

**Fakultät für Physik und Astronomie
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg**

Bachelorarbeit in Physik
eingereicht von

Martin Reitenbach

geboren in Heilbronn (Deutschland)

2024

**Elektrochemische Untersuchung des
Übergangmetalloxid-Komposits MoO_x/C zur
Verwendung als Anodenmaterial für
Lithium-Ionen-Batterien**

Diese Bachelorarbeit wurde angefertigt von Martin Reitenbach
am Kirchhoff-Institut für Physik in Heidelberg
unter der Betreuung von
Prof. Dr. Rüdiger Klingeler

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden drei verschiedene Proben des Kompositmaterials MoO_x/C untersucht, wobei sich zwei Proben durch eine thermische Nachbehandlung nach der Synthese und unterschiedlichen Kohlenstoffanteile (einmal $\leq 17,4\%$ und $34,1\%$) unterscheiden, sowie eine thermisch unbehandelte Probe mit $17,4\%$ Kohlenstoff. Es wurde die Struktur und die Morphologie der Materialien mittels Röntgendiffraktometrie und Rasterelektronenmikroskopie untersucht und die elektrochemischen Eigenschaften durch zyklische Voltammetrie und galvanostatische Zyklierung studiert. Die Ergebnisse zeigen, dass im thermisch unbehandelten Material sowohl MoO_3 als auch MoO_2 auftritt, wobei die thermische Nachbehandlung zur Reduzierung von MoO_3 zu MoO_2 führt. Des Weiteren zeigen die REM-Aufnahmen für das wärmebehandelte MoO_x/C mit $17,4\%$ Kohlenstoff eine hierarchisch-poröse Struktur, die sowohl bei dem unbehandelten MoO_x/C als auch bei dem MoO_x/C mit $34,1\%$ Kohlenstoffanteil nicht zu sehen ist. Die reversiblen elektrochemischen Kapazitäten nehmen in den ersten Zyklen ab, wobei das wärmebehandelte MoO_x/C mit niedrigerem Kohlenstoffanteil die beste Kapazität von $423,2 \text{ mAh g}^{-1}$ im 50. Zyklus aufweist. Das wärmebehandelte MoO_x/C mit höherem Kohlenstoffanteil erreicht eine Kapazität von etwa $294,2 \text{ mAh g}^{-1}$ im selben Zyklus. Dagegen zeigt das unbehandelte MoO_x/C im Vergleich die geringste Kapazität mit nur $48,6 \text{ mAh g}^{-1}$ auch im selben Zyklus. Die zyklischen Voltammogramme weisen einen Reduktionspeak bei $0,25 \text{ V}$ auf, der ein Beleg für die aus der Literatur bekannte Konversionsreaktion ist. Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass sowohl der Kohlenstoffanteil als auch die Morphologie durch die Synthesbedingungen verändert werden können und maßgeblich die elektrochemischen Eigenschaften bestimmen.

Abstract

In this thesis, three different samples of MoO_x/C compounds have been investigated. Two samples differ in an annealing process and in their different amount of carbon in relation to MoO_x ($\leq 17,4\%$ and $34,1\%$) and one sample with $17,4\%$ carbon is as-made produced without annealing. For further investigation, the structure and the morphology of the materials have been investigated with x-ray-diffraction and electron scanning microscope and their electrochemical performance was studied. The results show, that MoO_2 but also MoO_3 appears in the as-made MoO_x/C , whereas the annealing process leads to a reduction of MoO_3 to MoO_2 . Furthermore, the SEM-measurements of the annealed MoO_x/C with $17,4\%$ carbon content shows a hierarchially porous structure, which neither appears in the as-made nor for the MoO_x/C with $34,1\%$ carbon content. The reversible electrochemical capacities decrease in the first cycles, whereat the annealed MoO_x/C with lower carbon content shows the best performance with $423,2 \text{ mAh g}^{-1}$ capacity in cycle 34. The MoO_x/C with higher carbon content reaches $294,3 \text{ mAh g}^{-1}$, regarding the same cycle. In comparison, the as-made MoO_x/C achieves the lowest capacity with just $48,6 \text{ mAh g}^{-1}$ after the same cycle. The cycling voltammetry shows a reduction peak at $0,25 \text{ V}$ due to the well-known conversion reaction, proved by the used literature. Overall, it can be deduced, that a balanced ratio between MoO_x and carbon is important to achieve high capacity but also the annealing process, changing significantly the morphology.

.....

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Elektrochemische Grundlagen	5
2.2	Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batterie	6
2.3	Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie	8
3	Physikalische und elektrochemische Messmethoden	10
3.1	Röntgendiffraktometrie (XRD)	10
3.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	10
3.3	Elementaranalyse (CHN)	11
3.4	Zyklische Voltammetrie (CV)	11
3.5	Galvanostatische Zyklierung (GCPL)	12
4	Elektrochemische Studien zu MoO_x/C-Kompositen	14
4.1	MoO_x/C - unbehandelt	14
4.1.1	Physikalische Charakterisierung	14
4.1.2	Elektrochemische Charakterisierung	15
4.1.3	Diskussion	17
4.2	MoO_x/C bei 400°C thermisch nachbehandelt	18
4.2.1	Physikalische Charakterisierung	19
4.2.2	Elektrochemische Charakterisierung	21
4.2.3	Diskussion	24
5	Zusammenfassung der Ergebnisse	27
6	Literaturverzeichnis	29

1 Einleitung

Handys, Laptops und sogar elektrische Autos haben eine entscheidene Sache gemeinsam: sie nutzen zur Speicherung von elektrischer Energie Batterien. Als vor 275 Jahren von Alessandro Volta die erste Batterie erfunden worden war, hatte diese noch eine sehr geringe Kapazität [1]. Niemand dachte sich dabei, was für eine steile und erfolgreiche Entwicklung bezüglich der Optimierung zur Energiespeicherung die Batterien durchlaufen würden. Auch im 21. Jahrhundert ist die Batterieentwicklung immer noch Gegenstand der modernen Forschung, welche die Erhöhung der Energie- und Leistungsdichte oder der Lebensdauer zum Ziel hat. Bis heute haben sich Lithium-Ionen-Batterien, die auf der Interkalation von Lithiumionen in verschiedene Elektrodenmaterialien basiert, am besten bewährt, da sie eine hohe Energiedichte (210 kWh kg^{-1}) aufweisen [2]. Außerdem zeichnen sie sich durch ihre hohe Lebensdauer und vergleichsweise schnelle Ent-/Laderaten aus.

Die zu erreichende Speicherkapazität von Batterien hängt wesentlich vom verwendeten Material, das in der positiven Elektrode, der Kathode, enthalten ist, ab. Als Kathodenmaterial werden unter anderem Übergangsmetalloxide, unter denen man Verbindungen von Übergangsmetallen (z.B. Co, Mn, Mo oder Ni) und Sauerstoffatomen versteht, verwendet [3].

Ein Übergangsmetalloxid ist beispielsweise das Molybdänoxid MoO_x ($2 \leq x \leq 3$), das in der Forschung deshalb so interessant ist, weil es eine hohe theoretische Kapazität von 838 mAh g^{-1} und eine hohe elektrische Leitfähigkeit von $6,04 \cdot 10^3 \text{ S m}^{-1}$ aufweist. Die hohe Speicherkapazität wird theoretisch nur dann erreicht, wenn in MoO_x bis zu vier Lithiumionen interkalieren. Der zugrundeliegende Mechanismus ist eine Konversionsreaktion. Praktisch zeigt sich aber, dass sich meistens nur ein Lithiumion einlagert und eine geringe Kapazität von 209 mAh g^{-1} erreicht wird [4]. Reines MoO_x besitzt aufgrund der mit der Konversionsreaktion einhergehenden Volumenänderung nur eine geringe Kapazität. Darüber hinaus ist die Zyklierrate aufgrund der langsamen Kinetik innerhalb des Materials eingeschränkt [5]. Um diesen Nachteilen entgegenzuwirken, wird das MoO_x im Synthetisierungsprozess auf verschiedene Arten und Weisen modifiziert: Dazu zählen zum Beispiel die Veränderung der Morphologie durch Präparation der Probe im Nanometerbereich zu Nanoröhren, Nanodrähte oder Nanofasern, die den Diffusionsweg von Lithiumionen verkürzen und die Kinetik erhöhen [6]. Außerdem ist die Behandlung von MoO_x mit Kohlenstoff, Graphen, Graphitoxid oder hohlen Kohlenstoffsphären von großem Vorteil, weil sie die Volumenänderung hemmt [5].

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Untersuchung von MoO_x/C , welches durch Kohlenstoff funktionalisiert wurde. Dabei werden drei Proben untersucht; nämlich eine wärmeunbehandelte Probe und zwei Proben mit unterschiedlichen Kohlenstoffanteilen, die jeweils bei 400°C im Synthetisierungsprozess nachbehandelt wurden. Bevor die Mess-

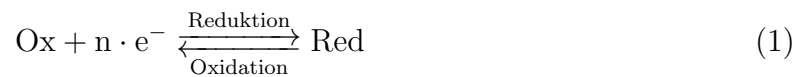
ergebnisse beschrieben und diskutiert werden, folgt zuerst eine kurze Übersicht über die theoretischen Grundlagen der Elektrochemie und zum Aufbau und der Funktionsweise von Lithium-Ionen-Batterien, sowie eine kurze Erläuterung zu den verwendeten Messmethoden. Abschließend werden die gewonnenen Erkenntnisse in einer Zusammenfassung dargestellt.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Elektrochemische Grundlagen

Die Elektrochemie ist ein Teilgebiet der physikalischen Chemie, die sich überwiegend mit dem Zusammenhang zwischen chemischen und elektrischen Vorgängen - wie sie zum Beispiel in Batterien stattfinden - auseinandersetzt. Dabei geht es grundsätzlich um die Umwandlung von chemischer in elektrische Energie und umgekehrt.

Elektrochemische Reaktionen, die in einer galvanischen Zelle ablaufen, werden durch Redoxreaktionen beschrieben. Das Wort *Redox* ist eine Zusammensetzung der beiden Wörter *Reduktion* und *Oxidation*, bei denen Elektronen auf- oder abgegeben werden. So eine Redoxreaktion lässt sich mithilfe der folgenden Reaktionsgleichung beschreiben:[3]



Ox steht hier für Oxidation eines Stoffs und Red für Reduktion. n gibt die Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen an.

Reversible Prozesse, die auf der Umwandlung elektrochemischer Energie beruhen, folgen den Gesetzmäßigkeiten der Thermodynamik, was sich anhand folgender Gleichung zeigt:[7]

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

Die Größe ΔG steht für die freie Gibbs-Energie, die ein Maß dafür ist, ob eine Reaktion freiwillig abläuft oder durch eine Aktivierungsenergie erzwungen werden muss. ΔH beschreibt die Enthalpie eines System und gibt an, ob eine Reaktion exo- oder endotherm abläuft. ΔS ist die Entropie eines Systems. Zusammen mit der Temperatur T beschreibt der Term $T\Delta S$ die Wärme, die bei der elektrochemischen Umwandlung der Materialien entsteht.

Die freie Gibbs-Energie ΔG ist ebenso mit der elektrischen Spannung, die bei der Reaktion entsteht, verbunden, was sich an folgender Gleichung zeigt [8]:

$$\Delta G = -nFE \quad (3)$$

wobei n die Anzahl der beteiligten Elektronen pro Mol eines Reaktants beschreibt. Die Größe E steht für die auftretende Spannung einer Zelle und F für die Faraday-Konstante mit $26801,5 \text{ mAh mol}^{-1}$.

Des Weiteren lässt sich die Gibbs-Energie in Abhängigkeit der Temperatur, aber vor allem

auch in Abhängigkeit der Aktivität a der an einer Reaktion beteiligten Spezies darstellen:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{a_P}{a_R} \right) \quad (4)$$

ΔG^0 bezeichnet die Gibbs-Energie unter Standardbedingungen (bei 25°C) und R die allgemeine Gaskonstante. a_P und a_R sind die Aktivitäten des Produkts und des Reaktants einer Reaktion, da in einem realen Fall nicht alle Spezies aktiv an einer Reaktion teilnehmen, und eignet sich besser als die Stoffmengenkonzentration. Wenn man nun die Gleichungen 3 und 4 gleichsetzt, erhält die sogenannte Nernst-Gleichung:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_P}{a_R} \right) \quad (5)$$

2.2 Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batterie

Lithium-Ionen-Batterien bzw -Akkumulatoren (kurz: LIB) zeichnen sich dadurch aus, dass sie zu den wiederaufladbaren Batterien, den Sekundärbatterien, gehören, die auf- und entladen werden können - im Gegensatz zu Primärbatterien. Ihre typische Eigenschaft besteht darin, dass Lithiumionen von einer Elektrode zur anderen Elektrode fließen und sich im Material der Kathode/Anode einlagern (interkalieren). Die abgegebenen Elektronen der Li^+ -Ionen fließen durch einen Verbraucher und liefern damit Strom. (Unter anderem bezeichnet man diesen Vorgang als *Schaukelstuhl-Prinzip*). Abbildung 1 zeigt exemplarisch

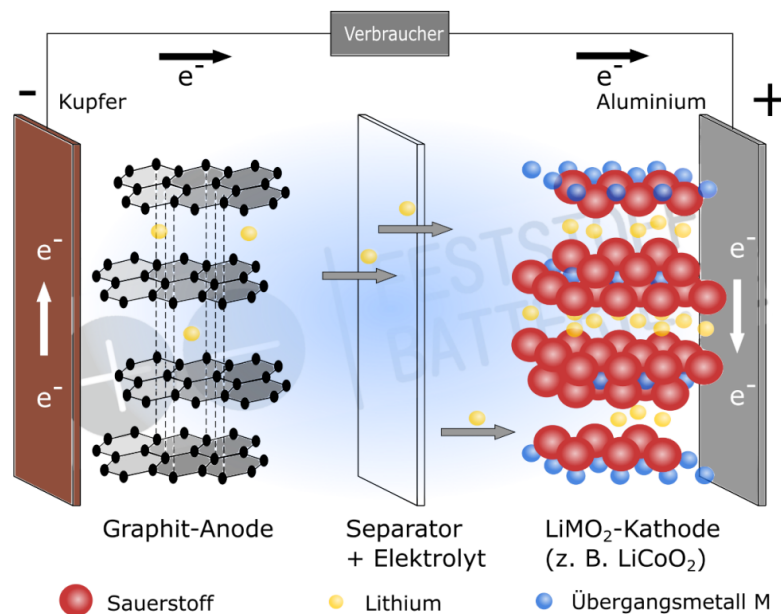


Abbildung 1: Allgemeine Funktionsweise einer Batterie, entnommen aus [9]

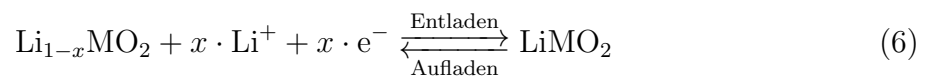
risch den Vorgang der Lithiumionen-Interkalation. Li^+ -Ionen wandern von der negativen Elektrode, der Anode, typischerweise bestehend aus Graphit, hin zur positiven Kathode.

de, die unter anderem aus einem Übergangsmetalloxid besteht (z.B. Cobaltoxid gemäß Abb.1) und lagern zwischen den MO_2 -Schichten ein. Dabei bewegen sich die Li^+ -Ionen in einem Elektrolyten (z.B. ein Lithiumsalz wie LiPF_6 in Lösung), der für die ionische Leitfähigkeit sorgt. Sie passieren einen Separator, der die beiden Elektroden voneinander räumlich trennt, damit es nicht zu einem Kurzschluss in der Batterie kommt.

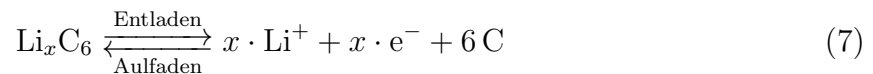
Darüber hinaus erfüllt das Elektrolyt eine andere wichtige Aufgabe, nämlich die Bildung einer sogenannten SEI-Schicht (engl. *solid electrolyte interphase*) oder zu deutsch: eine Feststoff-Elektrolyt-Grenzphase. Diese entsteht dadurch, dass das Elektrolyt an der Anodenoberfläche reagiert und eine schützende Passivierungsschicht aufbaut. Dies verhindert eine weitere Zersetzung des Anodenoberfläche, sorgt für die Leistung der Batterie und trägt maßgeblich zur Zyklenstabilität, Lebensdauer und Sicherheit der Batterie bei[3].

Der in Abbildung 1 zu sehende Vorgang zeigt das Entladen der Batterie, was bedeutet, dass die Li^+ -Ionen in das geschichtete MO_2 interkalieren. Die Entladung lässt sich mit der folgenden Reaktionsgleichung beschreiben:[9]

Reaktion an der Metalloxid-Kathode ($\text{M} = \text{Metall}$) als Hauptbestandteil:



Reaktion an der Graphit-Anode:



MoO_2 besitzt eine monokline Gitterstruktur, wobei MoO_6 -Oktaeder zu sehen sind, die parallel zur a-Achse Platz für bis zu vier Li^+ -Ionen bieten.

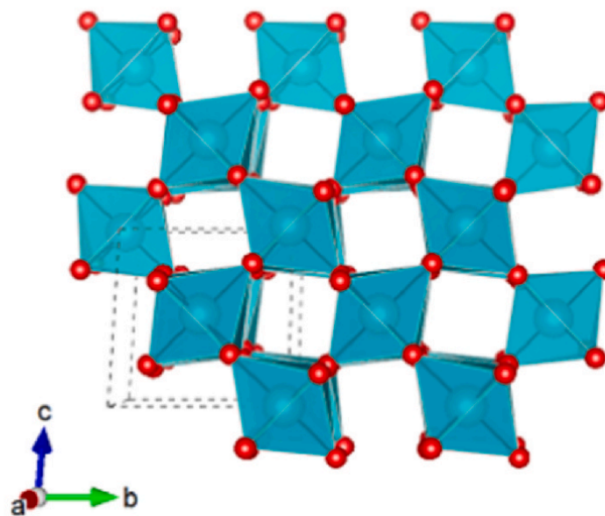


Abbildung 2: Kristallstruktur von MoO_2 mit gestrichelt eingezeichneter Elementarzelle[5]

2.3 Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie

Bevor die Batteriezellen gebaut werden können, müssen die Elektroden erst einmal hergestellt werden: Dazu werden mit einem Stanzgerät Kupfernetze mit einer Fläche von $0,78 \text{ cm}^2$ ausgestanzt und anschließend gewogen. Daraufhin werden das Aktivmaterial (MoO_x/C), pulverförmiger Kohlenstoff (Carbon Black) und ein Bindemittel, namens PVDF (Polyvinylidenfluorid) im Verhältnis 70:20:10 abgewogen und danach mit einem Lösungsmittel, nämlich NMP (N-Methyl-2-pyrrolidon), in ein kleines, braunes Glasfläschchen hinzugegeben. Mit dieser „Paste“ werden die Elektroden (Kupfernetze) später beschichtet. Dieser Arbeitsschritt erfolgt in einer mit Argongas gefüllten Glove-Box ($c(\text{H}_2\text{O}) < 0,5 \text{ ppm}$, $c(\text{O}_2) < 0,5 \text{ ppm}$), um den Kontakt des Aktivmaterials mit der Luft zu vermeiden.

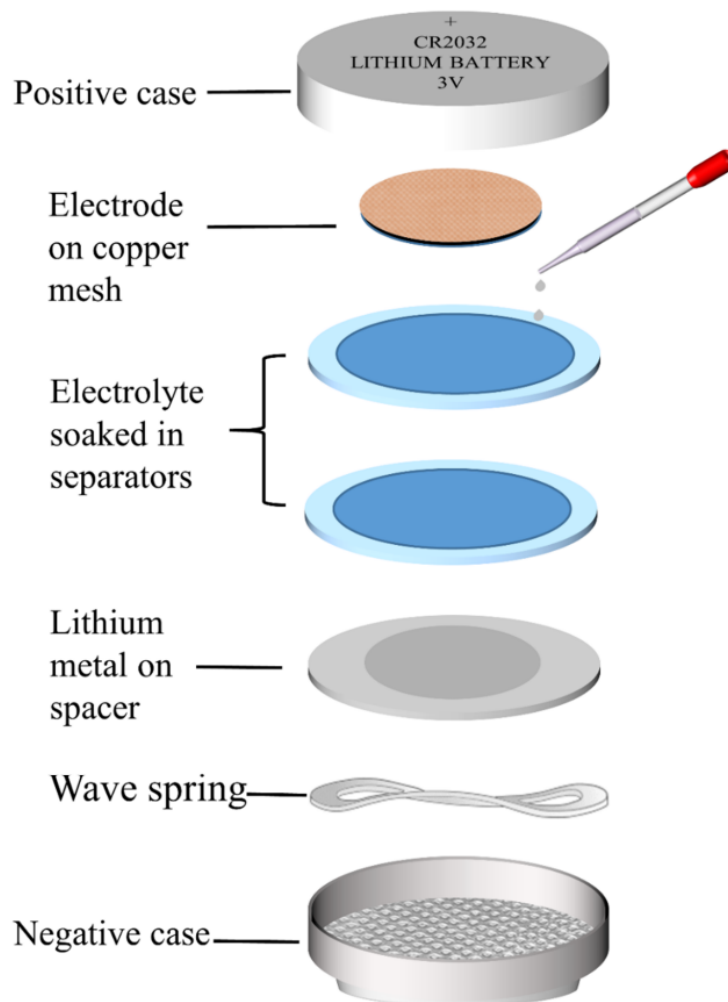


Abbildung 3: Aufbau einer Halbzelle, entnommen aus [10]

Die sehr dünnflüssige Paste wird in einem Dispergierer für eine halbe Stunde lange gemixt und anschließend wird das NMP durch Vakuum solange evaporiert, bis die Viskosität geeignet ist, um die Elektroden mit einem kleinen Metallspaten zu bestreichen. Nachdem die

Elektroden getrocknet wurden, werden sie anschließend mit etwa 10 MPa in einer hydraulischen Presse (ebenfalls in der Glove-Box) gepresst. Anschließend werden die Elektroden gewogen, um den Anteil der elektrochemische Masse zu bestimmen.

Nach der Trocknung werden die Elektroden in sogenannte Knopfbatteriezellen verbaut, die dem Schema (siehe Abbildung 3) folgt. Dafür werden rostfreie Knopfzellen (SS304/SS316) des Typs CR2032 verwendet. Die dargestellte Lithium-Halbzelle besteht aus einer Arbeits-elektrode, die in unserem Fall die vorbereitete Elektrode auf dem Kupfernetz ist, und einer Gegenelektrode, hier die Lithiumfolie auf dem Spacer. Außerdem ist noch eine gewellte Feder (*wave spring*) enthalten, die für ausreichend Kontaktdruck zwischen Elektrode und dem Knopfzellendeckel sorgt. Zwischen der Arbeits- und Gegenelektrode liegen noch zwei Separatoren, die beide jeweils mit 65 μl des Elektrolyts LiPF_6 getränkt sind. Das Elektrolyt liegt in einmolarer Lösung mit den organischen Carbonaten Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC) mit einem Verhältnis von 1:1 vor. Danach wird die Knopfzelle mit einer elektrischen Presse, namens MSK 640-G press hergestellt von TMAX, mit einem Druck von 31.2 MPa luftdicht zusammengepresst.

3 Physikalische und elektrochemische Messmethoden

Für eine tiefergehende Untersuchung der Batterieelektroden müssen verschiedene Charakterisierungsmessungen, darunter zum einen physikalische (XRD, REM und CHN) als auch elektrochemische (CV und GCPL) Messungen, durchgeführt werden, deren Funktionsprinzip im Folgenden näher erläutert werden soll.

3.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Mithilfe der Röntgendiffraktometrie (*engl. X-Ray Diffraction*) lassen sich die Phasenzusammensetzung, der Grad der Kristallinität oder auch die Größe eines Kristallits bestimmen. Dabei bleibt das untersuchte Material unbeschädigt.

Bei einer XRD-Messung wird die Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung unter einem Winkel θ beleuchtet. Wenn die Röntgenstrahlung an den Atomen, die meist in einer Gitterstruktur angeordnet sind, gestreut wird, kommt es unter einem bestimmten Einfallswinkel θ zu konstruktiver Interferenz. Mathematisch lässt sich das Phänomen an der Bragg-Gleichung erläutern:[11]

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (8)$$

Wobei n einem Vielfachen der Wellenlänge λ entspricht und d den Netzebenenabstand markiert. In einem Beugungsdiagramm wird dann an dem jeweiligen Winkel die Intensität des Beugungsreflexes registriert. Unter einem bestimmten Einfallswinkel wird die Bragg-Gleichung (8) erfüllt, und es lässt sich hieraus der Netzebenenabstand d bestimmen.

Die in der Arbeit dargestellten XRD-Messungen wurden von Ilse Glass am Bruker D8 ADVANCE ECO Diffraktometer mit Kupfer- K_α -Strahlung am Institut für Geowissenschaften der Universität Heidelberg durchgeführt, bei der die Messung kontinuierlich und schrittweise (mit $2\Theta = 0,02^\circ$) erfolgte. In erster Linie dienen die Daten zur Identifizierung kristalliner Phasen der zu untersuchenden Proben dieser Arbeit. Die auftretenden Beugungsreflexe im Diffraktogramm werden mit kristallographischen Datenbanken, wie z.B. dem ICSD [12], miteinander verglichen.

3.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Das Rasterelektronenmikroskop (*engl. scanning electron microscope*) ist eine physikalische Charakterisierungsmethode, die dazu dient, die Topographie, die Oberfläche der untersuchten Proben darzustellen oder auch die Materialzusammensetzung zu erfahren.

In einer Elektronenkanone wird in einem Hochvakuum ein gebündelter Elektronenstrahl mit Primärelektronen erzeugt, der auf die Probe trifft. Mithilfe von Ablenkspulen wird

der Elektronenstrahl zeilenweise über die Probe geführt, sodass ein Rasterbild auf dem Monitor entsteht. Treffen die Primärelektronen auf die Probe, werden Sekundärelektronen durch inelastische Streuung sowie Rückstreuielektronen durch elastische Streuung aus der Probe gelöst. Über einen Detektor werden diese Elektronen registriert und auf dem Monitor angezeigt. Wie stark der Elektronenstrahl mit der Probe wechselwirkt, hängt in erster Linie von der Beschleunigungsspannung der Primärelektronen genauso wie von der Ordnungszahl (Kernladungszahl Z) der Probe ab [13].

Für die vorliegende Arbeit wurden topografische Messungen an einem REM der Firma Zeiss (Typ LEO 1530) am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg durchgeführt. Das REM ist mit zwei Sekundärelektronendetektoren zentral und verkippt zur Elektronenstrahlachse ausgestattet. Als Präparation vor der Messung wird jeweils eine kleine Menge des Aktivmaterials auf ein selbstklebendes Kohlenstofftape verteilt, welches sich auf einen für die Messung geeigneten Probenhalter befindet. Daraufhin werden die Proben mit einer sehr dünnen Goldschicht überzogen, um die Proben vor einer elektrischen Aufladung zu bewahren und Bildfehler zu reduzieren.

3.3 Elementaranalyse (CHN)

Die Elementaranalyse ist eine quantitative Messung des prozentualen Gehalts der Elemente Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H) und Stickstoff (N) einer Probe. Das zu untersuchende Material wird bei etwa 1200°C explosionartig verbrannt. Dabei entstehen dann Gase wie z.B. CO_2 , H_2O und NO_x , die mit einem Trägergas (z.B. Helium) abtransportiert werden. Anschließend wird das Gasgemisch durch einen Gaschromatographen getrennt und einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor zugeführt. Die voneinander getrennten Peakflächen geben den Rückschluss auf den prozentualen Anteil der Elemente [8].

Die dargestellten CHN-Messungen wurden am Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg von C. Vetter mittels des Vario MICRO Cubes der Firma Elementar untersucht. Die Unsicherheit der Messung ergibt sich aus der Einwaage sowie dem Gerätefehler. Der Fehler wird insgesamt auf 0,5% geschätzt.

3.4 Zyklische Voltammetrie (CV)

Die elektrochemische Messmethode zyklische Voltammetrie (*engl. **Cyclic voltammetry***) dient dazu, Redoxreaktionen (Oxidations- und Reduktionsprozesse) eines chemischen Stoffs innerhalb eines bestimmten Spannungsbereichs zu erfassen [14]. An einer Arbeitselektrode (die Elektrode mit dem Aktivmaterial im vorliegenden Fall) wird das Potential mithilfe einer Referenzelektrode (hier: eine Lithiummetallelektrode) genau bestimmt. Das Potentialostat verbindet die Elektroden, hält die Spannungsänderung konstant und misst den Strom bei der Reaktion. Der gemessene Strom wird gegen die Spannung aufgetragen.

Ausgehend von einem Startpotential, meist die Leerlaufspannung (*engl. open circuit voltage, OCV*), wird eine Dreiecksspannung durchlaufen, bis ein Endpotential (Umkehrpotential) erreicht wird, wobei an diesem Potential der chemische Stoff reduziert ist ($A^+ + e^- \rightarrow A$). Daraufhin erfolgt die Messung zurück zum Startpotential, wobei der Stoff nun den Oxidationsprozess ($A \rightarrow A^+ + e^-$) durchläuft. Die eben beschriebene Reihenfolge von Reduktion und Oxidation resultiert daraus, da die gebauten Batteriezellen anfangs aufgeladen sind. Außerdem orientiert sich diese Arbeit an der IUPAC-Konvention, was bedeutet, dass bei dem Oxidationsprozess ein Strom mit positivem Vorzeichen und bei dem Reduktionsprozess ein Strom mit negativem Vorzeichen läuft. Die verwendete Scan-Rate wird im Rahmen dieser Arbeit auf $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ gesetzt. Mit Variation der Scanrate können Rückschlüsse auf die elektrochemische Kinetik der Elektrode getroffen werden.

Mit einem Abgleich der entsprechenden Potentialwerte, an denen Oxidation und Reduktion stattfinden, mit Literaturdaten kann man Aufschluss darüber erhalten, was für ein chemischer Stoff reagiert. Die gemessene Halbwertsbreite eines Peaks liefert einen Indiz über die Kinetik der Reaktion. Die CV-Messungen wurden an den Messstationen *Biologic BCS805 battery cycler series* und *Biologic VMP3 potentiostat* durchgeführt.

3.5 Galvanostatische Zyklierung (GCPL)

Um das Ladungsverhalten von Batterien, sowie deren Speicherkapazität zu untersuchen, verwendet man die sogenannte galvanostatische Zyklierung mit einem beschränkten Potential (*engl. Galvanostatic Cycling with Potential Limitation*), um Tiefentladungs- und Überladungseffekte zu vermeiden [15]. Dabei fließt ein konstanter Strom, der auf die elektrochemische Masse der Elektrode normiert ist, durch die Batterie. Die auf die Masse normierte spezifische Kapazität C_{spez} lässt sich durch zeitliche Integration für einen Ladezyklus mit einer Stromstärke I wie folgt berechnen:

$$C_{spez} = \frac{1}{m} \int_0^t I(t) dt \quad (9)$$

Die theoretische spezifische Speicherkapazität, die ebenfalls auf die Masse des Aktivmaterials genormt ist, lässt sich anhand der folgenden Gleichung berechnen [16]:

$$C_{theo} = z \cdot \frac{F}{M} \quad (10)$$

Die Größe z gibt die Anzahl der abgegebenen Elektronen an. F beschreibt die Faradaykonstante mit einem Wert von 26.801 mAh/g und M ist die molare Masse des jeweilig verwendeten Aktivmaterials. Die Einheit der Speicherkapazität ist demnach mAh/g und die der Stromstärke mA/g . Mithilfe der spezifischen Speicherkapazität lässt sich die Information gewinnen, wie viel Ladungsmenge umgesetzt worden ist, und wie hoch der Gehalt

an eingelagerten Lithiumionen im Elektrodenmaterial ist.

Folgt das Potential einem Nernst'schen System, so flacht das Potential in der Nähe eines Gleichgewichtspotentials eines Redoxpaares wie ein Plateau ab. Solche Plateaus im GCPL entsprechen den Redoxpeaks in einer CV-Messung. Für Anodenmaterialien erfolgt die Messung wie auch beim CV in einem Spannungsbereich von 0,01 V bis 3,00 V, unter anderem auch den enthaltenden Leitruf (engl. *Carbon Black*) mitzuberechnen. Die GCPL-Messungen wurden an den gleichen Messstationen, wie schon in Abschnitt 3.3 erwähnt, durchgeführt.

Eine weitere physikalische Größe zur Beschreibung der Effizienz von Akkumulatoren ist die Coulombische Effizienz, die das Verhältnis von entnehmbarer Ladungsmenge zu zugeführter Ladungsmenge, angibt. Diese Größe ähnelt dem Wirkungsgrad aus der Thermodynamik und lautet [17]:

$$\eta_C = \frac{Q_{entn}}{Q_{zugef}} \quad (11)$$

4 Elektrochemische Studien zu MoO_x/C -Kompositen

Die untersuchten MoO_x/C -Komposite wurden von Peng Guo mittels der Sol-Gel-Methode hergestellt. Zuerst wurden $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (Hexaammoniumheptamolybdat) und $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (Zitronensäure) mit Wasser zusammengegeben. Anschließend wird die Stoffmischung gerührt und auf 120°C erhitzt, bis das enthaltene Wasser verdampft ist. Das Produkt wird als (thermisch) unbehandeltes MoO_x/C bezeichnet. Ein Teil des Produkt wird mit 400°C Argongas erhitzt. Dieses Produkt wird dann als das thermisch behandelte MoO_x/C bezeichnet.

4.1 MoO_x/C - unbehandelt

Zuerst wird das thermisch unbehandelte Material MoO_x/C näher untersucht, indem physikalische und elektrochemische Messungen durchgeführt werden. Die CHN-Messung ergab, dass der Kohlenstoffanteil dieser MoO_x/C -Probe bei etwa 17,4% liegt. Der Einfachheit halber wird die Probe im Folgenden mit „ MoO_x/C -unbehandelt“ bezeichnet.

4.1.1 Physikalische Charakterisierung

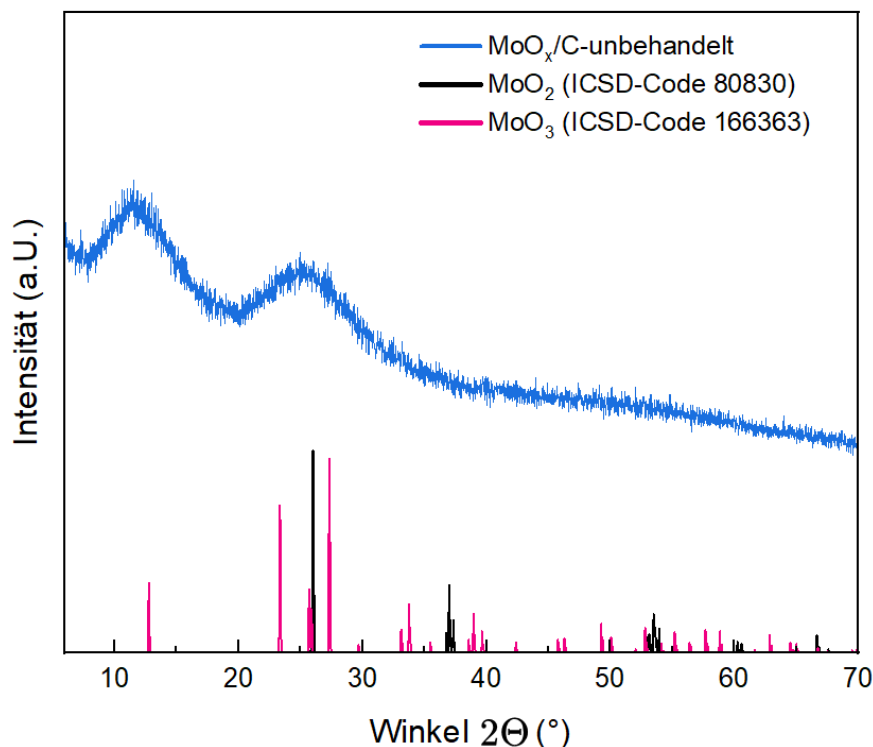


Abbildung 4: XRD-Messung der Probe MoO_x mit Vergleichsdaten von MoO_2 und MoO_3 aus der ICSD-Datenbank [12]

Um zu Aufschluss darüber zu erhalten, ob es sich bei dem untersuchten Material wirklich um MoO_x/C handelt, wurde eine XRD-Messung durchgeführt. Wie man anhand Ab-

bildung 4 erkennt, ist die Intensität der Beugungspeaks im untersuchten Winkelbereich signifikant unterdrückt. Zwei breite Peaks sind bei $11,3^\circ$ und $25,1^\circ$ zu erkennen. Der kristallographische Datenabgleich lässt keine eindeutige Schlussfolgerung zu, ob es sich beim untersuchten Material um MoO_3 und MoO_2 handelt. Der Peak bei $11,3^\circ$ liegt am nächsten dem Peak bei $12,7^\circ$ von MoO_3 , was vermuten lässt, dass es sich teils um MoO_3 handeln könnte. Dagegen kann man den Peak bei $25,1^\circ$ weder den Beugungspeaks von MoO_2 oder MoO_3 eindeutig zuordnen. Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass das MoO_x/C durch Einfluss des Kohlenstoffs in einen amorphen Zustand übergegangen ist [4] und/oder eine kleine kristalline Größe aufweisen [18].

Darüber hinaus wurden REM-Bilder erstellt, um einen Einblick in die Morphologie der Probe zu erhalten. Zu sehen sind in Abbildung 4 unregelmäßig geformte Strukturen einzelner Partikel, die eine Breite und Länge von um die $5\text{-}6\text{ }\mu\text{m}$ haben. Jedoch lässt sich aus den Aufnahmen noch keine Erkenntnis ableiten.

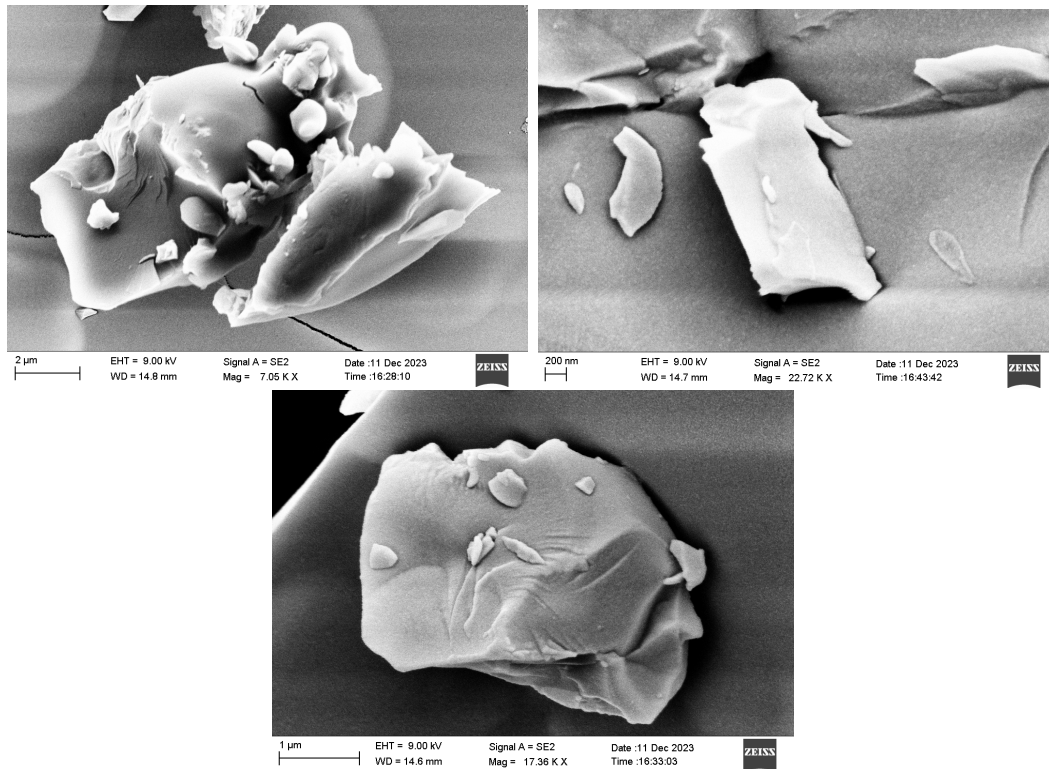


Abbildung 5: REM-Aufnahmen der Probe MoO_x/C -unbehandelt mit den Maßstäben $1\text{ }\mu\text{m}$, $2\text{ }\mu\text{m}$ und 200 nm

4.1.2 Elektrochemische Charakterisierung

Die zyklische Voltammetrie, wie in Abbildung 5 zu sehen ist, wurde mit einer Scanrate von $0,1\text{ mV s}^{-1}$ in einem Spannungsbereich von $0,01$ bis $3,0\text{ V}$ durchgeführt. Die OCV liegt hier bei etwa $2,68\text{ V}$. Auffällig ist zumal, dass alle zu erkennenden Peaks sehr schwach ausgeprägt sind, die laut G.S. Zakharova et al [5] auf die geringe Kristallinität zurückzuführen

sind. Bei etwa 0,7 V ist im ersten Zyklus ein irreversibler Reduktionspeak R_{SEI} vorzufinden. Dieser entsteht durch die Zersetzung des Elektrolyten und durch die Bildung und Entstehung einer SEI-Schicht, der konsistent mit den Ergebnissen mit Luo et al. ist [19]. Das Redoxpaar O_1/R_1 bei 0,15 V/0,02 V resultiert daraus, dass Lithiumionen in den enthaltenen Kohlenstoff interkalieren [4]. Die Reduktionspeaks R_2 bei 0,90 V und R_3 bei 1,24 V werden mit dem Phasenübergang von monoklin zu orthorhombisch und zurück zu monoklin infolge der Einlagerung der Lithiumionen in das MoO_x begründet [20]. Bei der Interkalation des Lithiums entsteht Li_xMoO_2 . Die zu den Reduktionspeaks gehörenden Oxidationspeaks liegen bei $O_2 = 1,01$ V und $O_3 = 1,42$ V und stellen den Delithiierungsprozess dar. Auch nach 10 Zyklen verhalten sich die Redoxpeaks O_2/R_2 und O_3/R_3 stabil, was auf eine gute Reversibilität der De-/Interkalation der Lithiumionen hindeutet [19].

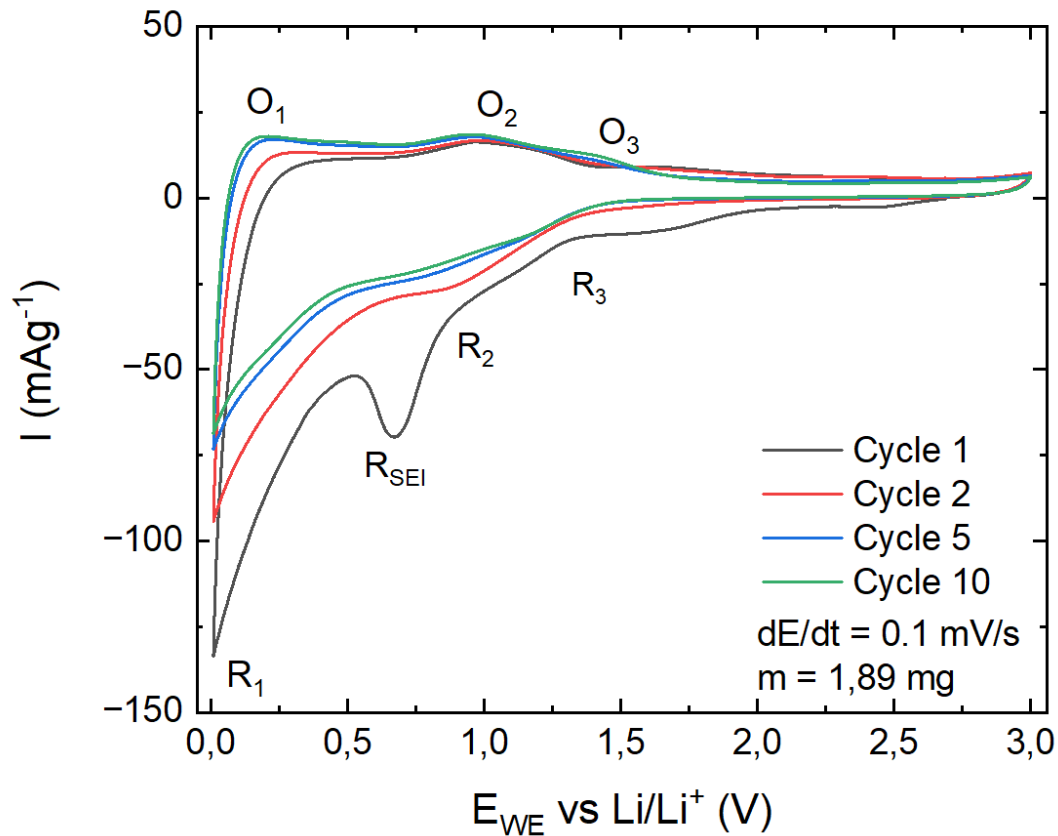


Abbildung 6: CV-Messung von MoO_x/C mit 4 dargestellten Zyklen, gemessen mit $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ innerhalb des Spannungsbereichs von 0,01-3,00 V

Das GCPL in Abbildung 7, welches in einem Spannungsbereich von 0,01-3,00 V mit einem Ent-/Ladestrom von 100 mAh g^{-1} gemessen wurde, zeigt die Kapazität der Batterie im Laufe von 200 Zyklen. Die anfängliche Lithiierungskapazität liegt bei etwa $157,3 \text{ mAh g}^{-1}$ und für die anfängliche Delithiierung bei $55,1 \text{ mAh g}^{-1}$. Die Coulombische Effizienz (CE) liegt dabei etwa 36% im ersten Zyklus, der auf die Bildung und Entstehung einer SEI-Schicht zurückgeht. Man sieht ebenfalls im zugehörigen CV (vgl. Abb. 6) wie ausgeprägt

der Peak bei R_{SEI} ist. Der Verlauf der Kapazität deutet nach wenigen Zyklen auf eine Stabilität hin und liegt bei $51,1 \text{ mAh g}^{-1}$ im 50. Zyklus. Lei Guo et al. [6] haben in ihrer Publikation für MoO_x/C nach 50 Zyklen eine Kapazität von etwa 199 mAh g^{-1} festgestellt, wohingegen laut dem GCPL in Abbildung 6 nur $51,1 \text{ mAh g}^{-1}$ im selben Zyklus zu sehen sind, und somit nur einem Viertel etwa. Dennoch ist als Gemeinsamkeit festzustellen, dass bei [6] die Kapazität über 100 Zyklen betrachtet eine reversible Zyklenstabilität zeigt. Im Vergleich dazu zeigt Abbildung 7 auch den Kapazitätsverlauf von reinem MoO_3 . Deutlich zu erkennen sinkt die Kapazität sehr schnell von anfänglich $887,2 \text{ mAh g}^{-1}$ kontinuierlich auf etwa $86,4 \text{ mAh g}^{-1}$ bis zum 50. Zyklus ab. Der rapide Verlauf der Kapazität lässt sich dadurch erklären, dass durch die De- bzw. Lithiierung in das MoO_3 das Volumen maßgeblich verändert wird [21].

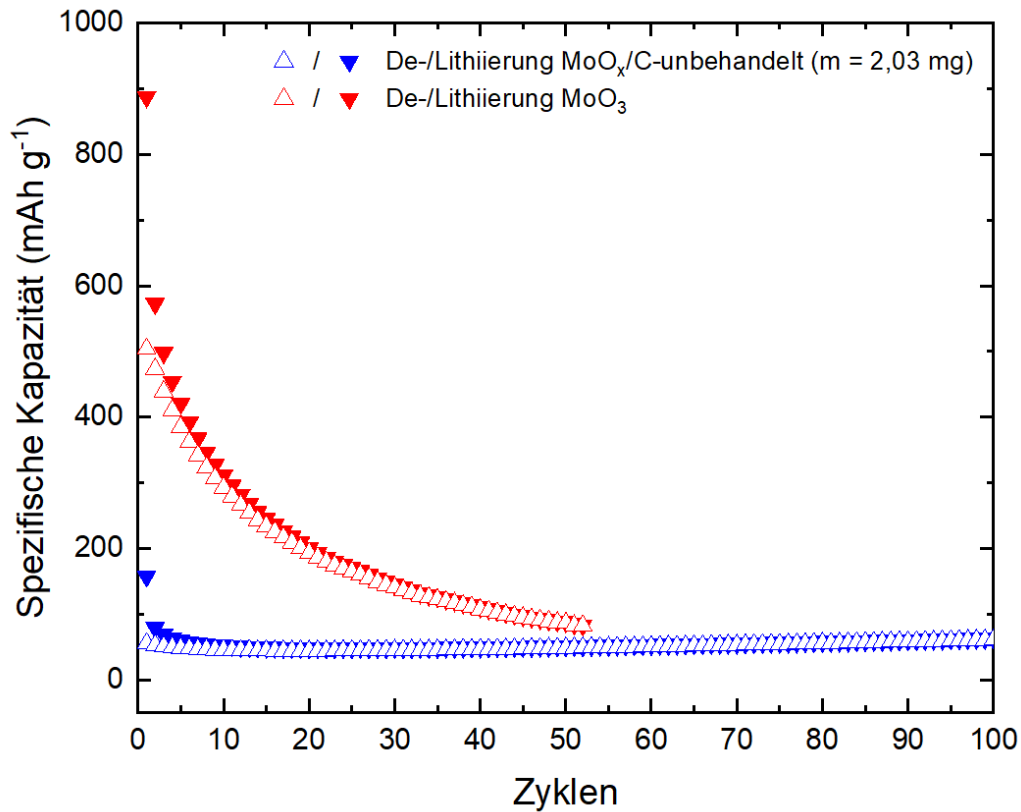
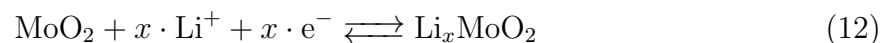


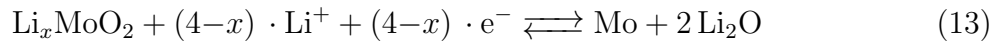
Abbildung 7: GCPL-Messung von MoO_x/C -unbehandelt in einem Spannungsbereich von 0,01-3,00 V mit einem Strom von 100 mA g^{-1} von MoO_3 , gemessen von Peng Guo [10]

4.1.3 Diskussion

Im zyklischen Voltammogramm (siehe Abbildung 6) wurde vermutet, dass die vorhandenen Redoxpeaks O_2/R_2 und O_3/R_3 auf die Interkalation der Lithiumionen in das MoO_x hindeuten, was durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden kann [5]:



wobei $0 \leq x \leq 0,98$ gilt. Dies bedeutet, dass bei der Lithiierung nur fast ein Li^+ -Ion in MoO_x interkaliert und theoretisch etwa 210 mAh g^{-1} zu erwarten wären. Das entstandene Li_xMoO_2 (Lithiummolybdat) weist aber eine schwache Kinetik sowie eine geringe elektrische Leitfähigkeit auf. Es verhindert die anschließende Konversion, obwohl es aus thermodynamischer Sicht überhalb von $0,01 \text{ V}$ möglich wäre [10]. Die weiteren drei Li^+ -Ionen entstehen durch eine stattfindende Konversionsreaktion, welche durch Reaktionsgleichung (13) beschrieben wird. Dabei findet eine Zersetzung von Li_xMoO_2 in elementares Mo und Li_2O statt, wodurch die Kapazität insgesamt steigt und der theoretische Wert von 838 mAh g^{-1} erreicht werden kann.



Die Zersetzung führt des Weiteren zu einer amorphen Struktur der Produkte, weil die Kristallinität durch das Zyklieren maßgeblich geschwächt wird. Das führt zu einer verbesserten Kinetik der Li^+ -Ionen und wird von der Fachliteratur als Aktivierungsprozess bezeichnet, was typisch bei Metalloxiden ist [19][22]. Dies zeigt sich auch in Abbildung 7 und erklärt vermutlich die leicht ansteigende Kapazität bis zum 100. Zyklus.

Viele Publikationen [5][19][22][23] beschreiben, dass sich ein deutlicher Reduktionspeak unterhalb von 1 V bildet, der aber im Voltammogramm (siehe Abbildung 6) nicht zu sehen ist und darauf deuten lässt, dass die Konversionsreaktion nicht aufgetreten ist. Die sehr geringe Kapazität in der galvanostatischen Zyklierung gemäß Abbildung 7 zeigt, dass wahrscheinlich nur die Lithiuminterkalation, aber nicht die Konversion stattgefunden hat [22].

4.2 MoO_x/C bei 400°C thermisch nachbehandelt

Als nächstes werden die beiden thermisch nachbehandelten MoO_x/C -Komposite mit den gleichen Messmethoden durchgeführt. Die thermische Nachbehandlung ist deshalb so interessant, weil sie die Morphologie des Aktivmaterials verändern kann und dementsprechend die elektrochemischen Eigenschaften. Der Kohlenstoffanteil der ersten Probe konnte aufgrund des vollständigen Aufbrauchs des Materials nicht mehr bestimmt werden, wird jedoch auf $\leq 17,4\%$ geschätzt. Es könnte sein, dass ein Anteil des Kohlenstoff bei der thermischen Behandlung verloren geht, denn die Fachliteratur beschreibt, dass Kohlenstoff bei einer thermogravimetrischen Analyse zwischen 300°C und 600°C nachgewiesen wird [5][21]. Xiao-yan Li et al. stellen sogar einen niedrigeren Kohlenstoffanteil bei Erhöhung der Temperatur fest, was die vorhin genannte Hypothese bezüglich des geschätzten Kohlenstoffanteils vermutlich bestätigt [24]. Die Probe wird im Folgenden als „ MoO_x/C -wärmebh1“ bezeichnet. Bei der zweiten Probe beträgt laut CHN-Analyse der Kohlenstoffanteil $34,1\%$ und wird im Folgenden als „ MoO_x/C -wärmebh2“ gekennzeichnet.

4.2.1 Physikalische Charakterisierung

Im dargestellten Diffraktogramm in Abbildung 8 sind die Peaks der beiden Proben bei etwa $25,1^\circ$ noch schwächer ausgeprägt als im XRD von MoO_x/C -unbehandelt (siehe Abbildung 4). Das MoO_x/C -wärmbh2 hat von allen drei Proben insgesamt den schwächsten Beugungspeak. Auch hier liegt die Probe in viel zu amorpher Form vor, sodass sich keine scharfen Peaks zeigen und eine eindeutige Zuordnung des MoO_x nicht möglich ist. Die Erkenntnis, dass die thermische Behandlung Einfluss auf die Kristallinität der Probe nimmt und die Amorphizität begünstigt, wird auch bei Hui Xu et al. festgestellt. Denn der Peak bei ungefähr $11,7^\circ$ ist nicht mehr zu sehen, was darauf hindeutet, dass durch das Erhitzen Mo^{6+} zu Mo^{4+} reduziert wird, weil die Kristallinität des Materials geschwächt wird [4].

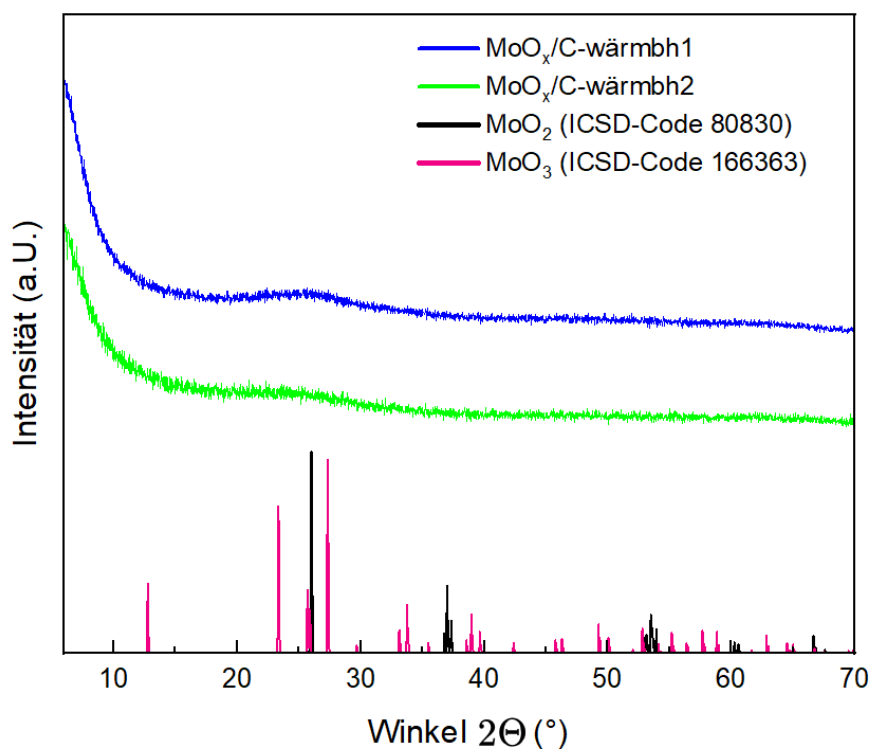


Abbildung 8: XRD-Messung von MoO_x/C -wärmbh1 und MoO_x/C -wärmbh2 mit Vergleichsdaten von MoO_2 und MoO_3 aus der ICSD-Datenbank [12]

Auch zu diesen Proben folgen nun REM-Aufnahmen: wie man anhand von Abbildung 9 erkennt, weist die Morphologie eine löchrige bzw. eine hierarchisch-poröse Struktur auf, deren Löcher ein Durchmesser von ca. $2\text{--}3\text{ }\mu\text{m}$ haben, jedoch aber nicht gleich groß sind. Offensichtlich hat die thermische Behandlung des MoO_x/C einen erheblichen Einfluss auf die Morphologie. Hui Xu et al. bestätigen, dass die Wärmebehandlung die Morphologie des MoO_x/C verändern kann [4]. Interessant ist zudem, dass diese hierarchisch-poröse Struktur mit zunehmenden Kohlenstoffanteil im MoO_x/C -wärmbh2 (siehe Abbildung 10) wieder verloren geht. Die hierarchische Struktur wird aufgebrochen [25], sodass ei-

ne unregelmäßige, lose Struktur zu sehen ist und den REM-Aufnahmen von MoO_x/C -unbehandelt stark ähnelt. Das lässt vermuten, dass ebenso die Erhöhung des Kohlenstoffanteils bzw. die Erhöhung des Zitronensäureanteils in der Synthetisierung die Morphologie des thermisch behandelten MoO_x/C mit Einfluss auf die Kapazität ändert. Ein ebenso zu berücksichtigender Aspekt ist, dass die REM-Aufnahmen nur von einem Ausschnitt der untersuchten Probe und nicht von der ganzen Probe, die auf dem Probenhalter montiert war, erstellt wurden, sodass es auch sein könnte, dass der nicht untersuchte Rest des Materials eine andere Morphologie aufweist.

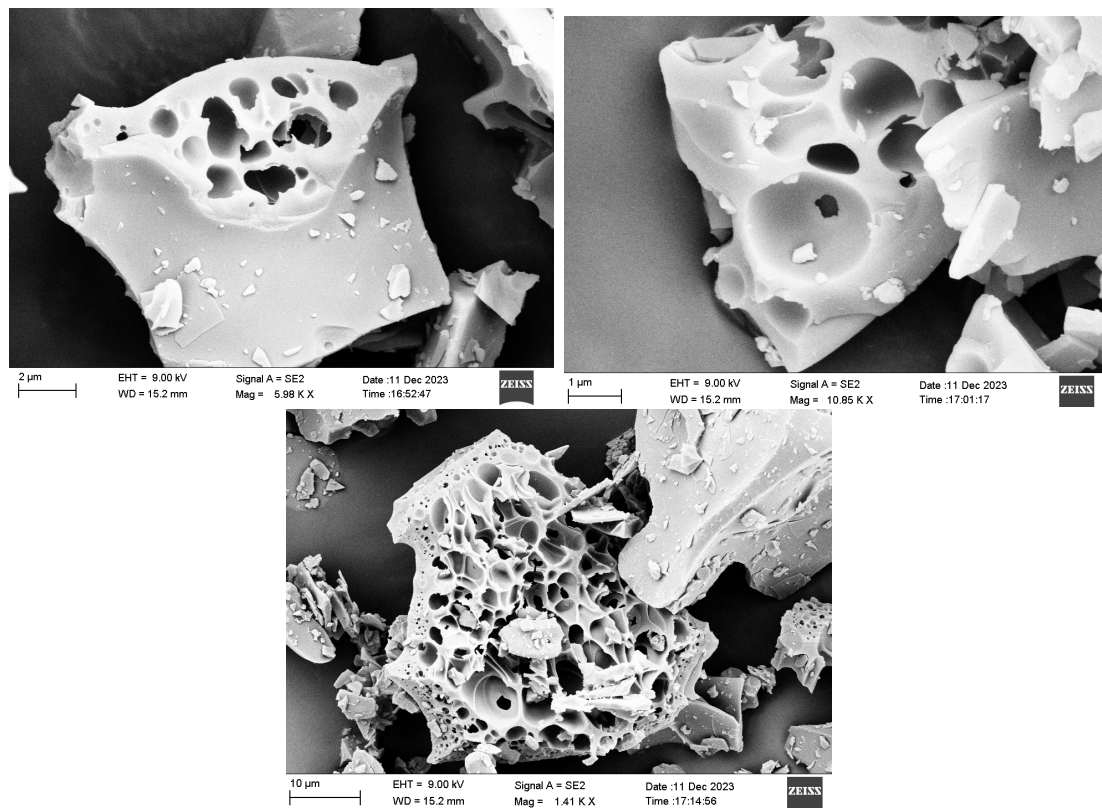
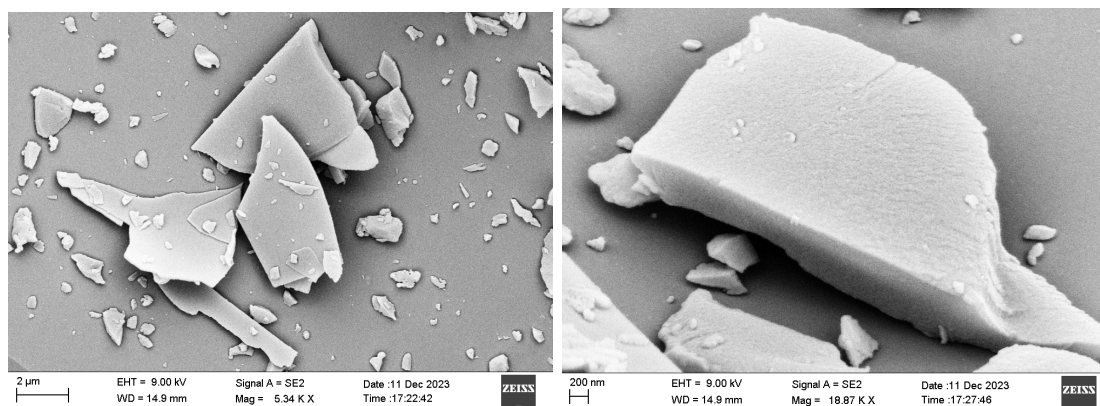


Abbildung 9: REM-Aufnahmen der Probe MoO_x/C -wärmebh1



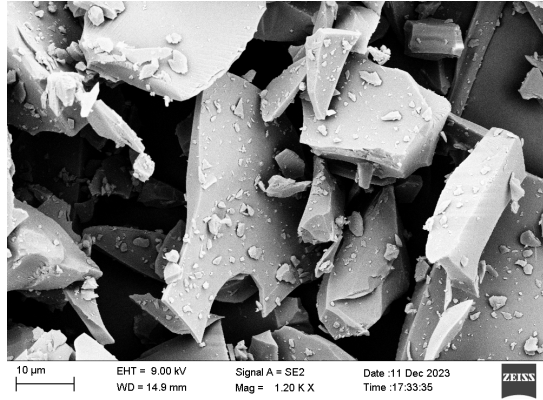


Abbildung 10: REM-Aufnahmen der Probe MoO_x/C -wärmebh2

4.2.2 Elektrochemische Charakterisierung

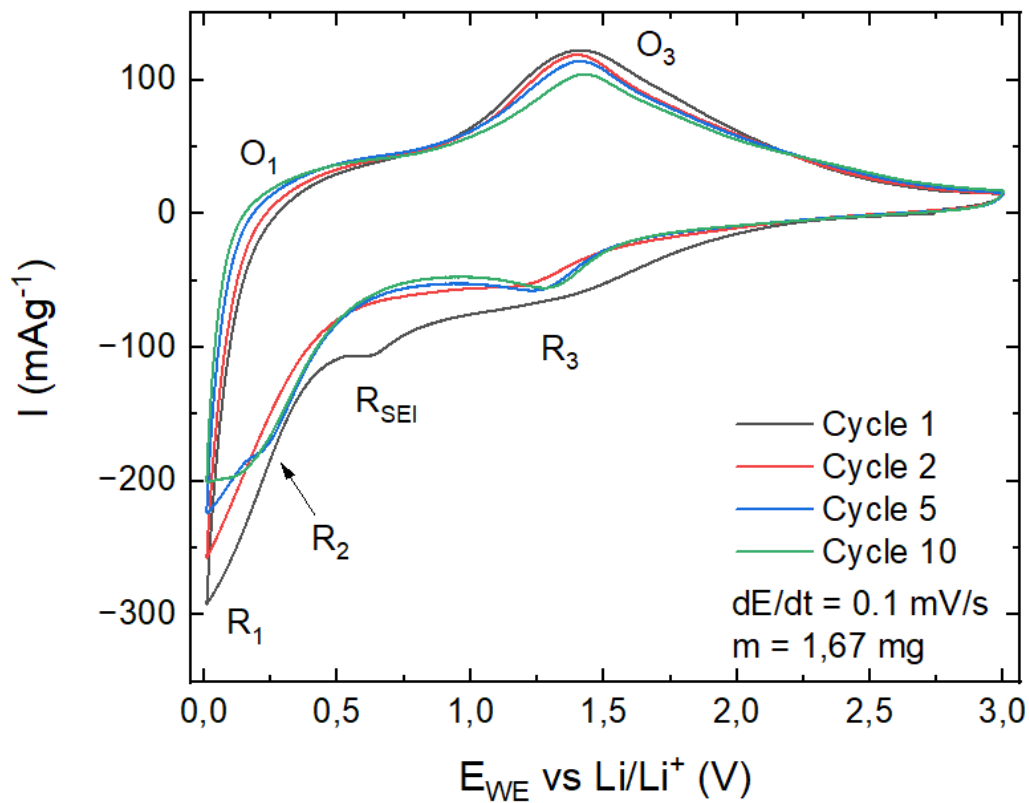


Abbildung 11: CV von MoO_x/C -wärmebh1, gemessen mit $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ innerhalb des Spannungsbereichs von $0,01\text{--}3,00 \text{ V}$

Das Voltammogramm von MoO_x/C -wärmebh1 ist in Abbildung 11 zu sehen. Die OCV liegt hier bei $2,74 \text{ V}$. Die Scanrate liegt ebenfalls bei $0,1 \text{ mV s}^{-1}$, gemessen im Spannungsbereich von $0,01 \text{ V}$ bis $3,0 \text{ V}$. Bei etwa $0,6 \text{ V}$ ist ein irreversibler Reduktionspeak im ersten Zyklus zu erkennen, der wiederum mit der Bildung einer SEI-Schicht begründet werden kann und in den nächsten Zyklen nicht mehr zu erkennen ist. Außerdem ist ein deutlich

erkennbares Redoxpaar O_3/R_3 bei 1,39 V/1,19 V zu sehen, das der De-/Interkalation von Li^+ -Ionen zuzuordnen ist. Die schon bei MoO_x/C -unbehandelt erwähnte Phasentransformation findet auch hier statt. Das Redoxpaar O_1/R_1 bei etwa 0,15 V/ 0,02 V ist wiederum auf die Lithiumionen-Interkalation in das Kohlenstoff zurückzuführen. Der Spannungsverlauf überlappt sich bis zum fünften Zyklus beim Redoxpaar O_2/R_2 , nimmt jedoch zum zehnten Zyklus geringfügig ab. Daher ist vermutlich davon auszugehen, dass die De-/Lithiierung über mehrere Zyklen betrachtet keine ausreichend gute reversible Stabilität hervorbringt.

Im Gegensatz zum Voltammogramm der unbehandelten Probe (siehe Abbildung 6) zeigt sich im fünften Zyklus bei ca. 0,25 V der Reduktionspeak R_2 , der bis zum zehnten Zyklus etwas abflacht. Der Peak R_2 deutet darauf hin, dass die Konversionsreaktion von MoO_x in elementares Mo und Li_2O stattgefunden hat als bei MoO_x/C -unbehandelt. Es ist typisch, dass die Zersetzung in Mo und LiO_2 bei Spannungen unter 1,0 V stattfindet. Dieser Befund ist auch konsistent mit dem bei [5][22][23].

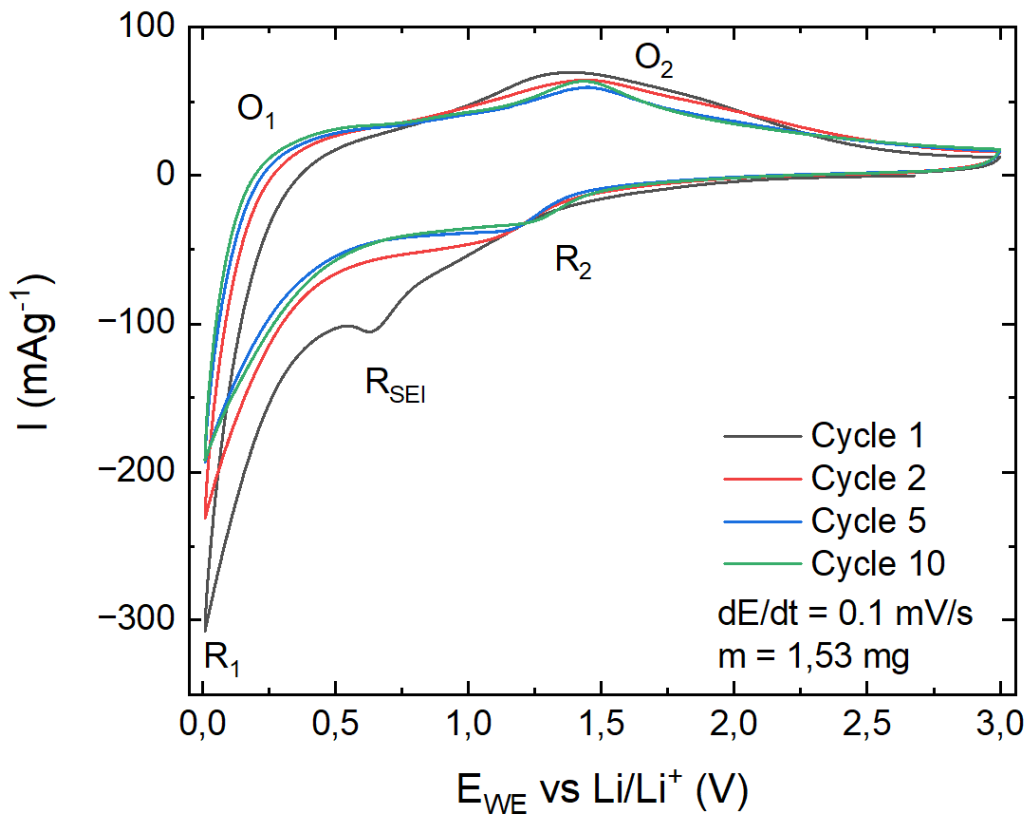


Abbildung 12: CV von MoO_x/C -wärmebh2, gemessen mit $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ innerhalb des Spannungsbereichs von 0,01-3,00 V

Im Voltammogramm von MoO_x/C -wärmebh2 beträgt die OCV 2,69 V. Wie schon bei MoO_x/C -wärmebh1 (siehe Abbildung 11) findet sich bei 0,6 V ein irreversibler Reduktionspeak wiederum aufgrund der Bildung einer SEI-Schicht. Das Redoxpaar O_2/R_2 bei 1,42

V/ 1,11 V ist fast identisch zum Redoxpaar O_3/R_3 von MoO_x/C -wärmeh1 und weicht nur leicht im Spannungswert ab. Das Redoxpaar O_1/R_1 ist wiederum der Lithiierung in den Kohlenstoff zuzuordnen. Unterhalb von R_{SEI} findet sich kein weiterer Reduktionspeak, der die Schlussfolgerung zulässt, dass keine oder nur eine begrenzte Konversionsreaktion stattgefunden hat. Da sich die Zyklen ab dem fünften Zyklus überlappen, kann man von einer reversiblen Stabilität ausgehen, die im dazugehörigen GCPL zu sehen ist.

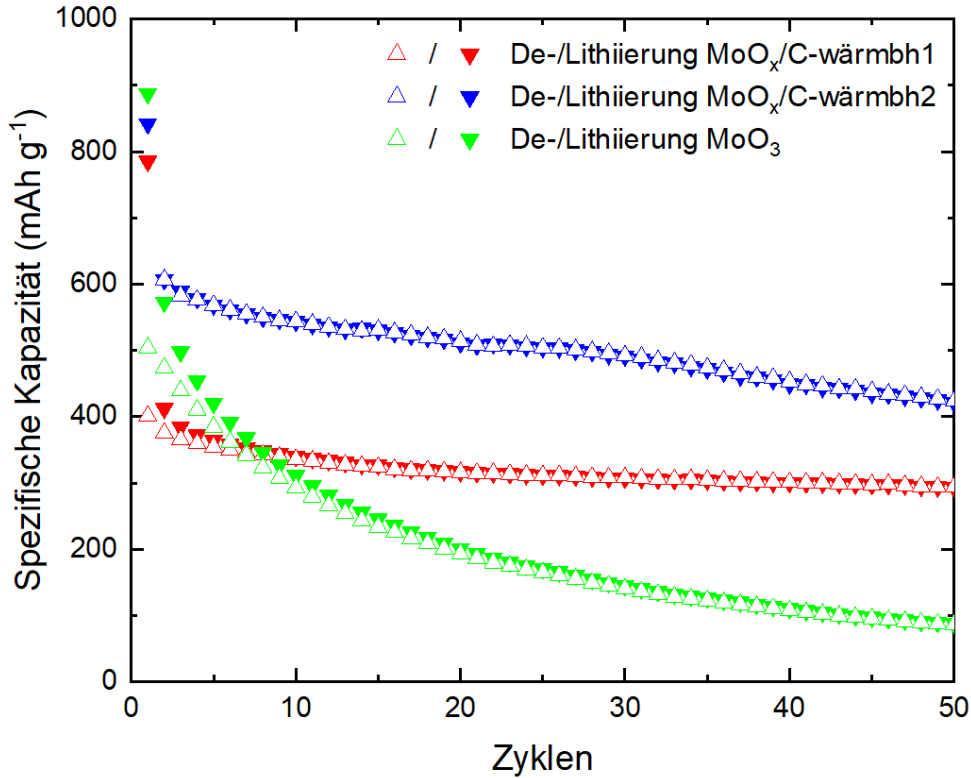


Abbildung 13: GCPL-Messung von MoO_x/C -wärmeh1 und MoO_x/C -wärmeh2 in einem Spannungsbereich von 0,01-3,00 V mit einem Strom von 100 mA g^{-1} und mit reinem MoO_3 als Vergleich, gemessen von Peng Guo [10]

Das zugehörige GCPL in Abbildung 13 zeigt für MoO_x/C -wärmeh1 eine anfängliche Kapazität $842,0 \text{ mAh g}^{-1}$ für die Lithiierung und $606,8 \text{ mAh g}^{-1}$ für die Delithiierung. Die Coulombische Effizienz liegt dabei bei $72,0\%$. Für MoO_x/C -wärmeh2 ergibt sich eine Anfangskapazität von $785,1 \text{ mAh g}^{-1}$ für die Lithiierung und für die Delithiierung $401,1 \text{ mAh g}^{-1}$. Hierfür ergibt sich eine Coulombische Effizienz von etwa $51,1\%$. Die niedrige Effizienz im ersten Zyklus geht wiederum auf die Bildung und Entstehung der SEI-Schicht zurück. Die unterschiedliche hohe CE unter den Proben geht vermutlich darauf zurück, dass die CE umso niedriger ist, je größer die Oberfläche des elektrochemischen Aktivmaterials ist und somit mehr Kontakt mit dem Elektrolyten innerhalb der Halbzelle hat. Dadurch wird vermutlich eine dickere SEI-Schicht aufgebaut. Diese Erkenntnis ist konsistent mit [4]. Im Verlaufe des Zyklierens sinken die Kapazitäten beider Proben leicht ab, wobei MoO_x/C -wärmeh2 ab dem 20. Zyklus in etwa bei 300 mAh g^{-1} einen stabilen

Kapazitätsverlauf zeigt, während MoO_x/C -wärbh1 bis zum 50. Zyklus einen moderaten Abfall der Kapazität zeigt und bei $423,2 \text{ mAh g}^{-1}$ liegt. Insgesamt liegt die Kapazität des MoO_x mit dem niedrigerem Kohlenstoffanteil deutlich über dem MoO_x mit erhöhtem Anteil. Zum Vergleich mit den untersuchten Proben sieht man die GCPL-Messung von reinem MoO_3 ohne Kohlenstoff im Verbund mit dem charakteristischen rapiden Kapazitätsverlust innerhalb weniger Zyklen. Nach 50 Zyklen liegt die Kapazität deutlich unter der Kapazität der thermisch behandelten MoO_x/C -Proben.

Die theoretisch erreichbaren Kapazitäten MoO_x/C -wärbh1 und MoO_x/C -wärbh2 liegen bei $\geq 588 \text{ mAh g}^{-1}$ und bei 509 mAh g^{-1} . An dieser Stelle wird darauf hingewiesen, dass bei der Berechnung der theoretischen Kapazitäten der 20%-Anteil (siehe 2.3) des zusätzlich beigefügten Kohlenstoffs für die Beschichtung der Elektrodenetze ebenso mitberücksichtigt werden muss, weil dieser Kohlenstoffanteil auch einen elektrochemischen Beitrag liefert. Die Kapazität von MoO_x/C -wärbh1 liegt in den ersten zehn Zyklen sehr nah am theoretischen Wert, wobei der theoretische Wert aber wegen der Unsicherheit bezüglich des Kohlenstoffanteils im MoO_x/C -Komposit höher liegen kann. Dagegen liegen die Kapazitätswerte von MoO_x/C -wärbh2 um etwa 22% in den ersten zehn Zyklen unter dem theoretischen Wert, wobei die Diskrepanz im Verlauf des Zyklieren größer wird.

Die prozentuale Abweichung der gemessenen Kapazitätswerte von MoO_x/C -wärbh1 und 2 beträgt bei exemplarischer Betrachtung des 20. Zyklus etwa 39%, wohingegen sich die theoretischen Kapazitäten beider Proben untereinander nur um 14% unterscheiden. Das lässt die Schlussfolgerung zu, dass die unterschiedlichen Relationen zwischen MoO_x und Kohlenstoff die Kapazitätsdifferenz nicht ausreichend erklären. Vermutlich kann die hierarchisch-poröse Struktur von MoO_x/C -wärbh1, die bei MoO_x/C -wärbh2 nicht existiert, als mögliche Begründung für die Unterschiede in der Kapazität herangeführt werden.

4.2.3 Diskussion

Es zeigt sich, dass vermutlich nicht nur die thermische Nachbehandlung des MoO_x/C einen Einfluss auf die spezifische Kapazität, sondern auch die Erhöhung des Kohlenstoffanteils. Abbildung 14 veranschaulicht, welche Kapazitäten erreicht werden, wenn das Verhältnis von MoO_x zu Kohlenstoff verändert wird. Dabei wurden zusätzlich Daten aus der Fachliteratur als Vergleich herangezogen, die ebenfalls thermisch behandeltes MoO_x/C bei gleicher Stromstärke (100 mA g^{-1}) gemessen haben. Außerdem wurde exemplarisch dazu der 20. Zyklus jeder Messung gewählt. Die Fehlerbalken der spezifischen Kapazität resultieren aus der Tatsache, dass die Kapazität über den gesamten Zyklenverlauf betrachtet vor und nach dem 20. Zyklus andere Werte annehmen kann; z.B. wenn der Kapazitätsverlauf keine reversible Stabilität aufweist - weder bei den gemessenen Proben in dieser Arbeit noch in der Fachliteratur. Der Fehlerbalken bezüglich des Kohlenstoffanteils wird laut der Mes-

unsicherheit der CHN-Analyse auf etwa 0,5% geschätzt. Die Fachliteratur gibt ihrerseits keine Auskunft über Messunsicherheiten gibt.

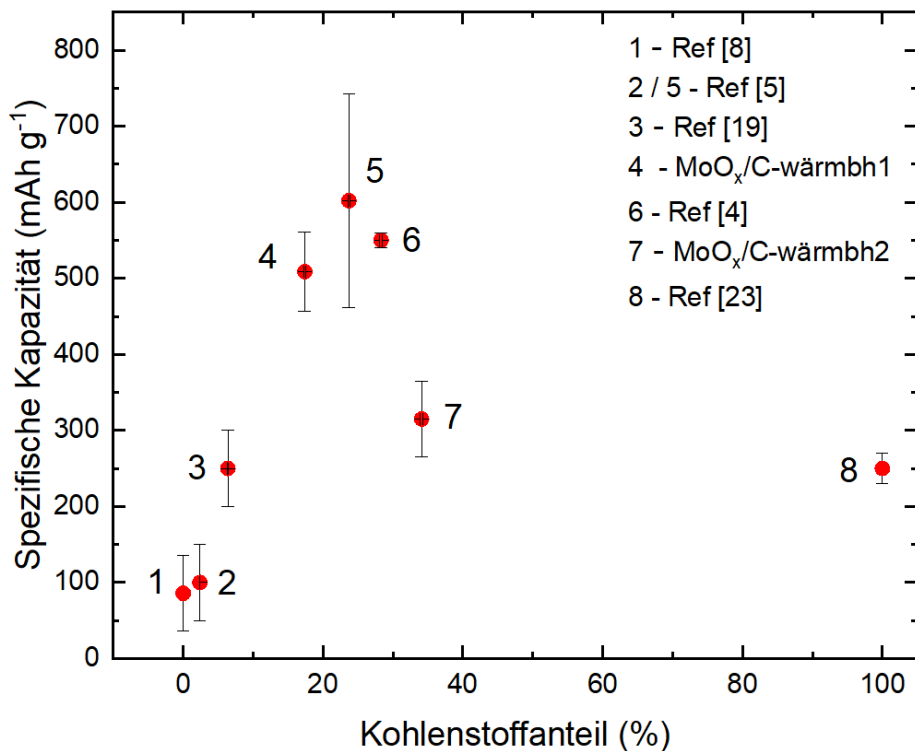


Abbildung 14: Übersicht über die erreichten spezifische Kapazitäten mit variierendem Kohlenstoffanteil

Es ist zu erkennen, dass bei reinem MoO_x ohne Kohlenstoff die Kapazität in etwa bei 86 mAh g⁻¹ liegt. Das liegt daran, dass das MoO_x durch De-/Lithieren sein Volumen verändert, was zu einer auftretenden Pulverisierung des Aktivmaterials führt. Pulverisierung meint, dass durch Li⁺-Interkalation in MoO_x das Material beschädigt wird und der Diffusionsweg der Li⁺-Ionen zusammenbricht [21][5][23]. Letztendlich führt der Kontaktverlust zwischen dem Aktivmaterial und dem Elektrolyten zum Kapazitätsverlust [26]. Um diesem Effekt entgegenzuwirken, hilft der Kohlenstoff dabei, die Volumenänderung zu unterdrücken und die elektrochemische Leitfähigkeit zu verbessern [6].

Mit zunehmenden Kohlenstoffanteil wird bei 23,7% die höchste Kapazität (602,5 mAh g⁻¹) erreicht und sinkt danach mit weiterer Erhöhung des Kohlenstoffs wieder ab, bis sie bei 100% - also ohne MoO_x - nur noch 250 mAh g⁻¹ beträgt. Die theoretische Kapazität von Kohlenstoff liegt bei 372 mAh g⁻¹, aber praktisch werden durch Messungen nur etwa 250 mAh g⁻¹ erzielt [27][28]. Dennoch reicht die alleinige Zugabe des Kohlenstoffs zum MoO_x nicht aus, um die Kapazität zu verbessern, was das GCPL (vgl. Abbildung 7) von MoO_x/C-unbehandelt gut zeigt. Daher hat die thermische Nachbehandlung einen entscheidenden Einfluss auf die Kapazität, weil eine hierarchisch-poröse Struktur aufgebaut

wird. Durch Ansammlung der Partikel und der Erhöhung der Oberfläche wird die Diffusion der Li^+ -Ionen erhöht, weil der Diffusionsweg verkürzt und somit die elektrochemische Aktivität verbessert wird [5][29]. Die vergrößerte Oberfläche erhöht ebenso den Kontakt des Aktivmaterials auf der Elektrode mit dem Stromabnehmer. Ein weiterer Vorteil, der sich aus der Morphologie ergibt, ist, dass durch die löchrigen Hohlräume in der Struktur die Volumenänderung bei der De-/Interkalation teilweise kompensiert werden sowie das Elektrolyt infundieren kann [24][6]. Insgesamt begünstigt die thermische Behandlung, dass mehr Li^+ -Ionen in MoO_x interkalieren können, und die Speicherkapazität gesteigert wird.

5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die vorliegende Arbeit untersuchte drei verschiedenen Proben von MoO_x/C hinsichtlich ihrer Reaktionsmechanismen und Speicherkapazität, um sie für die Eignung als Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien zu prüfen. Dafür wurde untersucht, inwiefern die thermische Behandlung sowie die Variation des Kohlenstoffanteils Einfluss auf die elektrochemische Leistung von MoO_x nimmt, indem physikalische und elektrochemische Studien durchgeführt worden sind.

Zuerst wurde das unbehandelte MoO_x/C untersucht: Die Röntgendiffraktometrie zeigt sehr breite Peaks, die auf eine amorph vorliegende Struktur rückschließen lässt. Außerdem lässt sich mit einem Datenabgleich von MoO_2 und MoO_3 nicht eindeutig feststellen, um welches Molybdändioxid es sich genau handelt. Das XRD der beiden wärmebehandelten Proben zeigen im Vergleich zu MoO_x/C -unbehandelt auch breite und schwächere Peaks, welche ebenfalls auf die amorphe Struktur zurückzuführen ist. Die Erhitzung des Materials sorgt für eine Schwächung der Kristallinität, sowie eine Reduzierung des MoO_x von MoO_3 zu MoO_2 [4].

Die aufgenommenen REM-Bilder der Proben zeigen für MoO_x/C -unbehandelt eine lose Struktur einzelner Partikel. Durch die thermische Behandlung des Materials bei gleichem Kohlenstoffanteil zeigt sich eine hierarchisch-pörose Struktur, die zu Folge hat, dass die Kapazität im Vergleich zu MoO_x/C -unbehandelt verbessert wird. Die Erhöhung des Kohlenstoffanteils bei MoO_x/C -wärbh2 führt dazu, dass die hierarchische Struktur zerstört wird [25] und sich dementsprechend die Kapazität im Vergleich zu MoO_x/C -wärbh1 verschlechtert.

Das Voltammogramm von MoO_x/C -unbehandelt zeigt zwei erkennbare Redoxpaare, die der Li^+ -Ionen-Interkalation zu Li_xMoO_2 zuzuordnen sind. Der zu erwartende Reduktionspeak zwischen 0,01 V und 0,6 V, der als Indiz für die Konversionsreaktion zu elementarem Mo und Li_2O gilt, bleibt aus [5][19][22]. Die galvanostatische Zyklierung ergibt eine niedrig erreichte Kapazität von nur $48,6 \text{ mAh g}^{-1}$ im 50. Zyklus, wobei die Kapazität mit jedem Zyklus angestiegen ist. Das könnte mit dem zu vermutenden Aktivierungsprozess in Zusammenhang gebracht werden. Die Voltammogramme von MoO_x/C -wärbh1 und MoO_x/C -wärbh2 zeigen nur einen Redoxpaar im Vergleich zu MoO_x/C -unbehandelt. Zusätzlich ist bei MoO_x/C -wärbh1 bei 0,25 V ein Reduktionspeak zu erkennen, was somit die auftretende Konversionsreaktion beweist. Bei MoO_x/C -wärbh2 ist dieser Peak wiederum nicht mehr zu sehen.

Hinsichtlich der erreichten Kapazitäten zeigt MoO_x/C -wärbh1 die höchste Kapazität mit etwa $423,2 \text{ mAh g}^{-1}$ im 50. Zyklus, was durch die stattgefundene Konversionsreaktion zu begründen ist und durch das Vorhandensein einer hierarchisch-porösen Struktur.

Dennoch ist keine Zyklenstabilität zu erkennen, da die Kapazitäten mit fortschreitendem Zyklus abnehmen. Dagegen weist MoO_x/C-wärmbh2 ab dem 25. Zyklus eine bessere reversible Zyklenstabilität als MoO_x/C-wärmbh1 auf. Die zu hohe, gemessene Kapazitätsdifferenz beider Proben könnte mit der hierarchischen Struktur von MoO_x/C-wärmbh1 begründet werden.

Insgesamt ist für eine hohe Kapazität von MoO_x/C entscheidend, dass das MoO_x nicht nur mit Kohlenstoff modifiziert wird, um die auftretende Volumenänderung beim Zyklieren zu unterdrücken, sondern auch im welchem Verhältnis zum MoO_x. Darüber hinaus liefert die thermische Nachbehandlung von MoO_x/C eine bessere Kapazität als ohne, da sie die Morphologie maßgeblich verändert und eine hierarchische Struktur aufgebaut wird. Dies hat zur Folge, dass die Speicherkapazität durch die erhöhte Lithiuminterkalation gesteigert wird, weil der Diffusionsweg der Li⁺-Ionen durch die vergrößerte Oberfläche verkürzt und somit sich die elektrochemische Leistung der Batterie verbessert wird. Werden die eben genannten Faktoren berücksichtigt, kann durch weiterführende Forschung und Entwicklung die hohe theoretische Kapazität von MoO_x erreicht werden, die die Eignung von MoO_x als Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien bestätigt.

6 Literaturverzeichnis

Literatur

- [1] Frank Grotelüschen. Alessandro volta: Der Erfinder der Batterie. 2020, <https://www.deutschlandfunk.de/vor-275-jahren-geboren-alessandro-volta-der-erfinder-der-100.html>; Letzter Zugriff am 28.01.2024.
- [2] J. M. Tarascon. Key challenges in future li-battery research. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, A(2010)368, 3227–3241 DOI:10.1098/rsta.2010.0112.
- [3] Peter Kurzweil; Otto K. Dietlmeier. *Elektrochemische Speicher -Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, Rechtliche Rahmenbedingungen*, 2., aktualisierte und erweiterte Auflage:S.180ff, 2018.
- [4] Hui Xu and Liquan Yang. Amorphous MoO₂/C nanospheres porous graphene composites for pseudocapacitive li-storage. *ACS Appl.NanoMater*, 2022, 5, 9, 1346313472, DOI: <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c03124>.
- [5] G.S. Zakharova; L. Singer; Z.A. Fattakhova; S. Wegener; E. Thauer; Q. Zhu; E.V. Shalaeva; R. Klingeler. MoO₂/C composites prepared by tartaric acid and glucose-assisted sol-gel processes as anode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 863, 2021, 158353, ISSN 0925-8388, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158353>.
- [6] Lei Guo and Yong Wang. Standing carbon-coated molybdenum dioxide nanosheets on graphene: morphology evolution and lithium ion storage properties. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 4706, DOI: 10.1039/c4ta05520a.
- [7] M. Winter und R. J. Brodd. “What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?”, Jg. 104(Nr. 2):S. 4245–4269, 2004.
- [8] L. Singer. Untersuchung von lithiumreichen Antiperowskiten und nanostrukturierten Übergangsmetallverbindungen für Lithium-Ionen-Batterien. 2023.
- [9] Dr.-Ing. Heiko Gräbe. Aufbau einer Lithium-Ionen Sekundärbatterie–Flüssigelektrolyt. <https://www.feststoffbatterie.de/aufbau-lithium-ionen-akku-batterie/>.
- [10] Peng Guo. *Advanced Transition Metal-Based Anode Materials and their Composites for Lithium Ion Battery Application*, 2023.
- [11] L. Spieß; G. Teichert; R. Schwarzer; H. Behnken; C. Genzel. *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und*

- Chemiker*, 2., überarb. und erw. Aufl. Wiesbaden: Vieweg + Teubner:S.174–180, 2009.
- [12] Inorganic crystal structure database, ICSD. <https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/>.
 - [13] Georg H. Michler. *Kompakte Einführung in die Elektronenmikroskopie*, Springer Spektrum, Wiesbaden:19–30, 2019. ISBN: 978-3-658-26688-2.
 - [14] N. Elgrishi; K. J. Rountree; B. D. McCarthy; E. S. Rountree; T. T. Eisenhart und J. L. Dempsey. *A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry*, Jg.95, Nr.2:S.197–206, 2018.
 - [15] Biologic, protocols for studying intercalation electrodes materials: Part I: Galvanostatic cycling with potential limitation (GCPL). <https://www.biologic.net/documents/gitt-electrochemistry-battery-application-note-1/>.
 - [16] J. Kieninger. Electrochemical methods for the micro- and nanoscale: Theoretical essentials, instrumentation and methods for applications in mems and nanotechnology. De Gruyter, 2022, ISBN: 978-3-11-064974-1. Adresse: <https://www.degruyter.com/books/9783110649741>.
 - [17] J. Xiao; Q. Li; Y. Bi; M. Cai; B. Dunn; T. Glossmann; J. Liu; T. Osaka; R. Sugiura; B. Wu; J. Yang; J.-G. Zhang; M. S. Whittingham. Understanding and applying coulombic efficiency in lithium metal batteries. *Nature Energy*, Jg. 5, Nr. 8, S. 561–568, 2020.
 - [18] Ruohan Yu Qiang Chen Jiexin Zhu Xufeng Hong Liang Zhou * Jinsong Wu Liqiang Mai Yao Yao, Ziang Chen. Confining ultrafine MoO₂ in carbon matrix enables hybrid Li-ion and Li-metal storage. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12, 4064840654, <https://dx.doi.org/10.1021/acsami.0c10833>.
 - [19] Wei Luo; Xianluo Hu; Yongming Sun and Yunhui Huang. Electrospinning of carbon-coated MoO₂ nanofibers with enhanced lithium-storage properties. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 16735–16740, DOI: 10.1039/c1cp22184a.
 - [20] J.R. Dahn and W.R. McKinnon. Structure and electrochemistry of Li_xMoO₂. *Solid State Ionics*, Volume 23, Issues 1–2, March 1987, Pages 1-7.
 - [21] Liang Zhou; Hao Bin Wu; Zhiyu Wang; Xiong Wen (David) Lou. Interconnected MoO₂ nanocrystals with carbon nanocoating as high-capacity anode materials for lithium-ion batteries. *ACS Publications*, 2011, <https://doi.org/10.1021/am201351z>.
 - [22] Bingkun Guo; Xiangpeng Fang; Bin Li; Yifeng Shi; Chuying Ouyang; Yong-Sheng Hu; Zhaoxiang Wang; Galen D. Stucky; Liquan Chen. Synthesis and lithium storage

- ge mechanism of ultrafine MoO₂ nanorods. *Chem. Mater.*, 2012, 24, 457463, DOI: [dx.doi.org/10.1021/cm202459r](https://doi.org/10.1021/cm202459r).
- [23] Xiaolin Liu; Di Wu; Wenxu Ji; Wenhua Hou. Uniform MoO₂@carbon hollow nanospheres with superior lithium-ion storage properties. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 968; DOI: 10.1039/c4ta04373a.
- [24] Xiao yan Li; Qing-gui; Xiao Yi-ying Gao; Hong-ling Zhang; Hong-bin Xu; Yi Zhang. Hierarchical MoO₂/C microspheres: Preparation and application as anode materials for lithium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 723 (2017) 1113-1120, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.2740>.
- [25] P. Guo in private conversation.
- [26] M. Ebner; F. Marone; M. Stampanoni; V. Wood. Visualization and quantification of electrochemical and mechanical degradation in li ion batteries. *Science* 342, (2013) 716–720.
- [27] R. Klingeler in private conversation.
- [28] Ali Reza Kamali and Derek J. Fray. Review on carbon and silicon based materials as anode materials for Lithium ion batteries. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 13, 147-160 (2010).
- [29] Bing Liu; Xinyu Zhao; Yuan Tian; Di Zhao; Changwen Hu; Minhua Cao. A simple reduction process to synthesize MoO₂/C composites with cage-like structure for high performance lithium-ion batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15, 8831, DOI: 10.1039/c3cp44707c.

Danksagung und Rückblick

Nach sieben Semestern endet dieses anspruchs- und mühevolle Bachelorstudium. Mehrfach hat mich das Studium stark herausgefordert und und in die Knie gezwungen. Ich musste mich selbst immer wieder hinterfragen, ob ich der komplexen und schwierigen Physik auf dem hohen Niveau gewachsen bin. Die ersten Semester, auch begleitet von der Pandemie, in denen ich durch viele Prüfungen durchgefallen bin, haben mich unter Druck gesetzt, mich oft zweifeln lassen und meine Motivation und Freude gedämpft. Teilweise habe ich das Studium mehr als Leidenszeit als eine schöne Zeit des Lebens betrachtet, weil ich Angst und Sorge hatte, dass ich das Studium nicht bewältigen kann und mein Traumberuf als Physiklehrer platzt. Denn ich wusste schon vor meinem Studium, was ich später mal werden will, aber muss dafür viel leisten, um an mein Ziel zu kommen. Die Orientierungspraktika an den Schulen haben mir den nötigen Motivationsschub verliehen, an meinem Traum stets dranzubleiben - trotz der Schwierigkeiten im Studium. Doch genauso wichtig sind mir meine Freunde geworden, mit denen ich mit gegenseitiger Unterstützung zusammen durch das Studium gegangen bin, oder wir zusammen für Klausuren gelernt, durchgefallen, und wieder gelernt haben. Und mit jedem weiteren Semester, in dem ich Prüfungen bestanden habe, wurde ich immer zuversichtlicher und selbstbewusster, dass ich es doch schaffen kann - bis ich endlich mit der Bachelorarbeit mein Studium beenden kann.

Ein großer Dank geht selbstverständlich an Prof. Dr. Rüdiger Klingeler, der mir das Schreiben meiner Bachelorarbeit ermöglicht hat und mir als Ratgeber bei schwierigen Fragen rund um meine Arbeit zur Seite stand, sowie Prof. Dr. Martijn Kemerink, der der Übernahme für die Zweitkorrektur zugestimmt hat. Außerdem danke ich der F25-Gruppe, vor allem Lennart, Tom, Tobias und Bowen, die mich in die Laborarbeit eingewiesen, stets geholfen und die ganze Zeit über unterstützt haben. Mit diesen tollen Leuten gab es immer eine angenehme und lockere Arbeitsatmosphäre, von der ich gern umgeben war.

Die Bachelorarbeit hat mir, wenn auch nur oberflächlich, einen Einblick in die vielfältige, universitäre Forschung gegeben. Doch ich bin mir sehr sicher, dass ich nicht in die Forschung gehöre, da mein Weg woanders hinführt. Trotzdem schätze ich diese wertvolle Erfahrung, die ich dort gemacht habe.

Wenn ich eins im Studium bewiesen habe, dann definitiv mein lang anhaltendes Durchhaltevermögen und mein ungebrochener Wille, an meinen Zielen festzuhalten, weil ich weiß, dass es sich lohnen wird und man stolz auf sich selbst sein kann, wenn man es endlich geschafft hat. Mein Weg ist noch lang und sicherlich werden noch einige Schwierigkeiten auf mich zu kommen, wenn ich auf das kommende Masterstudium und Referendariat blicke. Doch wenn ich weiterhin an mich glaube, dann kann ich hoffentlich die Kraft schöpfen, die ich brauche, um selbstbewusst und zielstrebig alles zu erreichen, was ich mir erträume.

Nil sine magno vita labore dedit mortalibus - Horaz

Erklärung

Ich, Martin Reitenbach, versichere, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

A handwritten signature in black ink, reading "Martin Reitenbach". The signature is written in a cursive style with a large, stylized 'M' and 'R'.

Heidelberg, den 13. Februar 2024