, G.; Jain, A.; Moore, C.; Kang, B.; Doe, R.; Wu, L.; Zhu, Y.; Tang, Y.; Ceder, G. *Chemistry of Materials* **2012**, *24*, 2009–2016.
- (106) Joshi, R.; Schneider, J. J.; Yilmazoglu, O.; Pavlidis, D. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 1717.
- (107) Dominko, R. *Journal of Power Sources* **2008**, *184*, 462–468.

---

## **Teil III.**

# **Verzeichnisse und Anhang**

---

---

## Liste der zur Analyse verwendeten Geräte

---

- **Ramanmessungen**

Es wurde ein hochauflösendes Mikroramangerät von Horiba Jobin Yvon™ Modell HR800 LabRAM HR mit den Anregungswellenlängen 488 nm, 514 nm und 633 nm zur Analyse der Materialien verwendet. Da einige Proben starke nicht durch eine dieser Wellenlängen kompensierbare Fluoreszenz auswiesen wurde ein Ramanspektrometer mit einer Anregungswellenlänge von 1060 nm verwendet.

Dazu wurde ein Bruker™ IFS 55 Equinox FIR, IR-Spektrometer mit einer FRA 106 Ramanereinheit verwendet. Die Spektren wurden im Bereich von  $100\text{ cm}^{-1}$  bis  $3000\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen.

- **REM-Messungen**

Zur REM-Untersuchung der Materialien wurde ein Philips XL 30 FEG Mikroskop verwendet. Die Beschleunigungsspannung wurde zwischen 10 kV und 20 kV variiert. Auch die energiedispersive Röntgenspektroanalyse (EDX) wurde an diesem Gerät durchgeführt. Hierzu war ein EDX System von EDAX™ in das Mikroskop integriert.

- **TEM-Messungen**

Die TEM-Untersuchungen wurden zum einen durch Herrn T. Heinlein an einem Philips CM200 Mikroskop mit einer LaB<sub>6</sub>-Kathode bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV Mikroskop am Institut für Materialwissenschaft an der TU-Darmstadt durchgeführt. Zum anderen wurde ein FEI Tecnai F20 ST mit einer FEG-Kathode und installiertem EDX System durch Herrn Dr. J. Engstler am FZ Jülich zur Untersuchung der Materialien verwendet.

- **IR-Spektrometer**

Die Bestimmung der Bandlücken bei kleinen Energien (NIR) wurde an einem Nicolet 6700 Thermo Fisher™ IR-Spektrometer mit CsI-Strahlteiler und Integrating Sphere im Bereich von  $4000\text{ cm}^{-1}$  –  $10000\text{ cm}^{-1}$  durchgeführt.

- **UV-VIS-Spektrometer**

Die UV-VIS Messungen der photoinduzierten katalytischen Abbaus von Methylenblau wurden an einem Perkin Elmer™ Lambda 900 Spektrometer durch Messungen im Bereich von 300 nm – 800 nm durchgeführt.

Zur Bestimmung der Bandlücken wurde ein Evolution 600 Spektrometer von Thermo Fisher™ mit einer Praying Mantis Einheit von Harrick™ verwendet. Die Spektren wurden im Bereich von 200 nm bis 800 nm in Reflexion und mit BaSO<sub>4</sub> verdünnt aufgenommen.



---

- **Elektrochemische Charakterisierung**

Für die galvanostatischen Analysen der Lithium-Ionen-Batterien wurde ein VMP2-Potentiostat BiologicInstruments™ verwendet. Zur Auswertung und Steuerung wurde die Software EC-Lab V.10.23 verwendet.

Für die Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeiten der Materialien und die Impedanzanalysen der Batteriematerialien wurde ein Solartron 1287 Impedanzanalyser verwendet.

- **XRD-Analyse**

Für die Aufnahme der Röntgendiffraktogramme wurde ein Siemens™ D5000 mit  $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung verwendet. Desweiteren wurden Vergleichsmessungen mit einem IPDS II Spektrometer StoeCie.™ mit  $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung durchgeführt. Dies war notwendig um die Röntgenfluoreszenz der Eisen- bzw. Kobalthaltigen Lithiumphosphate bzw.-silikate zu vermindern.

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

**CNTs** Engl. carbon nanotubes, dt. Kohlenstoffnanoröhren

**CNT** Engl. carbon nanotube, dt. Kohlenstoffnanoröhre

**MWCNT** Engl. multi walled carbon nanotube, dt. mehrwändige Kohlenstoffnanoröhren

**SWCNT** Engl. single walled carbon nanotube, dt. einwändige Kohlenstoffnanoröhren

**PTFE** Polytetrafluorethylen

**PVDF** Polyvinylidendifluorid

**PS** Polystyrol

**PAN** Polyacrylonitril

**MOF** Engl. metal organic framework, dt. metallorganisches Netzwerk

**CVD** Engl. chemical vapor deposition, dt. Chemische Gasphasenabscheidung

**PAOX** Engl. porous aluminium oxide, dt. poröses Aluminiumoxid

**TiONTs** Titandioxidnanoröhren

**TIP** Titan-IV-tetraisopropoxid

**VOIP** Vanadium-V-oxo-triisopropoxid

**VONTs** Vanadiumoxidnanoröhren

**HfONTs** Hafniumdioxidnanoröhren

**ZrONTs** Zirkoniumdioxidnanoröhren

**DSSC** Engl. dye-sensitized solar cells, dt. Farbstoffsolarzellen

**METU** Middle East Technical University, Technische Universität in Ankara, Türkei

**EFCATS** Engl. European Federation of Catalysis Societies, dt. Gemeinschaft Europäischer Katalytiker

**dia.** Engl. diameter, dt. Durchmesser

**YSZ** Yttrium stabilisiertes Zirkoniumdioxid

**TEM** Transmissionselektronenmikroskopie

---

**SEM** Engl. scanning electron microscopy dt. REM

**REM** Rasterelektronenmikroskopie

**XPS** Engl. X-Ray photoelectron spectroscopy, dt. Röntgenfluoreszenzspektroskopie

**XRD** Engl. X-Ray diffraction, dt. Röntgenbeugung

**UV-VIS** Engl. ultraviolet-visible, dt. Ultraviolett-sichtbar

**IR** Infrarot

**EELS** Engl. electron energy loss spectroscopy, dt. Elektronenenergieverlustspektroskopie:  
TEM-Methode

**SAED** Engl. selected area electron diffraction, dt. Elektronenbeugung an einem ausgewählten  
Bereich: TEM-Methode

**MONT** Metalloxidnanoröhre(n)

$E^0$  Gleichgewichtszellspannung einer elektrochemischen Zelle nach Nernst

$E_F$  Energie des Fermi-Niveaus

$E_{CB}$  Energie der Elektronen im Leitungsband [V] gg. Normalwasserstoffelektrode

$E_{VB}$  Energie der Elektronen des Valenzbandes [V] gg. Normalwasserstoffelektrode

**FWHM** Engl. full width at half maximum, dt. Halbwertsbreite

**ALD** Engl. atomic layer deposition, dt. Atomlagenabscheidung

**MOCVD** Metallorganische CVD, CVD bei der metallorganische Vorläufereingesetzt werden

**MBE** Molekülstrahlepitaxie, Abgrenzung zur CBE bei der bei der zur Abscheidung eine  
chemische Reaktion verwendet wird

**HFCVD** Plasmagestützte CVD, HF steht für high frequency zur Plasmaerzeugung notwendig

**EDX** Energiedispersive Röntgenanalyse, Methode zur Ermittlung der Elementverteilung einer  
Probe in der Elektronenmikroskopie

$A_w$  Atomgewicht

**PAHs** Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

**EC** Ethylenkarbonat

**DMC** Dimethylkarbonat

---

**emf** Engl. electro motoric force, dt. elektromotorische Kraft

**NHE** Engl. normal hydrogen electrode, dt. Normalwasserstoffelektrode der Elektrochemischen Reihe

**Q** Gleichgewichtskonstante der Zellreaktion nach  $\frac{a_{prod}}{a_{Ed}}$

**C<sub>x</sub>** Entladekapazität einer elektrochemischen Zelle

**m** Anteil der zum Laden bzw. Entladen verwendeten theoretischen Kapazität

**C<sub>r</sub>** theoretische Kapazität einer elektrochemischen Zelle

---

## Abbildungsverzeichnis

- Abb. I.1.1: Schematische Darstellung eines 1D-Nanodrahts. Im vorderen Teil der Abbildung ist die elektrische Sperrschicht dargestellt, aus der sich der Leitungs kanal und die eindimensionale elektrische Leitung an dem Draht ergibt, dargestellt. Dies hat Einfluss auf die Photokatalyse, die im hinteren Teil der Abbildung dargestellt ist. Auch die selektive Adsorption an dem Draht, durch die sich selektive Sensoren herstellen lassen, ist in der Abbildung dargestellt (nach [6]). . . . . 3
- Abb. I.1.2: Schematische Darstellung der möglichen Verfahren zur Synthese von Nanomaterialien (nach [5]). Auf der linken Seite ist das Prinzip der Top-Down-Herstellung von Nanomaterialien dargestellt. Hier werden ausgehend von einer unstrukturierten Schicht (Bulk) durch Strukturierungsverfahren, wie z. B. Lithographie, Nanostrukturen erzeugt. Die auf der rechten Seite der Grafik dargestellte Methode, das sogenannte Bottom-Up-Verfahren, nutzt im Gegensatz hierzu Methoden wie Selbstorganisation oder strukturdirigierende Matrizen (wie z. B. Template) zur Erzeugung von Nanostrukturen. . . . . 4
- Abb. I.1.3: Schematische Darstellung zur Einordnung der verschiedenen Herstellungsmethoden von Nanomaterialien. Dabei bezieht sich die Bottom-Up und die Top-Down Methode auf die Sythesestrategie zur Herstellung von geordneten Nanomaterialien. Die rot dargestellten Methoden finden in der vorliegenden Arbeit Verwendung (nach [4]). . . . . 6

Abb. I.2.1:	Schematische Darstellung der Abgrenzung der Endo- und Exotemplatmethoden nach Schüth [48]. Im oberen Bild ist die Endotemplatmethode dargestellt. Bei dieser Methode wird das formgebende Material (Endotemplat) von der das Produkt bildenden Substanz umschlossen und bildet somit eine Matrix für den Aufbau des Produkts. Die untere Abbildung zeigt schematisch den Verlauf des Exotemplatverfahrens. Hierbei werden poröse Materialien als Template verwendet und darin die Produktmaterialien abgeschieden. Wobei das aussenliegende Templat nach der Abscheidung entfernt wird um das Negativabbild des Templats freizulegen. . . . .	9
Abb. I.2.2:	Schematische Darstellung des MCM-41 nach [48]. Dabei wird aus einer einzelnen Micelle (links) ein Stab (Mitte) gebildet, der sich dann hexagonal (rechts) anordnet. Diese Struktur wird mit Hilfe von Tensiden aus Triethoxysilan gebildet. Nach der Kalzinierung verbleibt das gewünschte MCM-41. . . . .	10
Abb. I.2.3:	Schematische Darstellungen der schrittweisen Infiltration von Exotemplaten zur Herstellung von <b>a)</b> Nanoröhren und <b>b)</b> Nanodrähten (nach [4]).	11
Abb. I.2.4:	Schemazeichnungen des Reaktors für die CVD-Abscheidung von CNTs und MONTs. Das Aluminiumoxidtemplat wird in den Graphitreaktor gelegt und dieser danach in den Induktionsofen eingebaut. Die orangefarbenen Pfeile geben die Gasflussrichtung an. . . . .	13
Abb. I.2.5:	Schema des Aufbaus der CVD-Verdampfungsanlage zur Herstellung von CNTs und Metalloxidnanoröhren. Bei der CNT-Herstellung bleibt der Verdampfer, der die metallorganischen Vorläufer verdampft, ausgeschaltet. Analog wird bei der Herstellung von Metalloxidnanoröhren statt Propen Argon zugespeist. . . . .	13
Abb. I.2.6:	<b>a)</b> Schematische Darstellung der Anordnung der parallelen graphitischen Bereiche in Graphit (HOPG, Schichtfolge ABAB...). Im Gegensatz dazu ist in <b>b)</b> die Anordnung der graphitischen Bereiche in turbostratischem Graphit schematisch dargestellt. Der Unterschied liegt in der unterschiedlichen Größe und Anordnung der graphitischen Domänen in turbostratischem Graphit, wodurch die Fernordnung der Bereiche zueinander gestört wird. Die einzelnen graphitischen Domänen sind schematisch als schwarze Striche unterschiedlicher Länge dargestellt (nach [81]).	14



Abb. I.2.7:	Schematische Darstellung der Herstellung von CNTs mit Hilfe des Exotemplatverfahrens. Als Template werden PAOX-Membranen verwendet. Die Beschichtung der Membranen und Synthese der CNTs erfolgt im dargestellten Reaktor mit Propen als Kohlenstoffquelle und Formiergas (5% H <sub>2</sub> -Anteil, 95% N <sub>2</sub> ) bei 1 – 100 mbar und 750°C. Das erhaltene Komposit wird dann mit Hilfe von verdünnter Flusssäure vom Aluminiumoxid befreit und getrocknet. . . . .	15
Abb. I.2.8:	Schematische Darstellung der Herstellung von Core-Shell-Metalloxidnanoröhren mit Hilfe des CVD-Verfahrens. Falls die zweite Beschichtung nicht durchgeführt wird, können auf diese Art auch aus einem einphasigen Metalloxid bestehende Metalloxidnanoröhren (TiO <sub>2</sub> , VO <sub>x</sub> , ZrO <sub>2</sub> , HfO <sub>2</sub> ) hergestellt werden. . . . .	17
Abb. I.2.9:	Schematische Darstellung der Membran (Polycarbonat, Cyclopore) zur Infiltration <b>a)</b> . <b>b)</b> zeigt schematisch die Infiltrationsapparatur aus PTFE mit Aluminiumverschraubung und Normschliffeingängen bzw. Normschliffausgängen (die Membran aus <b>(a)</b> ist darin blau dargestellt). . . . .	19
Abb. I.2.10:	Schematische Darstellung der Herstellung von Kern-Schale-Nanoröhren aus Titanoxid und Vanadiumoxid mittels Lösungsinfiltration. Metalloxidnanoröhren oder -stäbe lassen sich durch die Entfernung der Membran nach der ersten Infiltration nach diesem Schema ebenfalls erzeugen. . .	20
Abb. I.2.11:	Schematische Darstellung der Absorption von Lichtquanten (hν) in Halbleitern (nach [124]). In <b>a)</b> ist der Ablauf photoinduzierten Katalyse dargestellt, bei dieser nehmen mehr als nur eine Substanz am katalytischen Prozess teil. Die erzeugten Elektronen und Löcher werden in einem gekoppelten Zyklus an die Referenzsubstanz weitergegeben. In <b>b)</b> hingegen werden die Oberflächenelektronen durch den katalytischen Prozess direkt verbraucht und wechselwirken mit der entsprechenden Substanz.	22
Abb. I.2.12:	Reaktionsschema der Redoxreaktion des blau gefärbten Methylenblau Komplexes <b>a)</b> zur Leukoform <b>b)</b> des Methylenblaus. . . . .	23
Abb. I.2.13:	Reaktionsschema zum Ablauf des Methylenblauabbaus durch eine durch Licht induzierte katalytische Oberflächenreaktion. . . . .	24

Abb. I.2.14:	Auftragung der Strahlungsintensität [ $\text{W m}^{-2}$ ] der Sonne. Dabei fällt die Analogie der extraterrestrischen Strahlung mit der eines idealen schwarzen Strahlers auf. Der Bereich links des grau hinterlegten Balkens ist der von $\text{TiO}_2$ nativ nutzbare Strahlungsanteil.(nach [139]) . . . . .	24
Abb. I.3.1:	REM-Aufnahme einer mit Kohlenstoff beschichteten Anodisc <sup>®</sup> Membran zur Verwendung für die Nanofiltration. Wie in der Abbildung zu erkennen ist die Kohlenstoffschicht auf der Membran nur sehr dünn und lässt die Poren zugänglich. . . . .	26
Abb. I.3.2:	REM-Aufnahmen eines Whatman <sup>™</sup> Anodisc <sup>®</sup> Templats. <b>a)</b> Poren einer kommerziellen Anodisc <sup>®</sup> Membran der Firma Whatman <sup>™</sup> mit nominellen 200 nm Poren. <b>b)</b> Schematische Darstellung eines Aluminiumoxidtemplats. . . . .	27
Abb. I.3.3:	<b>a)</b> REM-Aufnahme der Vorderseite mit den offen zugänglichen Poren des Aluminiumoxidtemplats. <b>b)</b> REM-Aufnahme der Rückseite des Aluminiumoxidtemplats mit der porösen Barrierschicht . . . . .	27
Abb. I.3.4:	REM-Aufnahmen von CNTs nach dem Entfernen der Membran mit Flusssäure. Abbildung <b>a)</b> zeigt die resultierenden CNTs aus einer Whatman <sup>™</sup> Anodisc <sup>®</sup> -Membran. In <b>b)</b> sind CNTs, die in einer durch Anodisieren von Aluminiumblech in Oxalsäure bei 60 V hergestellten PAOX-Membran, synthetisiert wurden, dargestellt. . . . .	28
Abb. I.3.5:	In <b>a)</b> sind TEM-Aufnahmen von CNTs aus einer der Anodisc <sup>®</sup> Membran zu sehen. Das Insert zeigt die Netzebenen des Kohlenstoffs entlang der CNT-Wand. In <b>b)</b> ist das Ramanspektrum der CNTs aus <b>a)</b> dargestellt. <b>c)</b> zeigt eine TEM Aufnahme von CNTs, die in 60 V PAOX-Membranen hergestellt wurden und <b>d)</b> gibt das zu den CNTs aus <b>c)</b> gehörende Ramanspektrum wieder. . . . .	30
Abb. I.3.6:	Abbildung <b>a)</b> zeigt REM-Aufnahmen von CNTs, die aus einer 60 V PAOX-Membran mit einer einseitigen Deckschicht hergestellt wurden. Das Insert in <b>a)</b> ist eine vergrößerte Ansicht der Deckschicht. In <b>b)</b> sind CNTs aus einem kommerziellen Whatman Anodisc <sup>®</sup> Templat nach dem Entfernen des Templats dargestellt. . . . .	30

- Abb. I.3.7: NIR-Reflexionsspektrum der mit Titandioxidpartikeln beschichteten CNTs (oben, schwarz). Die Messung wurde in Bariumsulfatverreibung durchgeführt. Darunter ist die in Gleichung 3.1 beschriebene Auftragung der Energie gegen den dekadischen Logarithmus der Produkts der Remission und der Energie dargestellt (rot). . . . . 33
- Abb. I.3.8: NIR-Reflexionsspektrum der mit Titandioxidpartikeln beschichteten CNTs und reiner CNTs (oben, schwarz). Die Messung wurde in Bariumsulfatverreibung durchgeführt. Darunter ist die in Gleichung 3.1 beschriebene Auftragung der Energie gegen den dekadischen Logarithmus des Produkts der Remission und der Energie für beide Messungen dargestellt. Unten (pink) ist die Differenz der logarithmischen Auftragungen (Mitte) dargestellt. Anhand der Messungen ist der Einfluss des Titandioxids auf die CNTs sichtbar. Es kann eine Bandlücke bei ca. 1,05 eV bestimmt werden. Diese kann dem Komposit aus CNTs und  $\text{TiO}_2$  zugeordnet werden. 34
- Abb. I.3.9: **a)** Darstellung einer REM-Aufnahme von mit  $\text{TiO}_2$  durch CVD-Synthese beschichteten geordneten CNTs. Das Insert zeigt eine vergrößerte REM-Aufnahme, in der die  $\text{TiO}_2$  Partikel auf den CNTs erkennbar sind. In der TEM-Untersuchung **b)** der beschichteten CNTs aus **a)** wird die homogene Partikelgröße der Beschichtung deutlich sichtbar. Das Insert in **b)** belegt die kristalline Natur der Partikel, da hierin die Netzebenen der Kristallite zu erkennen sind. . . . . 34
- Abb. I.3.10: Ramanspektrum der mit  $\text{TiO}_2$ -Partikeln belegten CNTs. Die zur Anataphase gehörigen Banden im Ramanspektrum sind markiert. Das Spektrum ist zur besseren Übersicht geteilt, da auf Grund der optischen Messgeometrie ein Skalensprung bei etwa  $2000\text{ cm}^{-1}$  erfolgt und dadurch die schwächer streuenden Banden nicht mehr sichtbar wären. . . . . 35
- Abb. I.3.11: XPS-Spektrum der mit  $\text{TiO}_2$  beschichteten CNTs. Die intensive Bande des Kohlenstoffs wird im Übersichtsspektrum (schwarz, links oben) besonders deutlich. Da nur wenig Ti (grün, rechts unten) auf den CNTs abgeschieden wurde, ist die Bande des  $\text{Ti}2p$ -Niveaus von geringer Intensität. Die  $\text{O}1s$ -Bande (blau) zeigt eine Schulter bei 532,4 eV die auf oberflächengebundenen Sauerstoff hinweist. Auch das  $\text{C}1s$ -Signal (rot) kann nur durch die Simulation zweier Banden beschrieben werden. Dies weist auf das Vorhandensein von C-O-Bindungen an der Oberfläche der Proben hin [176]. . . . . 36

- Abb. I.3.12: Schematische Darstellung der Bandlücke einer festen Lösung von  $Ti_{1-x}V_xO_2$  in Abhängigkeit der Vanadiumkonzentration  $x$  (nach [181]). Der Aufbau der Schichten auf einander ist oberhalb des Bandlückenschemas farbig dargestellt. Der Übergangsbereich, der Bandlücke von  $TiO_2$  zu  $V_2O_5$ , ist durch den darunter dargestellten Übergang der Bandlücken gekennzeichnet. In diesem Bereich bildet sich eine feste Lösung von Vanadium in  $TiO_2$  durch Diffusion aus. . . . . 37
- Abb. I.3.13: REM-Aufnahmen von mit Titan- und Vanadiumoxid beschichteten CNTs. In Bild **a**) sind die CNTs und die auf ihnen liegende Schicht erkennbar. Diese Schicht erweist sich bei weiterer Vergrößerung, in Bild **b**), als nahezu homogene Schicht auf den CNTs. . . . . 38
- Abb. I.3.14: TEM-Messung der mit Titan- und Vanadiumoxid beschichteten CNTs. Der Verlauf der Netzebenen zeigt deutlich die Größe der Kristallite. Zusätzlich wird im Insert die Homogenität der Beschichtung deutlich. . . . . 38
- Abb. I.3.15: XPS-Messung der Komposite aus mit Titan-, Vanadiumoxid- beschichteten CNT-Kompositmaterialien. Dargestellt sind das Übersichtsspektrum (schwarz, links oben) und die detaillierten Messbereiche der Bindungsenergien  $280 - 294 eV$  ( $C1s$  rot),  $510 - 540 eV$  ( $O1s$  und  $V2p$  blau) und  $456 - 470 eV$  ( $Ti2p$ , grün). Die Intensität der Messung ist durch die raue Oberfläche gering. Zur Auswertung des  $Ti2p$ -Signals muss eine Glättung der Messung durchgeführt werden. Bei den nicht markierten Banden handelt es sich um die Dublett-Aufspaltung der 2p-Banden des Titans und Vanadiums. Beide Metalle liegen in unterschiedlichen Oxidationsstufen in der Probe vor [175]. Auch für das Sauerstoffsignal (blau;  $532,63 eV$  und  $530,19 eV$ ) und das Signal des Kohlenstoffs (rot) sind unterschiedliche chemische Umgebungen vorhanden [175]. . . . . 39
- Abb. I.3.16: UV-VIS-Reflexionsspektrum von mit Titan- und Vanadiumoxid beschichteten CNTs (oben). Die Messung wurde in Bariumsulfatverreibung der Probe durchgeführt. Die weiteren Graphen sind der dekadische Logarithmus des Produkts der Remission (aus den Reflexionswerten berechnet) mit der Energie (Mitte) und die Ableitung der Funktion (Mitte) zur Ermittlung der Absorptionskanten (unten). Die verschiedenen Absorptionen der Vanadiumoxide zeigen sich an den Absorptionsbanden bei  $1,7 eV$ ,  $2 eV$  und  $2,5 eV$ , die durch senkrechte rote Linien markiert sind. 40

Abb. I.3.17: Ramanuntersuchung bei einer Anregungswellenlänge von 514 nm der Titan-Vanadiumoxid-CNT-Komposite. Es lassen sich aus den geglätteten Messdaten (rot) bei vergrößerter Y-Achse (links unten) die für die Metalloxide intensivsten Banden erkennen. Die Positionen für Banden der Oxide des Titans und Vanadiums sind mit Pfeilen markiert. Die mit \* und o markierten Positionen symbolisieren die Lage der Banden der Oxide des Titans (o) und Vanadiums (\*). An den mit Pfeilen markierten Positionen ist eine Unterscheidung der Banden der Vanadiumoxide von denen der Titanoxide nicht möglich. . . . . 41

Abb. I.3.18: **a)** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von mit Hilfe der templatebasierten CVD-Methode hergestellten Titandioxidnanoröhren. **b)** EDX-Spektrum der REM-Aufnahme der TiONTs aus **a)**. **c)** TEM-Aufnahme eines Bündels von TiONTs. Das Insert **1)** ist die Elektronenbeugungsaufnahme von **2)**. In **2)** ist eine HRTEM-Aufnahme einer der Wände der TiONTs zusehen. Deutlich wird darin die polykristalline Natur der nanokristallinen Partikel. In Abbildung **d)** ist das Ramanspektrum (Wellenlänge des zur Anregung verwendeten Lasers 514 nm) der TiONTs dargestellt. Darin sind die für TiO<sub>2</sub> in der Anatasphase typischen Banden mit ihren Positionen markiert [163]. . . . . 43

Abb. I.3.19: XPS-Untersuchungen der kalzinierten mittels CVD-Methode hergestellten Titanoxidnanoröhren. Das Übersichtsspektrum der Messung ist links oben in schwarz dargestellt. In grün ist (rechts unten) der Bereich 455 – 467 eV der Bindungsenergie der 2p Emission des Titans abgebildet. In blau ist darüber (oben rechts) der für die O1s Emission des Sauerstoffs relevante Bereich der Bindungsenergie 525 – 540 eV gezeigt. Im vergrößerten Bereich der Bindungsenergien des O1s ist die für Oxide typische Schulter bei höheren Energien 532 eV erkennbar. Im den vergrößerten Ausschnitten der Messung des Bindungsenergiebereichs des Kohlenstoffs (rot, unten links) 280 – 290 eV sind für C-O-R (286 eV) und C-C-Bindungen (282,3 eV) typische Bindungsenergien beobachtbar [175]. 44

- Abb. I.3.20: REM-Untersuchungen der unterschiedlichen Belegung von PAOX-Templaten durch Variation der Abscheidezeiten. Eine Steigerung der Abscheidezeit führt ausgehend von vollständig geöffneten TiONTs in **a)** zu einer geschlossenen Deckschicht in **d)**. Auch die Wände der resultierenden TiONTs sind bei längerer Prozessierung **b)** dicker als in der Standardreaktion **a)**. Der Übergang zur Deckschicht **d)** erfolgt wie in **c)** dargestellt durch eine weitere Verdickung der Wände und teilweisen Verschluss der TiONTs. Stäbe konnten aus den Templaten auf diesem Weg nicht erzeugt werden. . . . . 45
- Abb. I.3.21: REM-Untersuchungen von Vanadiumoxidnanoröhren aus einer templatgestützten CVD-Synthese. In **a)** sind die REM-Aufnahmen eines Bündels aus Vanadiumoxidnanoröhren dargestellt. Das Insert zeigt die Draufsicht auf ein solches Bündel. **b)** zeigt die Draufsicht auf eine großflächige Anordnung aus Vanadiumoxidnanoröhren. Die TEM-Untersuchungen **c)** und **d)** der Vanadiumoxidnanoröhren zeigen den Aufbau der Wände der Röhren. Diese bestehen aus polykristallinen nanoskaligen Kristalliten, wie die SAED-Messung **4)** belegt. . . . . 46
- Abb. I.3.22: UV-VIS-Reflexionsspektrum von Vanadiumoxidnanoröhren (oben). Die Messung wurde in Bariumsulfatverreibung der Probe durchgeführt. Die weiteren Graphen sind der dekadische Logarithmus des Produkts der Remission (aus den Reflexionswerten berechnet) mit der Energie (mitte) und die Ableitung der Funktion (mitte) zur Ermittlung der Absorptionskanten (unten). . . . . 47
- Abb. I.3.23: Raman-Untersuchung von Vanadiumoxidnanoröhren. Die Peakpositionen sind durch die X-Positionen der Lorentzfits an die Signale definiert worden. Die Banden lassen sich den verschiedenen Schwingungen in Vanadiumoxid  $V_2O_5$  gemäß der Literatur (vgl. Tabelle I.3.2) zuordnen [161]. Sämtliche Banden für  $V_2O_5$  der Literatur stimmen mit den beobachteten Schwingungen überein. . . . . 48



Abb. I.3.24: XPS-Messung der Vanadiumoxidnanoröhren. Die  $V2p_{3/2}$  Banden (grün) weisen eine Verbreiterung auf, die sich durch unterschiedliche Vanadiumsignale beschreiben lassen ( $515,27\text{ eV } V^{2+}$ ,  $516,09\text{ eV } V^{3+}$ ,  $516,82\text{ eV } V^{4+}$ ,  $517,5\text{ eV } V^{5+}$ ) [175]. Die Anpassung der Banden wurde mit der Software XPSPeak41 durchgeführt, wobei die Spin-Bahn-Aufspaltung mit  $6,17\text{ eV}$  und die Halbwertsbreite (FWHM) der Banden zwischen  $1,1$  und  $1,6\text{ eV}$  festgesetzt wurde. Auch in den Spektrenbereichen der Bindungsenergien des Sauerstoffs  $O1s$  (blau) und des Kohlenstoffs  $C1s$  (rot) finden sich für die Elemente verschiedene chemische Umgebungen. 50

Abb. I.3.25: In **a)** und **b)** sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der synthetisierten Hafniumoxidnanoröhren nach der Entfernung des Templates dargestellt. Die Inserts **1)**, **2)** zeigen REM-Aufnahmen der freigeätzten Hafniumoxidnanoröhren bei höherer Vergrößerung. Die TEM-Untersuchung dieser Röhren belegt die homogene kristalline Struktur der Hafniumoxidnanoröhren **1)**. In der HRTEM-Aufnahme **c)** sind Netzebenen der nanoskaligen Kristallite der HfONTs zu erkennen. . . . . 51

Abb. I.3.26: In Abbildung **a)** und **b)** sind rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der Zirkoniumoxidnanoröhren dargestellt. Dabei ist die Ausbildung der Bündelstrukturen in den Abbildungen **a)** und dem Insert **2)** deutlich erkennbar. In **c)** und **d)** sind TEM-Untersuchungen der Zirkoniumoxidnanoröhren dargestellt. Das HRTEM-Insert **4)** belegt, dass die Kristallite eine Größe von etwa  $10\text{ nm}$  besitzen. . . . . 52

Abb. I.3.27: Ramanuntersuchungen der Zirkonumdioxidnanoröhren bei einer Ramananregungswellenlänge von  $1064\text{ cm}^{-1}$ . Die Fluoreszenz der Probe wird durch die Verwendung eines IR-Lasers vermindert [194]. Die Auswertung des Spektrums wurde durch Anpassung der Peaks durch Lorentzfunktionen, deren X-Werte die Werte an der Kurve sind, vorgenommen. 53

- Abb. I.3.28: XPS-Messung der durch die CVD-Methode synthetisierten Hafniumoxidnanoröhren nach der Entfernung des Templats. Das Übersichtsspektrum der Messung ist oben links in schwarz dargestellt. Weiterhin sind die Bereiche der Bindungsenergien der relevanten Elemente O 1s 515 – 540 eV (blau, rechts oben), C 1s 275 – 295 eV (rot, links unten) und Hf 4f (grün, rechts unten) vergrößert dargestellt. Die Anpassung der gemessenen Werte wurde mit der XPSpeak41 Software durchgeführt. Hierbei wurde für das Hf 4f-Signal eine Spin-Bahn-Aufspaltung von 1,6 eV und eine Halbwertsbreite von 0,6 – 1,3 eV festgesetzt. Allerdings sind die Hf 4f Signale mit s-Orbitalmodellen angepasst. Dies ist wegen der Aufladung der Probe, die die Auflösung der Spin-Bahn Kopplung nicht ermöglicht hat, notwendig. Die Anzahl der Banden der Messung sowie die Werte der Aufspaltung wurden aus der Literatur übernommen [175]. . . . . 54
- Abb. I.3.29: XPS-Messung von durch Gasphasenabscheidung synthetisierten Zirkoniumoxidnanoröhren. Die Übersichtsmessung ist in schwarz oben links dargestellt. Die relevante Bereiche der Bindungsenergien der weiteren relevanten Elemente sind in blau der Bereich der O 1s-Bindungsenergien (rechts oben), in rot der Bereich der Bindungsenergien für C 1s und in grün der Bereich der Bindungsenergien des Zr 3d-Signals. Während der Messung haben sich durch die Aufladung der Probe die Signale der Spektren verschoben. Deutlich zu erkennen ist dies im Zirkoniumspektrum, das für  $Zr^{4+}$  nur ein Dublett zeigen sollte. Auch die Bereiche für die Bindungsenergien von C 1s und O 1s sind ungewöhnlich viele Signale erkennbar. Nach der Anpassung der Spektren mit der XPSpeak41 Software konnte die Verschiebung als konstant identifiziert werden. Somit kann die Zuordnung der Signale an Hand der Literaturwerte vorgenommen werden [175]. . . . . 55
- Abb. I.3.30: REM-Untersuchungen der kalzinierten Titanoxid-Vanadiumoxid-Hybrid-Nanoröhren zeigen eine gebündelte Struktur der Nanoröhren **a**). Die Draufsicht **b**) der Kern-Schale-Röhren zeigt die offene Struktur und macht die gleichmäßige Dicke der Wände sichtbar. . . . . 56
- Abb. I.3.31: TEM-Untersuchungen kalziniertes Titanoxid-Vanadiumoxid-Hybrid-Nanoröhren. In **a**) und **b**) ist erkennbar, dass es sich bei dem Material um homogen aufgebaute Röhren handelt. Der partikuläre Aufbau der Struktur wird in den Abbildungen **c**) und **d**) deutlich. Die kristalline Struktur der Nanopartikel ist in Abbildung **d**) gezeigt. . . . . 57

Abb. I.3.32:	Ramanspektrum der Kern-Schale-Titanoxid-Vanadiumoxid Nanoröhren. Aufgenommen bei einer Anregungswellenlänge von 633 nm. Die Banden des Vanadiumoxids und Titanoxids sind darin separat markiert. Die Bande bei 797 cm <sup>-1</sup> ist eine Kombinationsbande aus den beiden Oxiden (vgl. [197, 198]) . . . . .	58
Abb. I.3.33:	Darstellung der UV-VIS-Reflexionsmessung der Kern-Schale Titanoxid-Vanadiumoxid-Nanoröhren in Bariumsulfatverreibung (oben). Aus der UV-VIS-Reflexionsmessung berechnete Darstellung des dekadischen Logarithmus des Produktes der Remission und Energie (Mitte). In rot ist die erste Ableitung des Logarithmus des Produktes der Remission und Energie nach der Energie zur Ermittlung der Absorptionskanten dargestellt. . . . .	58
Abb. I.3.34:	Schematische Darstellung des Einflusses des Detektionswinkels auf die XPS-Messung einer Schichtprobe. Dabei ist in Teilabbildung <b>a</b> ) eine Probe, die aus geordneten Kern-Schale Röhren besteht dargestellt. Hier führt die Änderung des Detektionswinkels zur Änderung des Detektionssignals in der Form, dass lediglich das Signal des äußeren Teils der Röhren bei kleinerem Winkel detektiert werden kann. In <b>b</b> ) ist die winkelabhängige XPS-Messung eines planaren Schichtsystems dargestellt. Dabei kann zum Einen die Schichtdicke der oberen Schicht (hier rot dargestellt) bestimmt werden und zum Anderen durch graduelle Änderung des Winkels die Lage der Diffusionszwischen-schicht bestimmt werden. . . . .	59
Abb. I.3.35:	Darstellung der winkelabhängigen XPS-Messung der Ti-V-Nanoröhren. In der Abbildung sind die Bindungsenergiebereiche der einzelnen Elemente dargestellt. Dabei ist in rot stets die Messung bei einem Winkel von 45° zwischen Probenhalter und Detektor abgebildet. Dabei ist der Unterschied der Intensitäten für die verschiedenen Materialien in der geringeren Analysetiefe (45° Detektion) der Röntgenstrahlen bei den unterschiedlichen Winkeln begründet. Die Verschiebung der Werte um 0,5 eV liegt an der durch die geringere Informationstiefe leicht geänderten Neutralisation. Die Signalintensität ist bei der Messung wegen der geringeren Informationstiefe auf etwa die Hälfte verringert. . . . .	60
Abb. I.3.36:	REM-Aufnahmen bei unterschiedlichen Vergrößerungen eines durch Infiltration und Behandlung im Sauerstoffplasma erhaltenen Grünkörpers aus Titan- und Vanadiumoxid-Hybridnanoröhren. . . . .	62

- Abb. I.3.37: Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Titan-Vanadium-Komposit-Nanoröhren, die durch Entfernung der Membran im Sauerstoffplasma und nachfolgende Kalzinierung erhalten wurden. In **a)–b)** sind REM-Untersuchungen der Strukturen dargestellt. Die Abbildungen **c)–d)** zeigen TEM-Untersuchungen der Nanoröhren. . . . . 63
- Abb. I.3.38: STEM-EDX-Linienscan **a)** der mittels Infiltration hergestellten Titan-Vanadiumoxid-Hybridnanoröhren. Die Titan und Vanadiumkonzentration variiert mit der Intensität des Linienscansignals **b)**, da sich das durchstrahlte Volumen welches das Signal generiert mit der durchstrahlten Wandstärke der Röhre ändert. . . . . 63
- Abb. I.3.39: Darstellung der XPS-Spektren für mit der Infiltrationsmethode hergestellte „Kern-Schale“ Nanoröhren aus Titan- und Vanadiumoxid. Links oben ist in schwarz die Übersichtsmessung dargestellt. Rechts oben ist in rot der Bereich der Bindungsenergien des  $C\ 1s$  dargestellt. In blau ist links unten der Bereich der Bindungsenergien des  $O\ 1s$ -Niveaus und des  $V\ 2p$ -Niveaus dargestellt. Rechts unten ist in grün der Bereich für die Bindungsenergien des  $Ti\ 2p$ -Niveaus dargestellt. Die Aufspaltung der p-Niveaus des Vanadiums und Titans wurde mit den Werten aus der Literatur festgelegt. Ebenso die Halbwertsbreite sämtlicher Signale. . . . . 64
- Abb. I.3.40: Überprüfung des Gültigkeitsbereichs der Kubelka-Munk-Funktion für die Probe aus Titan- und Vanadiumoxidnanoröhren. Der lineare Bereich der Funktion ist der Gültigkeitsbereich. Für die Auftragung wurde der dekadische Logarithmus der Remissionsfunktion für die normalisierte Reflexion bei  $290\ nm$  gegen die Probenkonzentration in  $BaSO_4$  aufgetragen [171]. 65
- Abb. I.3.41: UV-VIS-Reflexionsmessung **a)** der Kern-Schale-Titan-Vanadiumoxid-Nanoröhren (oben). Darstellung des dekadischen Logarithmus des Produktes der Remission und Energie (Mitte). Ableitung des Logarithmus' des Produktes der Remission und Energie zur Ermittlung der Absorptionskanten (unten). 65
- Abb. I.3.42: UV-VIS-Spektrum einer verdünnten Methylenblau-Lösung, die in mit Argongas gesättigtem Wasser hergestellt wurde. Das Maximum der Absorption ist bei  $665\ nm$  zu erkennen. . . . . 66

Abb. I.3.43:	Darstellung der Kalibrationsgeraden einer verdünnten Methylenblau-Lösung nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz. Die Lösungen sind in mit Argongas gesättigtem Wasser unter hergestellt und direkt nach dem Abfüllen in die Küvette am Maximum des Methylenblau UV-VIS Spektrums (vgl. Abbildung I.3.42 von 665 nm gemessen worden. . . . .	67
Abb. I.3.44:	Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Methylenblaukonzentration bei Bestrahlung mit Licht einer Quecksilberdampflampe in verschiedenen Gläsern. Wie in der Abbildung deutlich zu erkennen ist wird das Methylenblau unter Schutzgas im Laborglas wesentlich langsamer abgebaut als im Quarzglasreaktor unter gleichen Bedingungen. Fiolax ist ein sehr dünnwandiges Glas welches zur Absorption von UV-Licht verwendet wird. Die Untersuchungen der katalytischen Aktivität der hergestellten Titanoxid-Vanadiumoxid-Hybridnanoröhren wurde im Schlenkrohr unter Schutzgasatmosphäre (Argon) durchgeführt. . . . .	68
Abb. I.3.45:	Darstellung der Auftragung des zeitlichen Verlaufs der Konzentration für den Abbau des Methylenblaus mit (rot) und ohne (schwarz) Katalysator. . . . .	68
Abb. I.3.46:	Vergleichende REM-Aufnahme der Titan-/Vanadiumoxid-Hybridnanoröhren vor der Verwendung als Katalysator für den Methylenblauabbau <b>a)</b> und nach der Verwendung <b>b)</b> . Die Struktur der Nanoröhren ist durch die Reaktion nicht beschädigt worden. . . . .	69
Abb. II.1.1:	Darstellung der Potentiale verschiedener Anoden- und Kathodenmaterialien in 1M LiPF <sub>6</sub> EC:DMC (1:1) als Elektrolyt (aus [32]). . . . .	90
Abb. II.1.2:	Schematische Darstellung des Elektrospleinprozesses nach [59, 60]. . . . .	92
Abb. II.2.1:	Schematisch stark vereinfachte Darstellung des Querschnitts einer Lithium-Ionen-Zelle mit den Hauptkomponenten. In grün ist darin das Kathodenmaterial (z. B. LiCoO <sub>2</sub> ) dargestellt. Der Elektrolyt ist schematisch als gelber Hintergrund angedeutet. Er besteht meist aus Ethylenkarbonat und Propylenkarbonat (1:1) mit 1M LiPF <sub>6</sub> als Lithium-Ionen-Leiter. Zwischen den Elektroden ist eine Separatormembran (im einfachsten Fall PTFE- oder Borosilikatfilter) eingezeichnet. Die Anode der Batterie besteht oft aus Graphit dessen Schichtstruktur hier als schwarze Lagen angedeutet ist. Der Elektronenfluss verläuft hier in Entladerichtung und muss zum Laden der Zelle umgekehrt werden, was eine höhere Spannung benötigt. . . . .	94

- Abb. II.3.1: Schematische Darstellung der offenen Klemmspannung (Spannung ohne Verbraucher) einer Batterie mit wässrigem Elektrolyten.  $\Phi_K$  und  $\Phi_A$  sind die Arbeitsfunktionen der Kathode und Anode.  $E_g$  ist der thermodynamische Stabilitätsbereich des Elektrolyten. Falls  $\mu_A > \text{LUMO}$  und / oder  $\mu_K < \text{HOMO}$  gilt, muss die kinetische Stabilität mit Hilfe der Bildung einer SEI-Schicht (Grenzschicht zwischen fester Elektrode und dem Elektrolyten) gewonnen werden [32]. . . . . 96
- Abb. II.3.2: Darstellung eines typischen Tafeldiagramms, in dem eine symmetrische Lade- und Entlade-Stromcharakteristik erkennbar ist. Mit dieser Auftragung lassen sich Diffusionslimitierungen in den Batterien durch asymmetrische Tafelkurven leicht erkennen [73, 76]. . . . . 98
- Abb. II.4.1: TEM Aufnahmen von kalzinerten  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  haltigen Fasern, die durch Elektrosponnen hergestellt wurden. In **a)–c)** stammt die Faser aus einem Elektrosponnenprozess mit PAN als Polymer. Darin ist zu erkennen, dass sich ein gegen den Kohlenstoff des TEM-Netzes kontrast starkes Material gebildet hat. In diesem Material finden sich bei hoher Auflösung **c) 1)** kristalline Partikel, die eine Kohlenstoffhülle besitzen. Bild **d)** ist aus dem Prozess mit PS als Polymer und setzt sich aus Partikeln, die mit einer Kohlenstoffhülle **2)** überzogenen sind, zusammen. . . . . 105
- Abb. II.4.2: REM-Aufnahmen kalzinierter elektrogewonnener Nanofasern, die mit  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ -Vorläufer und PAN **a)–b)** bzw. PS **c)–d)** versponnen wurden. Die Partikel, die sich nach dem Kalzinieren entlang der Strukturen der Polymere ausgebildet haben, sind in den Aufnahmen deutlich zu erkennen.106
- Abb. II.4.3: Ramanmessung der kalzinierten Probe, die durch direktes Elektrosponnen der  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ -Lösung mit PAN als Polymer hergestellt wurde. Die rot markierten Signale sind eindeutig dem Eisensilikat zuzuordnen [86], die blau markierten Signale können auf Grund ihrer Signalintensität durch Eisenoxid, welches die Fluoreszenz verursacht hervorgerufen werden [87]. Das durch einen schwarzen Pfeil markierte Signal ist eindeutig einer D-Bande von Kohlenstoff zuzuordnen [88, 89]. . . . . 107



Abb. II.4.4:	GPCL-Messung einer Lithium-Ionen-Batterie mit einer Kathode aus Hybridmaterial, das durch einen Elektrospleinprozess und nachfolgende Kanzenation erzeugt wurde. Die Elektrode wurde durch Elektrospleinnen von 7 gew.% PAN/DMF Lösung, in der der $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ -Vorläufer (Konzentration $0,01 \text{ mol/l}$ ) gelöst ist, hergestellt. Deutlich zu sehen sind in der Grafik die Lade- und Entladezyklen die die Batterie durchläuft. Dabei ist der <i>Strom I</i> in rot und die <i>Zellspannung Ewe</i> der Arbeitselektrode in blau dargestellt. . . . .	108
Abb. II.4.5:	Darstellung der Abhängigkeit der Kapazität mit den Lade- und Entladezyklen. Der Abfall der Kapazität auf die Hälfte ist typisch für eine zu hohe Lade- und Entladekapazität. Dieser Abfall wird durch den Aufbau der SEI-Schicht verursacht. . . . .	109
Abb. II.4.6:	In <b>a)</b> wird eine REM-Aufnahme des Faservlieses aus $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ und PAN vor der elektrochemischen Messung in der Batteriezelle dargestellt. Die Abbildung <b>b)</b> ist eine REM-Aufnahme derselben Probe nach der elektrochemischen Zyklisierung des Materials in der Batterie. Deutlich zu erkennen ist die Ausbildung einer Schicht auf dem Elektrodenmaterial, diese wird SEI-Schicht genannt. . . . .	110
Abb. II.4.7:	REM- und TEM- Messungen mittels Elektrospleinverfahren hergestellter $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ -Fasermaterialien. Die Bilder <b>a)–b)</b> sind REM-Aufnahmen von in <b>a)</b> mit PAN als Polymer und <b>b)</b> PS als Polymer hergestellten Elektroden. Die TEM-Aufnahmen in <b>c)–d)</b> stammen aus der mit der Pechini-Methode aus Silikatpartikeln hergestellten Probe des PANs. Dabei zeigt die SAED-Aufnahme <b>1)</b> deutlich, dass es sich um kristallines Schichtmaterial handelt [95]. . . . .	111

Abb. II.4.8: Impedanzmessungen von zu Pellets verarbeiteten des  $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ -Materials **a)**. Für die Messung wurde das Material mit wenig PVDF-Binder und Kohlenstoffpulver zu einem Pellet verarbeitet und mit Goldelektroden versehen. Der steil ansteigende Zweig ist die Warburg-Impedanz und selektiv für Diffusionsprozesse. Diese kann durch das Anlegen einer äußeren Spannung (DC) unterdrückt werden. Dadurch wird die Diffusion der Lithium-Ionen im Material belegt. In **b)** sind die Impedanzmessungen von einer durch Elektrosponnen hergestellten Probe (blau) und den dazugehörigen Partikeln zum Vergleich dargestellt. Die Warburg-Impedanzen der Proben ist nicht so ausgeprägt wie bei der als Elektrodenpulver hergestellten Messung. Zur Herstellung der Pellets wurde PVDF als Binder verwendet, daher kann nur eine vergleichende Auswertung der Spektren erfolgen. Absolutwerte der spezifischen Leitfähigkeit der Proben sind wegen des Binderszusatzes nicht bestimmbar. Der spezifische Widerstand der Proben entspricht dem X-Achsenabschnitt und wird durch Interpolation bestimmt. 112

Abb. II.4.9: Auftragung der spezifischen Entladekapazität gegen die Zeit. Die Daten wurden mit der GPCL-Messung einer mit PAN als Polymer hergestellten  $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ -Elektrode ermittelt. Der Abfall in der Kapazität nach einiger Zeit ist durchaus erwartet geht bei diesem Material aber einher mit der Zersetzung des Elektrolyten. Die Messung wurde, da die Leitfähigkeit des Elektrolyten nach der Zeit nicht mehr vorhanden war, automatisch abgebrochen. . . . . 113

Abb. II.4.10: Darstellung des Verlaufs der Kapazität (Ladekapazität in rot und Entladekapazität in schwarz) gegen die Zeit einer typischen aus einer PS-Lösung hergestellten Elektrode aus  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ . Die Kapazitäten wurden aus den GPCL-Messungen der Batteriezyklisierungen mit der Software EC-Lab<sup>®</sup> von BioLogic<sup>™</sup> extrahiert. . . . . 113

Abb. II.4.11: Schematische Darstellung des Prozesses zur Herstellung von Batterieelektroden aus CNTs. Im oberen Teil der Abbildung ist die substratbasierte Herstellung von CNTs unter Zuhilfenahme einer Schattenmaske zur Strukturierung des Katalysators schematisch dargestellt (A – C). Die Schritte A und B zeigen schematisch die Abscheidung des Katalysators, der in Schritt B mittels physikalischer Metallverdampfung, wie Sputterbeschichten oder Elektronenstrahlverdampfen, abgeschieden wird. Die CNTs werden dann durch eine wassergestützte CVD-Methode auf dem Katalysator gebildet (Schritt C). Darunter ist in Schritt 1 die templatbasierte CNT-Synthese schematisch dargestellt (vgl. 1, 2 und Kapitel 3.1). Schritt 2 symbolisiert das Entfernen des Templates. In Schritt 3 werden die CNTs aus 2 oder C durch Sol-Gel-Beschichtung der Strukturen mit  $\text{Li}_y\text{MXO}_4$  ( $\text{M}=\text{Co,Fe}$  und  $\text{X}=\text{Si,P}$ ) und anschließendem Kalzinieren mit aktivem Olivinmaterial beschichtet. Ein Verdichten der CNTs wird durch eine Behandlung mit Lösungsmitteldampf und anschließendem Imprägnieren der Strukturen erzielt. . . . . 115

Abb. II.4.12: TEM-Untersuchungen der mit  $\text{LiCoPO}_4$  beschichteten CNTs aus dem mittels PAOX-Templat hergestellten Prozess. Das Insert 1) zeigt die Anbindung der  $\text{LiCoPO}_4$ -Partikel an die CNTWand (vgl. auch [99]). . . . . 115

Abb. II.4.13: REM-Untersuchungen von durch wassergestützte CVD-Methode hergestellten CNT-Böcken. Als Substrat wurde mit Chrom beschichtetes Quarzglas eingesetzt. Die parallele Struktur der CNT-Blöcke und die vertikale Ausrichtung dieser ist in den Abbildungen **a)** und **c)** gut zu erkennen. Die Abbildungen **b)** und **d)** zeigen, dass die Blöcke aus CNTs bestehen. . 116

Abb. II.4.14: REM-Aufnahmen sind von beschichteten CNT-Proben. Die Elektrodenmaterialien in **a)** und **c)** sind aus CNTs hergestellt worden, die mittels metallkatalysierter wassergestützter CVD-Methode auf Silizium synthetisiert wurden. Die Abbildung **c)** zeigt, dass die Probe mit einer homogenen Schicht aus  $\text{LiCoPO}_4$ -Partikeln belegt sind. In den REM-Aufnahmen der Abbildungen **b)** und **d)** sind beschichtete CNTs aus einer im PAOX-Templat hergestellten CNT-Probe dargestellt. Diese Probe ist wie aus **c)** ersichtlich mit einer partikulären Schicht aus Lithiumolivinmaterialien belegt. . . . . 117

- Abb. II.4.15: Ramanuntersuchungen (Anregungswellenlänge 514 nm) von mit  $\text{LiCoPO}_4$  beschichteten CNTs [90]. Die Lage der Banden wurde durch das Anpassen von Lorentzfunktionen an die einzelnen Peaks ermittelt. Die Banden mit kleinerer Verschiebung als  $1296 \text{ cm}^{-1}$  (C-C-Bande der CNTs) können den Werten für Kobalt-Olavinmaterialien zugeordnet werden [86, 101]. . . . . 118
- Abb. II.4.16: Darstellung der Messung der *Zellspannung Ewe* (schwarz) und des *Stroms I* (rot) gegen die Zyklisierungszeit. Deutlich zu erkennen sind die Unregelmäßigkeiten, die beim Betrieb der Zelle kurz auftauchen und dann wieder verschwinden (z. B. bei etwa 280000 s). . . . . 119
- Abb. II.4.17: Darstellung der Abhängigkeit der Kapazität von den Zyklenparametern. Die Lade- und Entladegeschwindigkeit nimmt in der Reihenfolge GPCL1 (0,1C), GPCL2 (1C) und GPCL3 (10C) zu. . . . . 119
- Abb. II.4.18: REM-Aufnahmen von CNTs auf einem Siliziumwafer als Substrat. Bild **a**) zeigt einen Ausschnitt eine über große Bereiche hergestellte Blockstrukturordnung. In den Teilabbildungen **b**) und **c**) sind die vergrößerten Bereiche dieser Probe abgebildet. In **d**) ist die REM-Aufnahme eines ausgedehnten großflächigen Films aus geordneten CNTs auf Edelstahlfolie als Substrat dargestellt. . . . . 121
- Abb. II.4.19: Schematische Darstellung des Querschnitts einer Knopfzelle, wie sie zur elektrochemischen Charakterisierung der hergestellten Elektroden verwendet wurde. Dargestellt ist eine Halbzelle, die als Gegenelektrode Lithiummetall besitzt. Dieser Aufbau wird verwendet, um die Anode bzw. Kathode zu charakterisieren und eine Vergleichbarkeit zur Literatur herzustellen. . . . . 122
- Abb. II.4.20: Darstellung des zeitlichen Strom- und Spannungsverlaufs der GPCL Zyklisierung einer CNT-Anode in einer Knopfzelle. Die Bereiche der verschiedenen Zyklengeschwindigkeiten sind mit GPCL1, GPCL2 und GPCL3 bezeichnet. . . . . 123
- Abb. II.4.21: Änderung der Kapazität mit fortschreitender Anzahl an Lade- und Entladezyklen (zyklisiert wurde zwischen 2,5 und 0,5 V gegen  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) einer Lithium-Ionen-Halbzelle mit CNTs auf Si-Substrat als Anode. Als Kathode wurde Lithiummetall und als Elektrolyt EC:DMC mit 1M  $\text{LiPF}_6$  verwendet. 123

---

Abb. II.4.22: Auftragung der Zyklenzahl gegen die Kapazität von einer mit $\text{TiO}_2$ beschichteten CNT-Anode. Dabei wird die Abhängigkeit der Kapazität von der Zyklisierungsgeschwindigkeit für die beschichtete CNT-Elektrode deutlich. . . . .	124
Abb. II.5.1: Schematische Darstellung der möglichen Bauteilschaltung einer Knopfzellenbatterie mit dreidimensional strukturierten Anoden- und Kathodenstrukturen auf der Basis von CNTs. . . . .	126
Abb. III.0.1: XRD-Übersichtsmessung einer Probe aus Zirkoniumdioxidnanoröhren. .	A
Abb. III.0.2: XRD Übersichtsmessung eines Bulkpulvers einer Probe aus $\text{LiCoPO}_4$ . . .	B

---

## Tabellenverzeichnis

Tab. I.2.1:	Übersicht über die Strukturen der Übergangsmetalloxide $MO_x$ (nichtstöchiometrische Verbindungen sind kursiv gedruckt) (nach [115, S. 1621]).	17
Tab. I.2.2:	Beschreibung der Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Herstellungsmethoden der Synthese der Metalloxidnanoröhren . . . . .	18
Tab. I.3.1:	Übersicht der verschiedenen Ramanbanden der Metalloxide . . . . .	31
Tab. I.3.2:	Ramanschwingungsmoden verschiedener Vanadiumoxide und deren Zuordnung zu den entsprechenden Schwingungen [161]. . . . .	48
Tab. I.5.1:	Herstellungbedingungen der unterschiedlichen CNT-Membranen . . . . .	71
Tab. I.5.2:	Übersichtstabelle der Siedepunkttemperaturen der verschiedenen Vorläuferverbindungen zur Herstellung der Metalloxide . . . . .	72
Tab. I.5.3:	Tabelle der Abscheideparameter für die Herstellung der verschiedenen Metalloxide . . . . .	73
Tab. I.5.4:	Syntheseparameter für Titan- und Vanadiumoxidnanoröhrenkompositen mittels CVD . . . . .	74
Tab. I.5.5:	Tabelle der Parameter, die zur Herstellung von Titan-/Vanadiumoxid Kompositen mit der Flüssigphaseninfiltration verwendet wurden . . . . .	75
Tab. I.5.6:	Liste der zur Synthese verwendeten Geräte . . . . .	76
Tab. I.5.7:	Liste der zur Synthese verwendeten Chemikalien . . . . .	76
Tab. II.3.1:	Charakteristische Kenngrößen von Batterien [73] . . . . .	100
Tab. II.3.2:	Übersicht der verschiedenen Experimente der Batterieanalysen. . . . .	102
Tab. II.6.1:	Tabelle der eingesetzten Mengen zur Herstellung von 200 mL stabiler Hydrothermal-Lösung . . . . .	129



---

Tab. II.6.2:	Tabelle der Spinnparameter der silikathaltigen Polymerlösungen . . . . .	131
Tab. II.6.3:	Liste der zur Synthese verwendeten Geräte . . . . .	132
Tab. II.6.4:	Liste der zur Synthese verwendeten Chemikalien . . . . .	132

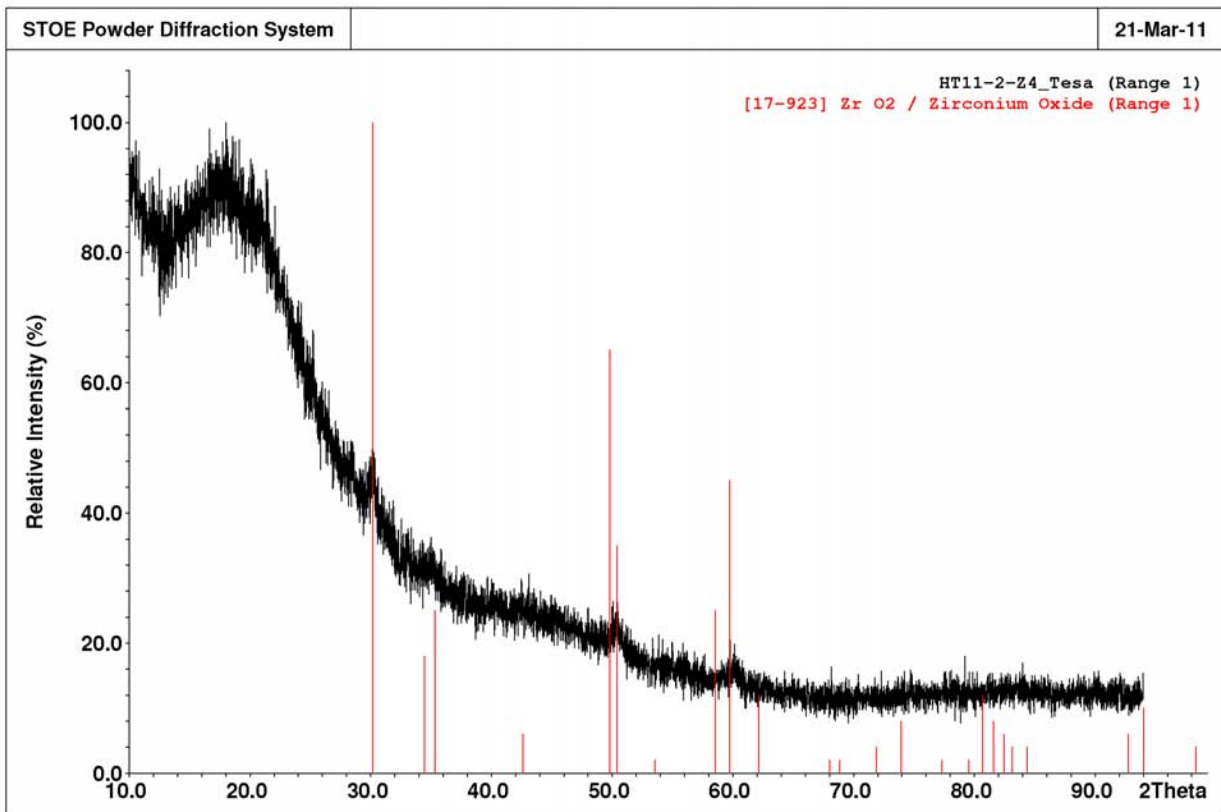
---

## Anhang

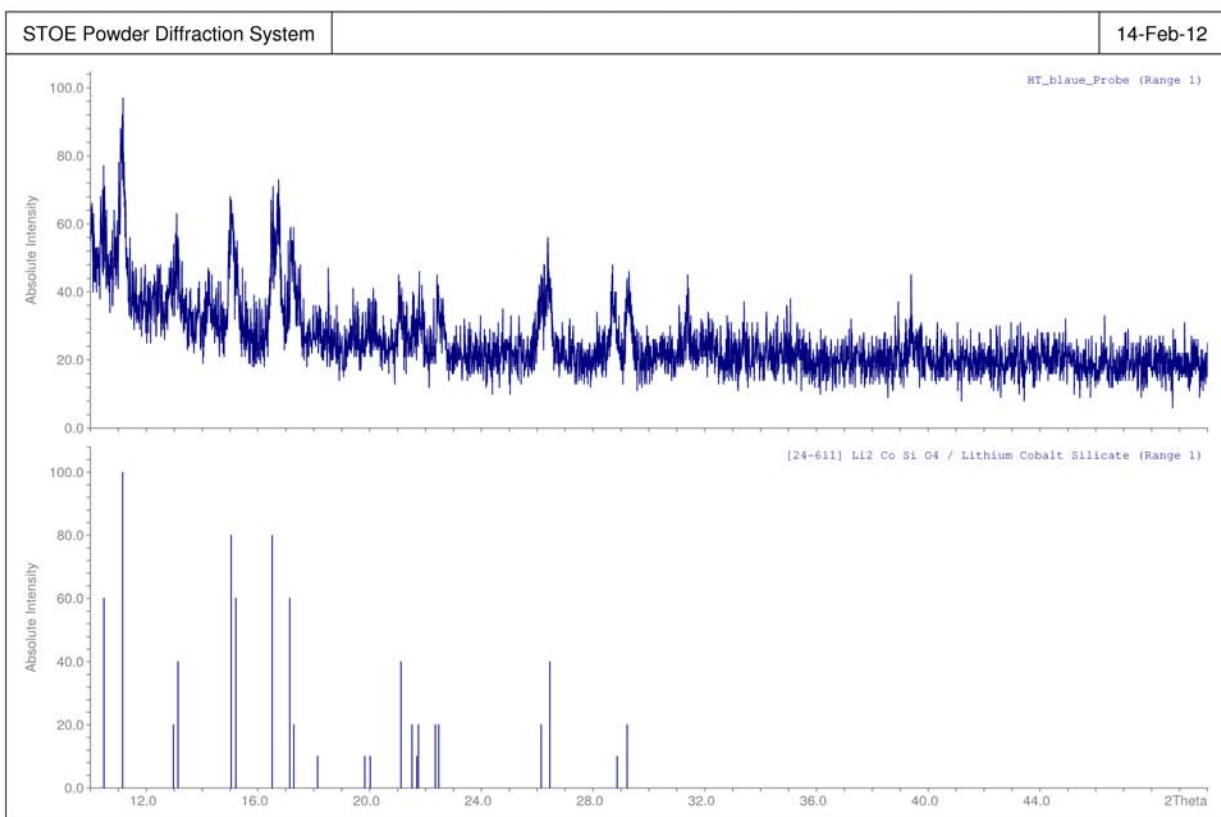
---

### XRD-Daten

---



**Abbildung III.0.1.:** XRD-Übersichtsmessung einer Probe aus Zirkoniumdioxidnanoröhren.



**Abbildung III.0.2.:** XRD Übersichtsmessung eines Bulkpulvers einer Probe aus  $\text{LiCoPO}_4$

Probe der Bezeichnung: „LiFeSiO<sub>4</sub>“.

Bei der Probe handelt es sich um ein Gemenge von LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> (Li<sub>0,5</sub>Fe<sub>2,5</sub>O<sub>4</sub>) und Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.

Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung sind im Folgenden gezeigt (Programmpaket GSAS).<sup>1,2</sup> Die Verfeinerung erfolgte auf Basis der kristallographischen Daten, beschrieben von Smolentsev et al. (LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub>) und Voellenkle (Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>).<sup>3,4</sup>

Tabelle 1: kristallographische Daten

Summenformel	LiFe <sub>5</sub> O <sub>8</sub>	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>
Raumgruppe	<i>P</i> 4 <sub>3</sub> 3 2 (Nr. 212)	<i>C m c</i> 2 <sub>1</sub> (Nr. 36)
Kristallsystem	kubisch	orthorhombisch
Anzahl Formeleinheiten	4	4
<i>a</i> /pm	833,41(2)	937,8(2)
<i>b</i> /pm	a	541,9(1)
<i>c</i> /pm	a	466,3(6)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	578,92(9)	236,95(4)
Phasenanteil /Gew%	~ 73	~ 27
Wellenlänge/pm	154,060 (Cu <sub>Kα1</sub> )	
Diffraktometer	StadiP (Fa. Stoe & Cie. Darmstadt), Ge[111]-Monochromator, Mythen1K Detektor (Fa. Dectris, Schweiz), Messung in Transmission	
R <sub>wp</sub>	0,0231	
R <sub>p</sub>	0,0156	
D <sub>wd</sub>	0,757	
χ <sup>2</sup>	1,811	

Die Bestimmung der Phasenanteile erfolgte nur für die kristallinen Anteile in der Probe. Es handelt sich daher nur um relative Werte, es kann keine Aussage bezüglich weiterer, röntgen-amorpher, Phasen gemacht werden.

Die in Tabelle 1 aufgeführten Gütefaktoren sollten mit größter Vorsicht behandelt werden. Aufgrund des sehr hohen Untergrundes des Pulverdiffraktogramms ergeben sich für den R<sub>p</sub>- und den R<sub>wp</sub>-Wert systematisch zu kleine Werte.

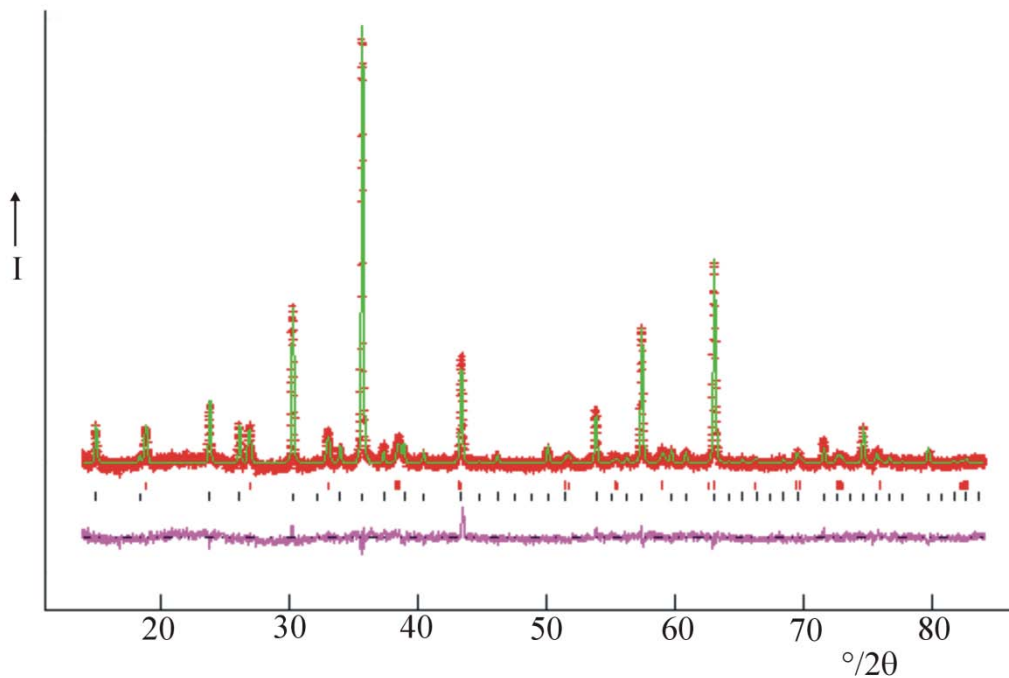


Abb. 1 Beobachtetes (+) und berechnetes (durchgezogene Linie) Röntgenpulverdiffraktogramm der Probe, darunter die Differenzkurve. Die senkrechten Markierungen zeigen die Positionen der symmetrieerlaubten Reflexe der Phasen  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  und  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  an.

Tabelle 2: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter von  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ . Die Standardabweichungen (in Klammern) beziehen sich jeweils auf die letzte Nachkommastelle. Der isotrope thermische Auslenkungsparameter der Li-Atome wurde nicht verfeinert. Für die Sauerstoffatome wurde ein gemeinsamer isotroper Auslenkungsparameter verfeinert.

Atom	Wyckoff-Lage	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{iso}}$
Li	4 <i>b</i>	5/8	5/8	5/8	0,025
Fe 1	12 <i>d</i>	1/8	0,3689(3)	-0,1189(3)	0,0098(6)
Fe 2	8 <i>c</i>	-0,0004(3)	-0,0004(3)	-0,0004(3)	0,0335(7)
O 1	8 <i>c</i>	0,3789(9)	0,3789(9)	0,3789(9)	0,0107(8)
O 2	24 <i>e</i>	0,1221(9)	0,1203(6)	0,3820(7)	0,0107 (8)

Tabelle 3: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter von  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ . Die Standardabweichungen (in Klammern) beziehen sich jeweils auf die letzte Nachkommastelle. Die isotropen thermischen Auslenkungsparameter der Li- und O-Atome wurden nicht verfeinert.

Atom	Wyckoff-Lage	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{iso}}$
Li	8 <i>b</i>	0,174	0,345	0,006	0,025
Si	4 <i>a</i>	0	0,184(2)	0,502(4)	0,024(3)
O1	4 <i>a</i>	0	0,087(6)	0,965(8)	0,025
O2	8 <i>b</i>	0,146(3)	0,345(9)	0,394(4)	0,025

[1] A. C. Larson, R. B. von Dreele, "General Structure Analysis System (GSAS)", Los Alamos National Laboratory Report, LAUR 86-748 (2004)

---

[2] B. H. Toby, "EXPGUI: a graphical user interface for GSAS", *J. Appl. Cryst.* (2001), **34**, 210 – 221.

[3] A. I. Smolentsev, A. B. Meshalkin, N. V. Podberezskaya, A. B. Kaplan, *J. Struct. Chem.* (2008), **49(5)**, 953 – 956.

[4] H. Voellenkle, *Z. Kristallogr.* (1981) **154**, 77 – 81.

---

---

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Anschrift                    Herr Hermann Tempel  
                                  Hessenring 6a  
                                  64832 Babenhausen

Geboren                    12.02.1980 in München

## Ausbildung

Seit 10/2008                Promotionsstudium im Fachbereich für anorganische Chemie an der  
                                  Technischen Universität Darmstadt

01/2008–09/2008        Diplomarbeit „Untersuchungen zur ortsselektiven metallkatalysierten  
                                  Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren “

10/2001–12/2007        Diplomstudiengang Chemie, Technische Universität Darmstadt

08/1990–07/2000        Friedrich-Dessauer Gymnasium Aschaffenburg

07/2000                    Allgemeine Hochschulreife

## Auslandserfahrung

02/2010–05/2010        Gastwissenschaftler an der Middle East Technical University of Ankara,  
                                  Türkei  
                                  Forschungsauftrag:  
                                  „Untersuchungen zur Integration von Kohlenstoffnanoröhren in Farbstoff-  
                                  solarzellen (DSSCs)“

Darmstadt, den 08. August 2013



---

## Erklärung zur Dissertation

---

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter, nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 18. Oktober 2013

---

(H.Tempel)

---

---

## Erklärung

---

Hiermit erkläre ich, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, den 18. Oktober 2013

---

(H.Tempel)