

Innovationsreport 2023

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 21651 N

Entwicklung neuartiger Stromabnehmer auf Basis von maßgeschneiderten Kohlenstoffnanofasern zur Verbesserung der Hochstromfähigkeit und Langzeitstabilität von Lithium-Schwefel-Batterien (KoFaLiS)

Laufzeit:

01.03.2021 - 31.08.2023

Beteiligte Forschungsstelle(n):

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH Duisburg

Deutsches Textilforschungszentrum NW gGmbH Krefeld

iuta.de



Schlussbericht vom 30.01.2024

zu IGF-Vorhaben Nr. 21651 N

Thema

Entwicklung neuartiger Stromabnehmer auf Basis von maßgeschneiderten Kohlenstoffnanofasern zur Verbesserung der Hochstromfähigkeit und Langzeitstabilität von Lithium-Schwefel-Batterien (KoFaLiS)

Berichtszeitraum 01.03.2021 - 31.08.2023

Forschungsvereinigung

Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e. V

Forschungseinrichtung(en)

FE 1: Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH (ZBT), Duisburg

FE 2: Deutsches Textilforschungsinstitut Nord-West (DTNW), Krefeld



Gefördert durch:



Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

0. Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	4
2.	Bewertung der erzielten Ergebnisse	. 10
	2.1. Herstellen von CNF (DTNW)	. 10
	2.2. Modifikation der CNF	. 11
	2.2.1. Anpassung der Porosität sowie der spezifischen Oberfläche der CNF (DTNW)	. 11
	2.2.2. Integration von Fremdpartikeln (DTNW)	. 11
	2.3. Charakterisierung der hergestellten Nanofasern und CNF (DTNW, ZBT)	. 12
	2.4. Synthese von Li ₂ S	. 12
	2.4.1. Anpassung der Partikelgröße sowie der Oberflächenmodifikation von Li ₂ S (ZBT).	. 12
	2.4.2. Modifizierung des Li $_2$ S mit Metalloxiden oder -sulfiden (ZBT)	. 13
	2.5. Physikalische und chemische Charakterisierung des Li_2S (ZBT, DTNW)	. 13
	2.6. Elektrodenherstellung	. 13
	2.6.1. Mit kommerziell verfügbaren Stromabnehmern als Referenz (ZBT)	. 13
	2.6.2. Mit CNF als Stromabnehmer (ZBT)	. 14
	2.7. Elektrochemische Charakterisierung (ZBT)	. 14
	2.8. Iterative Optimierung (ZBT, DTNW)	. 14
	2.9. Wirtschaftlichkeits- und Recyclingbetrachtung (ZBT, DTNW)	. 14
	2.10. Verwendung der CNF als Interlayer	. 15
3.	Ergebnisse der Forschungseinrichtung 1 (ZBT)	. 15
	3.1. Li ₂ S Synthese	. 15
	3.1.1. Basissynthesevorschrift	. 16
	3.1.3. Synthese mit Übergangsmetallverbindungen	. 17
	3.2. Elektrochemische Charakterisierung	. 18
	3.2.1. Kathodenherstellung	. 18
	3.2.2. Variation des Rußanteils in der Paste	. 19
	3.2.3. Zusatz von Übergangsmetallverbindungen	. 21
	3.2.4. CNF-Stromabnehmer	. 24
	3.2.5. CNF-Interlayer	. 25
	3.3. Recyclingbetrachtungen	. 29

4. Ergebnisse der Forschungseinrichtung 2 (DTNW)	30
4.1 Herstellen von CNF	30
4.1.1 Beurteilung der PAN-co Polymere	30
4.1.2. Optimierung des Spinnprozesses	34
4.1.3. Optimierung des Stabilisierungsprozesses	38
4.1.4. Optimierung des Carbonisierungsprozesses	42
4.2 Modifikation der CNF	43
4.2.1 Anpassung der Porosität sowie der spezifischen Oberfläche der CNF	43
4.2.2 Integration von Fremdpartikel	49
5. Verwendung der Zuwendung	54
5.1. Personalausgaben	54
5.1.1 ZBT	54
5.1.2. DTNW	54
5.2. Ausgaben für Gerätebeschaffung	54
5.2.1. ZBT	54
5.2.2. DTNW	54
5.3. Ausgaben für Leistungen Dritter	54
5.3.1. ZBT	54
5.3.1. DTNW	54
6. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten	55
7. Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen der erzielten Ergebnisse	55
8. Ergebnistransfer	55
9. Einschätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonz	zepts
	58
10. Förderhinweise und Danksagung	58
11. Literaturverzeichnis	59

1. Einleitung

LSB sind aufgrund ihrer hohen theoretischen Energiedichte eine aussichtsreiche Alternative für LIB^[1]. Allerdings wurde aufgrund der geringen elektrischen und ionischen Leitfähigkeit von Schwefel bzw. Li₂S bisher die theoretische Energiedichte praktisch noch nicht erreicht^[2-4].



Abbildung 1: Schematische Darstellung einer LSB mit einer Li₂S-Kathode und einer Lithium-Anode

In Abbildung 1 ist der Aufbau einer LSB mit Li₂S-Kathode gezeigt. Eine LSB besteht aus einer Kathode, einer Anode sowie einem mit Elektrolyt getränkten Separator, der zur physikalischen Trennung der Elektroden dient. Der Elektrolyt besteht hierbei aus Ethern sowie einem Lithiumleitsalz und gewährleistet den Ionentransport^[5, 6]. Das Funktionsprinzip ähnelt dem einer LIB, bei der Lithium-Ionen (Li⁺) ausgetauscht und an der Anode sowie an der Kathode ein- und ausgelagert werden^[7]. Bei der LSB werden an der Kathode allerdings die Li⁺ nicht eingelagert, sondern S₈ wird beim Entladen über Zwischenstufen zu Li₂S umgewandelt. Im Folgenden werden für das Entladen und für das Laden die formalen Reaktionsgleichungen dargestellt.

Beim Entladen wird an der Anode Lithium zu Lithium-Ionen (Li⁺) oxidiert:

$$Li \rightarrow Li^+ + e^-$$
 Gleichung 1

Die Li⁺ wandern nun zur Kathode und werden dort elektrochemisch mit S₈ zu Li₂S umgesetzt.

$$S_8 + 16 \text{ Li}^+ + 16 \text{ e}^- \rightarrow 8 \text{ Li}_2 \text{S}$$
 Gleichung 2

Die in Gleichung 2 gezeigte Reaktionsgleichung ist eine starke Vereinfachung der ablaufenden Reaktionen^[6]. Während des Entladens entstehen mehrere Lithiumpolysulfide Li₂S_n ($2 \le n \le 8$) als Intermediate (siehe Abbildung 1), wobei die meisten Li₂S_n ($3 \le n \le 8$) flüssig und im Elektrolyten löslich sind^[5, 8]. Der geschwindigkeitslimitierende Schritt beim Entladen ist die elektrochemische Umsetzung von Li₂S₂ zu Li₂S, wodurch die theoretische Kapazität oftmals nicht erreicht wird^[9, 10]. Aufgrund der unterschiedlichen Kristallstruktur von S₈ und Li₂S tritt während des Zellbetriebs eine Volumenänderung von bis zu 80 % auf^[11]. Die damit verbundene mechanische Belastung kann

zur Strukturzerstörung der Elektrode, zur elektrischen Isolation von Teilen der Elektrode und zur Beschichtung Ablösung der vom Stromabnehmer führen, resultierend in einer Kapazitätsabnahme bis hin zum Ausfall der Batteriezelle. Beim Einsatz von Lithiummetall als Anode kann es aufgrund der geringen Schmelztemperatur und der hohen Reaktivität des Lithiums zur Explosion der Batterie kommen^[12, 13]. Zur Vermeidung dieser Gefahr kann stattdessen eine Graphit- oder Silicium-Anode verwendet werden^[14-17]. Um eine lithiummetallfreie Anode zu nutzen, muss das Kathodenmaterial als Lithiumquelle dienen und S₈ durch Li₂S als Kathodenaktivmaterial ersetzt werden^[14-16].

Der Polysulfid-Shuttle-Mechanismus

Der Polysulfid-Shuttle-Mechanismus (PSM) ist neben der Volumenänderung während des Zellbetriebs eine Hauptursache für die geringe Zyklenstabilität von LSB^[8, 18-20]. Während der elektrochemischen Umwandlung werden an der Kathode flüssige, im Elektrolyten lösliche Polysulfide (Li₂S₃, Li₂S₄, Li₂S₆ und Li₂S₈) gebildet, die durch den Separator zur Anode wandern und einen Aktivmaterialverlust an der Kathode verursachen. Die Polysulfide werden an der Oberfläche der Anode reduziert und es entsteht eine Passivschicht aus Li₂S und Li₂S₂^[18, 21]. Diese ist eine Diffusionsbarriere für Li⁺, die den Durchtrittswiderstand erhöht. Andererseits schützt die Passivierungsschicht die Anode vor weiteren Elektrolytzersetzungsreaktionen.

Infolge der Ausbildung der Passivschicht werden langkettige Polysulfide in kurzkettige Polysulfide umgewandelt, exemplarisch gezeigt in Gleichung 3 und Gleichung 4. Die an der Anode gebildeten, kurzkettigen Polysulfide diffundieren nun zurück zur Kathode, wo sie erneut oxidiert werden können. Diese zyklischen Reaktionen verursachen einen permanenten Aktivmaterialverlust und eine Reduzierung des Coulomb-Wirkungsgrades^[22].

$\text{Li}_2\text{S}_4 + 2 \text{Li} \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_3 + \text{Li}_2\text{S}_3$	Gleichung 3
$\text{Li}_2\text{S}_6 + 2 \text{Li} \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_4 + \text{Li}_2\text{S}_2$	Gleichung 4

Verbesserung der intrinsischen Eigenschaften von Li2S durch angepasste Syntheserouten

Aufgrund der geringen elektrischen Leitfähigkeit des Li₂S ist hierbei besonders wichtig, dass sich die Partikelgröße im Submikro- bzw. Nanometerbereich befindet, um die Diffusionswege für die Elektronen (e⁻) möglichst kurz zu halten^[23-29]. Die Synthese von Li₂S kann generell auf unterschiedlichen Wegen erfolgen. Formal lässt sich Li₂S aus den Elementen herstellen^[30]. Es ist aber auch möglich, elementaren Schwefel mit hochreaktiven Substanzen, wie Lithiumhydrid^[31], Lithiumtriethylborhydrid^[32], Lithiumorganylen^[33-34] oder Lithiumcarbonat^[35] mit H₂S umzusetzen. Bei diesen Synthesen kommen jedoch hochgiftige, leichtentzündliche oder leicht brennbaren Substanzen zum Einsatz, sodass diese Routen nicht nachhaltig sind und sich somit nicht für die Hochskalierung in den Produktionsmaßstab eignen.

Eine kostengünstige, sichere und nachhaltige Li_2S -Synthese stellt die carbothermische Reduktion von Lithiumsulfat Li_2SO_4 dar. Hierbei wird das ungefährliche Li_2SO_4 mit einem Kohlenstoffprecursor gemischt und bei Temperaturen zwischen 600 und 1000 °C unter Schutzgas reduziert (Gleichung 5)^[36].

$$\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{xC} \rightarrow \text{Li}_2\text{S} + \text{xCO}_y (x = 1 - 4; y = 1 - 2)$$
 Gleichung 5

Liu et al. führten eine carbothermische Reduktion des Li₂SO₄ mit mesoporösem Kohlenstoff durch^[38]. Das Li₂S wird hierbei in die Poren mit einer Größe zwischen 5 und 35 nm des Kohlenstoffs eingelagert und somit eine gute elektrische Anbindung des Li₂S hergestellt. Die Elektroden haben eine Anfangskapazität von 979 mAh g⁻¹ bei 0,1 C. Bei 2 C wurden noch 54 % der Anfangskapazität mit einem Kapazitätserhalt von 94 % über 450 Zyklen erreicht. Nachteilig ist indes der geringe Li₂S-Anteil von lediglich 47 % im Komposit. Shi et al. führten die Li₂SO₄-Reduktion mit Ruß durch^[37]. Es wurde eine Anfangskapazität von 600 mAh g⁻¹ mit einem Kapazitätserhalt von 67 % über 200 Zyklen erreicht. Bei Verwendung von Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon als Kohlenstoffquelle konnten bis jetzt aber nur 60 % der theoretischen Kapazität bei geringer Strombelastung erreicht werden^[38, 39]. Bei einer Strombelastung von 2 C sinkt die Kapazität um ca. 32 %. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist, dass nachwachsende Rohstoffe wie Stärke, Glucose^[40] oder Lignin als Kohlenstoffquelle dienen können. Bislang konnte mit diesen Methoden allerdings die theoretische Kapazität noch nicht erreicht werden.

Der in diesem Vorhaben gewählte Ansatz zur Verbesserung der Hochstromfähigkeit durch systematische Variation des Kohlenstoffprecursors, der Reduzierung des PSM durch Integration von Metalloxiden oder -sulfiden in das Li₂S-Kohlenstoff-Kompositmaterial oder die spezifische Anpassung der Partikelgröße sowie Oberfläche der Li₂S-Kohlenstoff-Komposite wurde in der Fachliteratur bislang nicht diskutiert.

Verbesserung der Hochstromfähigkeit und der Langzeitstabilität von LSB-Batterien durch innovative Stromabnehmerkonzepte

Üblicherweise dienen Metallfolien als Stromabnehmer für LSB. Dabei machen diese ca. 15-20 % des Gewichts und 10-15 % der Kosten einer Batterie aus^[41]. Dient Aluminiumfolie als Stromabnehmer für Kathoden in LSB, wird die durch die Volumenausdehnung verursachte mechanische Beanspruchung nicht kompensiert, resultierend in einer Strukturschädigung der Elektrode und einem Kapazitätsverlust^[42]. Aluminiumfolie weist keine Strukturierung auf, sodass mit zunehmender Aktivmaterialbeladung die Hochstromfähigkeit sinkt^[43]. Ferner können Lithiumpolysulfide durch die Aluminiumfolie nicht adsorbiert werden, wodurch keine ausreichende Langzeitstabilität resultiert.^[42].

Eine höhere Aktivmaterialbeladung, höhere Kapazität, bessere Hochstromfähigkeit sowie eine bessere Strukturintegrität durch Abfangen der mechanischen Beanspruchung durch das Porennetzwerk und somit bessere Langzeitstabilität wird erreicht, wenn dreidimensional strukturierte Stromabnehmer eingesetzt werden^[41-54]. Bei Verwendung von **Metallschäumen**, z. B. Nickel, können die Polysulfide zusätzlich in den Poren des Schaums festgehalten werden, wodurch der PSM reduziert wird^[42, 45, 55]. Ferner können Metalle, insbesondere Nickel, die elektrochemische Reaktion katalysieren und somit den Shuttle-Mechanismus nochmals reduzieren^[42, 55]. Allerdings korrodieren Metalle in den für LSB üblichen Elektrolyten, die üblicherweise aus Ethern bestehen^[42]. Das führt zur Ausbildung von Passivschichten, die einen zusätzlichen Widerstand hervorrufen^[42]. Um die Kosten und das Gewicht der 3D-Stromabnehmer zu reduzieren, können statt Metallschäumen Kohlenstoffstromabnehmer eingesetzt werden^[43]. Vielversprechende Materialien stellen Kohlenstoffnanofasern (CNF), Graphene oder Kohlenstoffnanoröhren (CNT) dar. Stromabnehmer auf Basis von CNT weisen hohe elektrische Leitfähigkeit, hohe mechanische Stabilität, hohe Flexibilität, große Oberfläche und chemische bzw. elektrochemische Stabilität auf^[42, 44]. Somit werden keine Korrosionsreaktionen mit dem Elektrolyten beobachtet und eine hohe Kapazität von S₈-Kathoden begünstigt^[42, 44]. Jedoch formen CNT-Stromabnehmer eine dichte Struktur, was die Elektrolytpenetration erschwert und eine hohe Differenz zwischen der Lade- und Entladespannung bedingt, resultierend in einem geringen Wirkungsgrad^[42, 44]. Durch Mischen unterschiedlicher CNT (lange und kurze CNT) bzw. von CNT mit anderen Kohlenstoffspezies wie Graphen oder Ruß kann die Porosität gesteigert und der Wirkungsgrad erhöht werden^[42, 56, 57], aber die Komplexität des Herstellungsverfahrens und die Kosten steigen. Graphen zeichnet sich ähnlich wie CNT durch hohe elektrische Leitfähigkeit, hohe spezifische Oberfläche und exzellente chemische Beständigkeit aus^[42]. Nachteilig ist, dass die Oberflächenfunktionalisierung nicht präzise einstellbar ist oder komplexe und teure Herstellungsmethoden eingesetzt werden^[42]. Oftmals wird zur Graphensynthese die so genannte Hummer-Methode verwendet^[46, 47, 49, 52]. Hierbei wird natürlicher Graphit mit starken Oxidationsmitteln wie KMnO₄, H₂SO₄ und NaNO₃ behandelt, um zunächst Graphitoxid herzustellen^[50]. Anschließend erfolgt eine Umsetzung per Hydrothermalverfahren^[47, 52] oder ein thermischer Behandlungsschritt unter Schutzgasatmosphäre^[46]. Bei natürlichem Graphit können sich unterschiedliche Funktionalisierungen auf der Oberfläche befinden, sodass es hierbei nahezu nicht möglich ist, über diese Synthesemethode reproduzierbar ein Graphitoxid mit identischer Oberflächenfunktionalisierung zu generieren. Dieser Aspekt kann vermieden werden, wenn Graphen über Gasphasenabscheidung hergestellt wird. Hierbei wird oftmals Graphen auf Nickel abgeschieden, wobei das Nickel nachträglich wieder entfernt wird^[48, 51]. CNF bilden nanodimensionierte, nicht ausgerichtete Fasern mit einem Durchmesser von 100-250 nm, wodurch sie im Vergleich zu klassischen Kohlenstofffasern eine deutlich höhere spezifische Oberfläche aufweisen. Der große Vorteil von CNF liegt in dem kostengünstigen und skalierbaren

Herstellungsprozess^[42, 53]. Ähnlich zur Verwendung von CNT muss jedoch die Struktur angepasst werden, um die Elektrolytpenetration und Zugänglichkeit aller Aktivmaterialpartikel zu ermöglichen^[42].

Insgesamt stellen CNF somit die vielversprechendste Variante dar, weil eine Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften von Kathoden für LSB beobachtet wird und gleichzeitig skalierbare und kostengünstige Produktionsprozesse verwendet werden können.

Generelles Herstellungsverfahren von CNF-Vliesen

Für die Herstellung von Nanofaservliesen sind drei gut skalierbare Verfahren bekannt: i) Melt-Blown-Verfahren^[58, 59], ii) Elektrospinnen^[60] und iii) Zentrifugalspinnen^[61, 62]. Beim Melt-Blown-Verfahren wird eine Polymerschmelze durch eine Düse gepresst und durch einen Luftstrom extrudiert. Die Herstellung von CNF durch Spinnen leitet sich von Kohlefasern ab, die durch das Carbonisieren von Polyacrylnitrilfasern (PAN) hergestellt werden. Da PAN vor dem Schmelzpunkt zersetzt wird, erfolgt das Spinnen aus einem Lösungsmittel heraus. Für die Herstellung von CNF aus PAN bieten sich daher vor allem das Elektrospinnen und das Zentrifugalspinnen an. Hierbei hat das Elektrospinnen den großen Vorteil, dass es sich auf industriell übliche Rolle-zu-Rolle-Verfahren übertragen lässt. Entsprechende Spinnstände werden bereits von unterschiedlichen Unternehmen (z. B. Bionica, Invenso, Elmarco) für die Produktion angeboten. Die Funktionsweise des Elektrospinnens ist in Abbildung 2 (links) gezeigt. Generell besteht diese Anlage aus einem mit Polymerlösung gefüllten Vorratsbehälter, einer Kapillare und einer Scheibenelektrode. Die Kapillare fungiert hierbei gleichzeitig als Elektrode. Eine Polymerlösung wird durch die Kapillare gefördert. Zwischen der Kapillaren und der Scheibenelektrode wird eine Spannung von mehreren kV angelegt. Infolge der Geometrie dieser Anordnung ist das erzeugte elektrische Feld inhomogen, mit sehr hoher Feldstärke im Bereich der Kapillarelektrode. Somit werden starke elektrische Kräfte auf die Polymerlösung ausgeübt, die eine Ladungstrennung innerhalb der Lösung und die Beschleunigung eines so genannten Polymerjets zur Gegenelektrode hin bewirken - es bildet sich ein sehr feiner Strahl der Polymerlösung aus. Die Faserbildung wird durch das Verdampfen des Lösemittels während der Beschleunigungsphase zur Gegenelektrode bestimmt. Durch die hohen Kräfte kommt es zum Verstrecken und Verschlanken des Jets. Dabei können Fasern sehr kleiner Durchmesser von unter 100 nm gesponnen werden. CNF lassen sich aus elektrogesponnenen PAN-Nanofasern herstellen, indem diese unter Schutzgas carbonisiert werden. Die chemischen Veränderungen bei den verschiedenen Pyrolyseschritten sind in Abbildung 2 (rechts) skizziert.





Abbildung 2: Generelle Funktionsweise eines Spinnstandes zum elektrostatischen Spinnen von Nanofasern^[63] (links), Reaktionsverlauf der CNF-Synthese^[64] (rechts)

Im ersten Schritt werden die Nanofasern an Luft auf 200-300 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur erfolgt ein Ringschluss über den Nitril-Substituenten des PAN zum *Imino-Leiterpolymer*^[64]. Das in diesem Schritt erhaltene Fasermaterial wird Polyacrylnitriloxid (PANOX) genannt. Da der Ringschluss schlagartig und stark exotherm verläuft, ist diese Reaktion nur schwer zu kontrollieren. Der Prozess kann jedoch mittels Co-Monomere angepasst werden, sodass die Faserqualität verbessert werden kann. Der zweite Schritt ist die *Carbonisierung* des PANOX, wobei dieser Reaktionsschritt in einem Temperaturbereich von 600-800 °C unter Stickstoffatmosphäre stattfindet. Hierbei wird Stickstoff aus dem Polymergerüst abgespalten und es wird ein graphitartiges, π -konjugiertes System erhalten, das eine gute elektrische Leitfähigkeit aufweist^[64]. Der dritte Schritt stellt eine Hochtemperaturbehandlung dar, welche im Bereich von 1.300 - 1.500 °C zu einer höheren Kristallinität und damit höheren Festigkeit der Fasern führt.

Modifizierung von CNF zur Verwendung als Stromabnehmer in LSB

Über die Wahl der Syntheseparameter und unterschiedliche Additive lassen sich die Eigenschaften der CNF gezielt einstellen. Ein wichtiger Parameter ist die spezifische Oberfläche und damit gekoppelt die Porosität des Materials. Die Porosität kann generell durch zwei verschiedene Wege eingestellt werden. Einerseits kann durch eine Phasenseparation (Zusetzen eines Antisolvents (z. B. Wasser) zur Polymerlösung) eine nanoporöse Oberfläche geschaffen werden^[65, 66], sodass eine spezifische Oberfläche von 150-700 m²·g⁻¹ erzielt wird^[67, 68]. Andererseits kann die Porosität durch geeignete Additiven erhöht werden. Durch den Zusatz von

Lignin^[69] oder ZnCl₂^[70] wird eine poröse Oberfläche von bis zu 2500 m²/g generiert. Lignin sowie ZnCl₂ zersetzten sich während der Pyrolyse und formen so Poren, die zu einer Erhöhung der spezifischen Oberfläche führen. Die Zugabe von Polyvinylpyrrolidon kann ebenso die Porosität anheben^[71]. Gleiches gilt für Silica-Nanopartikel, die nachträglich mit HF aus dem Material geätzt werden^[72]. Über diese Methoden lassen sich die Porengrößen vom Mikro- bis in den Makromaßstab steuern.

Durch die Verwendung von Additiven kann auch die elektrische Leitfähigkeit oder die Adsorptionsfähigkeit von Polysulfiden gesteuert werden^[73-75]. Über den Zusatz von Metallsalzen und Schwefel zur Spinnlösung, lassen sich beim Carbonisieren der Fasern die entsprechenden Sulfid-Nanopartikel integrieren, z.B. Cu, Ni, Co, Sn, Fe^[76]. Durch Zugabe von Molybdatophosphorsäure zu PAN beim Spinnen und anschließender Temperaturbehandlung werden CNF erhalten, die β -MoC₂ enthalten^[77]. Neben der in situ Bildung von Sulfiden und Carbiden können auch oxidische Partikel (z. B. Co₃O₄^[78] oder Mn₃O₄^[79]) oder Edelmetallnanopartikel wie Silber erzeugt werden^[80]. Alternativ dazu können entsprechende Nanomaterialien der Spinnlösung auch direkt zugesetzt werden, z. B. MoS₂^[81], TiO₂, Graphenoxid^[82] oder CNT^[83]. Eine weitere Möglichkeit bietet ein zweistufiges Verfahren, wobei erst die CNF hergestellt und dann diese mit einem Nanomaterial beschichtet werden, z. B. WS₂^[84], TiO₂^[86] oder Co₃O₄^[86].

CNF wurden bisher vorwiegend für LIB und für LSB mit einer Schwefel-Kathode als Stromabnehmer verwendet.

2. Bewertung der erzielten Ergebnisse

2.1. Herstellen von CNF (DTNW)

Das erste Ziel des Projektes bestand darin, Stromabnehmer für LSB zu entwickeln, die eine hohe elektrische Leitfähigkeit und mechanische Stabilität aufweisen. Somit wurden die CNF auf diese Eigenschaften optimiert. Die Optimierung erfolgte ausgehend vom Elektrospinnprozess über Stabilisierungsprozess bis hin zur Carbonisierung, wodurch CNFs mit den gezielten Eigenschaften hergestellt werden konnten. Diese CNFs dienten als Referenz und als Grundlage für die Modifizierungen.

Aus den Herstellungsprozessen zeigte sich, dass eines der PAN-co-Polymere (P-PAN) wegen der Exothermie der Oxidation das geeignetste PAN-co-Polymer darstellte. Für dieses Polymer konnte die Optimierung der Elektrospinn-, Stabilisierungs und Carbonisierungsparameter erfolgreich durchgeführt werden.

Die Ziele des AP wurden erreicht.

2.2. Modifikation der CNF

2.2.1. Anpassung der Porosität sowie der spezifischen Oberfläche der CNF (DTNW)

Basierend auf den im vorherigen AP hergestellten CNFs wurden Modifikationen durchgeführt. In diesem AP wurde die Porosität sowie die spezifische Oberfläche durch Zugabe von Spinnadditiven erzielt. Diese Additive verursachen durch Zersetzung oder durch das Auslösen aus den Nanofasern während der Carbonisierung poröse Strukturen.

Hierbei wurden Additive wie Zinnchlorid (ZnCl₂), Polymethylmethacrylat (PMMA) und Celluloseacetat (CA) verwendet. Dabei wurde durch Zusatz von ZnCl₂ bei der Zersetzung von diesen zu Zinkoxidchlorid und Chlorgas Hohlräume in den Fasern gebildet, wodurch die Oberfläche vergrößert wurde. Und auch die Zugabe von PMMA und CA führten durch Zersetzung während der Stabilisierung und Carbonisierung zu einer Oberflächenvergrößerung. Da die Stabilität und Verarbeitbarkeit der modifizierten CNF-Vliese bei höheren Anteilen von Additiven abnahmen, wurden die Konzentrationen der Spinnadditive variiert und auf ein Optimum angepasst.

Die Ziele des AP wurden erreicht.

2.2.2. Integration von Fremdpartikeln (DTNW)

Das Ziel war es Metalloxide in die CNF einzuarbeiten, wobei die Menge der entstehenden Nanopartikel in den CNF durch Variation der Metalloxidkonzentration variiert wurde. Hierbei wurden zwei Methoden zur Integration von Chromoxid (Cr_2O_3) Nanopartikel durchgeführt. Die erste stellte eine In-Situ Synthese dar, bei der Cr_2O_3 ausgehend von Chromnitrat ($Cr(NO_3)_3$ während der Carbonisierung in den Fasern gebildet wurde. Bei der zweiten Ex-Situ Methode wurden Cr_2O_3 Nanopartikel in die Spinnlösung hinzugeben und somit die Nanopartikel direkt beim Elektrospinnen in die Fasern eingearbeitet.

Der Zusatz von 3% und 6% Cr₂O₃ Nanopartikel in die Spinnlösung war unkritisch. Bei einem höheren Anteil war das Ausfallen der agglomerierten Partikel aus der Spinnlösung zu beachten. Im Vergleich zu der Ex-Situ Methode konnte anhand des In-Situ Prozesses eine homogene Verteilung der Nanopartikel in den Fasern erzielt werden. Des Weiteren führte dieser Prozess sowohl zur Einlagerung der Nanopartikel als auch zur Generierung von Poren in den Faser durch Gasbildung.

Die Ziele des AP wurden erreicht.

2.3. Charakterisierung der hergestellten Nanofasern und CNF (DTNW, ZBT)

Die hergestellten Nanofasern und CNFs mit und ohne Modifizierung sollten anhand verschiedener Analysemethoden untersucht werden. So wurden durch Thermogravimetrie (TGA) und Differential Scanning Calorimetry (DSC) das thermische Verhalten von PAN für die Optimierung des Stabilisierungs- und Carbonisierungsprozesses durchgeführt, wodurch angepasste Temperaturprofile erstellt werden konnten. Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) konnte die Morphologie sowie die Faserdurchmesser und Partikelgröße ermittelt werden. Des Weiteren zeigten Elementar- und EDX-Analysen, dass nach der Carbonisierung ein hoher Kohlenstoffanteil in den Fasern erreicht wurden und eine Annäherung an die gewünschte "Graphitstruktur" konnte anhand des XPS-Spektrums nachgewiesen werden. Hinzu kam das BET-Analyseverfahren (Gasadsorptionsverfahren), wodurch die spezifische Oberfläche sowie die Porosität der Nanofasern untersucht wurden.

Die Ziele des AP wurden erreicht.

2.4. Synthese von Li₂S

2.4.1. Anpassung der Partikelgröße sowie der Oberflächenmodifikation von Li₂S (ZBT)

Ziel dieses APs war die gezielte Modifizierung des Aktivmaterials Li₂S durch Verwendung unterschiedlicher Kohlenstoffpräkursoren sowie durch Veränderung der Prozessparameter. Hauptaugenmerk der Variationen sollten die Destillationsbedingungen der Li₂SO₄-Synthese, Die Wahl des Präkursors und die Prozesstemperatur sein.

Es zeigte sich, dass die Destillationsbedingungen der Sulfatherstellung keinen Einfluss auf die spätere Partikelgröße hat, da die nachgeschalteten Prozesse das Material noch mehrmals stark verändern. Die Verwendung von verschiedenen Kohlenstoffpräkursoren, abgesehen von Glucose, erbrachte eine meist unvollständige Umsetzung des Eduktes. Es konnten Kalzinierungsparameter gefunden werden, die zur vollständigen Umsetzung des Eduktes führten. Der größte Einfluss auf die Partikelgröße wurde durch Kugelmahlung der Präkursoren und des Produktes erhalten. Eine Abstimmung der Partikelgröße auf Nanoskalige Materialien konnte nicht erreicht werden.

Die Ziele des AP wurden teilweise erreicht.

2.4.2. Modifizierung des Li₂S mit Metalloxiden oder -sulfiden (ZBT)

Aus vorherigen Projekten und der Literatur konnten Übergagsmetallchalkogenide als Additive identifiziert werden, die die Polysulfidausschwemmung aus der Kathode verhindern können. Die hier gezielte Beigabe von Präkursoren für diese Verbindungen sollten Ankerpunkte im Aktivmaterial entstehen, die die Zyklenstabilität und Coulomb-Effizienz deutlich verbessern sollten.

Es wurden vier unterschiedliche Verbindungen getestet und zusätzlich auch die separate Zugabe des Oxids nach dem Kalzinierungsprozess als weitere Modifizierungsvariante erprobt. Es konnte gerade mit der letzteren Methode eine deutliche Verbesserung der erreichten Kapazität erreicht werden.

Die Ziele des AP konnten erreicht werden.

2.5. Physikalische und chemische Charakterisierung des Li₂S (ZBT, DTNW)

Im Rahmen dieses APs sollte die Morphologische und chemische Struktur des hergestellten Aktivmaterials charakterisiert werden, um Unterschiede in den elektrochemischen Ergebnissen erklären zu können. Die Morphologie des Aktivmaterials wurde mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops untersucht. Durch Röntgendiffraktometrie konnte der Erfolg der Materialsynthese analysiert werden.

Die Ziele des AP wurden erreicht.

2.6. Elektrodenherstellung

2.6.1. Mit kommerziell verfügbaren Stromabnehmern als Referenz (ZBT)

Basierend auf den Erfahrungen aus vorherigen Projekten, wurde ein Aktivmaterialpaste aus dem synthetisierten Li₂S, Ruß als Leitfähigkeitsadditiv und PVP als Binderpolymer gelöst in NMP angepasst und auf kommerziell Verfügbare Stromabnehmer aufgetragen. Auf Grund der speziellen Anforderungen in LSB wurde ein Kohlenstoff-Flies ausgewählt, da es ein dreidimensionales Leitfähigkeitsnetzwerk bereitstellt, was für eine gute elektrische Kontaktierung sorgt. Die so gefertigten Elektroden dienten im Verlauf des Projekts als Referenz, um die Veränderungen durch Additive und am DTNW hergestellte Stromabnehmer zu bewerten.

Die Ziele des AP wurden in vollem Umfang erreicht.

2.6.2. Mit CNF als Stromabnehmer (ZBT)

Die Beschichtung der CNF erfordert eine starke Pastenanpassung. Die kleinen Poren der CNF erfordern eine niedrige Viskosität und nanoskalige Aktivmaterialpartikel, damit diese in die Poren infiltrieren können.

Es wurden diverse Pastenanpassungen vorgenommen, sowie das Aktivmaterial mit unterschiedlichen Mahlparametern gemahlen. Die Paste drang dabei aber nicht in die Matte ein, sondern blieb auf der Oberfläche liegen, was mit den kleinen Poren zu erklären ist. Es konnten aber auch funktionsfähige Elektroden in einer Sandwichanordnung hergestellt werden.

Die Ziele des APs konnten nur teilweise erreicht werden.

2.7. Elektrochemische Charakterisierung (ZBT)

Durch die Herstellung von Knopfzellen und T-Zellen und deren elektrochemische Untersuchung konnte die modifizierten und synthetisierten Li₂S-Materialien elektrochemisch charakterisiert werden. Durch gezielte Langzeit und Lagerversuche sollte die chemische Stabilität des Systems nachgewiesen werden. Der Erfolg der Polysulfidankerpunkte sollte in-situ-Spektroskopisch gezeigt werden.

Die Ziele des AP wurden größtenteils erreicht. Die Spektroskopie wurde nicht durchgeführt, da sie eine zu geringe Sensitivität aufzeigte.

2.8. Iterative Optimierung (ZBT, DTNW)

Durch die enge Kooperation der beiden Forschungseinrichtungen konnte eine Plattform geschaffen werden, bei der die erzielten Ergebnisse diskutiert wurden und Anpassungen an den synthetisierten Materialien gemeinsam erarbeitet wurden. Dabei wurden die morphologischen, chemischen und elektrochemischen Ergebnisse berücksichtigt.

Die Ziele des AP wurden erreicht.

2.9. Wirtschaftlichkeits- und Recyclingbetrachtung (ZBT, DTNW)

Durch Unterstützung des PA-Mitglieds Acurec konnte eine Recyclingbetrachtung der verwendeten Materialien durchgeführt werden. Diese spiegelt den aktuellen Stand der Recyclingindustrie und den Aufwand, der von diesen Betrieben werden muss, wider.

Die Ziele wurden erreicht.

2.10. Verwendung der CNF als Interlayer

Dieses zusätzliche AP wurde durchgeführt, da sich im Projektverlauf zeigte, dass die nanoporöse Struktur der CNF sich auch als Interlayer (Polysulfidbarriere) in den Zellen eignet. Es wurden daher unterschiedliche CNF als Zwischenlage zwischen Kathode und Separator mit in die Zelle eingebracht. Die So hergestellten Knopfzellen wurden im Hinblick auf ihre Zyklenstabilität untersucht und zeigten sehr vielversprechende Ergebnisse.

Die Ziele des AP wurden erreicht.

3. Ergebnisse der Forschungseinrichtung 1 (ZBT)

3.1. Li₂S Synthese

Das Aktivmaterial Li₂S wurde nach folgender Route durchgeführt: Zunächst wurde Li₂SO₄ als Präkursor hergestellt. Hierzu wurde in wässriger Lösung Lithiumhydroxid (LiOH) mit Schwefelsäure neutralisiert. Anschließend wurde das Wasser verdampft. Die zurückbleibenden verkrusteten Kristalle konnten als Li₂SO₄ identifiziert werden. Der Präkursor wurde danach mit dem Kohlenstoffpräkursor (meist Glucose) in der Kugelmühle homogenisiert (Abbildung 3). Das Gemisch wurde anschließend in einem Rohrofen bei einer Temperatur zwischen 700 °C und 800 °C unter Argonatmosphäre kalziniert. Das grau bis schwarz gefärbte Produkt konnte als Li₂S mit einem Anteil amorphem Kohlenstoff identifiziert werden.



Abbildung 3: Darstellung der Geräte für den Synthese-Prozess von Li₂S. Präkursoren werden in der Kugelmühle (links) vermengt. Die Kalzinierung erfolgt in einem mit Argon gefluteten Rohrofen (mitte). Das Produkt ist ein schwarzes Pulver (links).

Seite 16 des Schlussberichts zu IGF-Vorhaben 21651 N

3.1.1. Basissynthesevorschrift

Im Projekt 21006 BG konnten einige Parameter für die Li2S-Synthese definiert werden, die für die



Abbildung 4: a) Röntgendiffraktogramme von Li₂S/Kohlenstoff-Kompositen mit unterschiedlichen Li₂SO₄/Glucose-Verhältnissen. b) Tabellarische Auflistung der in a gezeigten Proben mit den bestimmten Kohlenstoffanteilen des Produkts. c) Röntgendiffraktogramme von Li₂S-Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellt wurden.

Die erste Untersuchung über das optimale Verhältnis von Li₂S zu Kohlenstoff im Aktivmaterial (Abbildung 4a, b) zeigte, dass zur vollständigen Umsetzung des Präkursors Li₂SO₄ ein Glukoseanteil von 50 % benötigt wird. Aus anschließenden Zelltests konnte das beste Ergebnis mit einen Glukoseanteil von 60 % erzielt werden.

Der zweite untersuchte Syntheseparameter war die Synthesetemperatur und deren Haltezeit. Bei allen Proben, die 5 h kalziniert (700 °C, 725 °C, 750 °C) wurden, konnte eine vollständige Umsetzung erreicht werden. Zusätzlich wurde betrachtet ob 2 h Haltezeit bei 750 °C und 800 °C ausreichen. Die Diffraktogramme der Produkte (Abbildung 4c) zeigten hier nur eine vollständige Umsetzung bei 800 °C. Die bei 800 °C kalzinierte Probe zeigte in deranschließenden elektrochemischen Charakterisierung die besten Ergebnisse.

Daher wurde als Basis für die in diesem Projekt durchgeführten Synthesen ein Präkursorenverhältnis (Li₂SO₄/Glukose) von 40:60 und eine Synthesetemperatur von 800 °C für 2 h festgesetzt.

3.1.3. Synthese mit Übergangsmetallverbindungen

Um Polysulfidanker in das Aktivmaterial mit einzubringen wurden die Mischungen, die in Tabelle 1 dargestellt sind, kalziniert:

Übergangsmetall- verbindungen (ÜMV)	Li₂SO₄ (wt%)	Glucose (wt%)	ÜMV (wt%)
-	40	60	-
FeSO4 * 7 H ₂ O	32	60	8
TiO ₂	39	60	1
MoS ₂	38	60	2
MnO ₂	39	60	1

Tabelle 1: Übersicht über die mit Übergangsmetallverbindungen synthetisierten	Aktivmaterialien.
---	-------------------

Von den dargestellten Materialien wurde vom Eisensulfat erwartet die gleiche carbothermische Reduktion zu erfahren wie das Li₂SO₄. Die Oxide und das Sulfid sollten sich während des Kalzinierungsprozess nicht verändern. Diese wurden der Synthese trotzdem zugegeben um eine möglichst hohe Wahrscheinlichkeit zu erreichen, dass der interpartikuläre Kontakt verbessert wird.

3.2. Elektrochemische Charakterisierung

3.2.1. Kathodenherstellung

Sämtliche in dem Projekt hergestellten Pasten wurden nach folgender Methode (Abbildung 5) hergestellt:



Abbildung 5: Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses von den Materialien bis zu elektrochemischen Zellen.

Alle Arbeiten erfolgen in einer mit Argon gefluteten Glovebox. Zunächst wird eine Binderlösung aus N-Methylpyrrolidon (NMP) und dem Binderpolymer Polyvinylpyrrolidon (PVP) hergestellt. Dieser Binderlösung wurde Leitruß und das synthetisierte Aktivmaterial zugegeben und mit Hilfe eines Magnetrührers über Nacht dispergiert. Die Verhältnisse sind Li₂S/Ruß/PVP 80:5:15. Die Dispersion wurde mittel Rakel auf eine Kohlenstoffvlies aufgetragen und in einem Schleusenofen bei 90 °C bei vermindertem Druck für mindestens 12 h getrocknet. Aus den getrockneten Filmen wurden dann Kreiselektroden gestanzt und in Knopfzellen verbaut. Es wurden Celgard® 2500 Separatoren und 40 µl Elektrolyt verwendet. Als Elektrolyt wurde eine Lösung aus 1 M LiTFSI und 0,2 M LiNO₃ in einer 1:1 Mischung aus 1,3-Dioxolan und1,2,-Dimethoxyethan verwendet. Als Anodenmaterial wurde eine Lithiumfolie verwendet.

Es wurden mit allen Zellen eine galvanostatische Zyklisierung durchgeführt. Dabei wurde der erste Zyklus zwischen 3,9 V und 1,85 V bei 0,05 C durchgeführt. Die hohe Abschaltspannung erklärt sich mit der notwendigen Aktivierung des Li₂S. Anschließend wurde die Hochstromfähigkeit untersucht. Hierzu wurden in der Folge 0,1 C, 0,2 C, 0,5 C, 1 C, 2 C und 0,1 C jeweils 5 Zyklen zwischen 2,6 V und 1,85 V aufgenommen. Abschließend wurde die Langzeitstabilität über 200 Zyklen bei 1 C in denselben Grenzen durchgeführt. Die angegebenen Kapazitäten beziehen sich auf die Masse an Aktivmaterial in der Kathode.

3.2.2. Variation des Rußanteils in der Paste

Da das Aktivmaterial bereits Kohlenstoff als Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit enthält, wurden ebenfalls Pasten ohne zusätzlichen Leitruß hergestellt und Elektroden erhalten.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 6 gezeigt.



Abbildung 6: Erreichte Entladekapazitäten zweier Aktivmaterialien mit und ohne zusätzlichen Leitruß (CB) in der Paste. Die Probe Li₂S (40%), welche mit 60 % Glucose kalziniert wurde, weist einen höheren Kohlenstoffanteil im Komposit als Li₂S (50%) auf. Durch den Zusatz von 5 % Ruß in der Paste mit Li₂S (50%) ist die Entladekapazität höher als ohne das Leitfähigkeitsadditiv. Hier erfüllt der Ruß somit seine Funktion und verbessert die elektrochemische Leistung. Bei der Probe Li₂S (40%) führt der Zusatz von Ruß zu leicht niedrigeren Kapazitäten. Hier reicht der höhere Kohlenstoffanteil im Komposit zur elektrischen Kontaktierung aus und der zusätzliche Ruß wirkt sich negativ auf die Kapazitäten aus. In Abbildung 7 sind die zugehörigen Coulomb-Wirkungsgrade der Zelltests gezeigt.



Abbildung 7: Erreichte Coulomb-Wirkungsgrade zweier Aktivmaterialien mit und ohne zusätzlichen Leitruß (CB) in der Paste.

Die Probe Li₂S (40%) mit dem hohen Kohlenstoffanteil im Komposit und ohne zusätzliches Leitfähigkeitsadditiv weist mit Abstand die höchste Coulomb-Effizienz auf. Alle anderen Proben zeigen einen vergleichbaren niedrigeren Coulomb-Wirkungsgrad.

3.2.3. Zusatz von Übergangsmetallverbindungen

Zur Verbesserung der Zyklenstabilität und Hemmen des Polysulfid-Shuttles wurden Übergangsmetallverbindungen vor der Synthese zur Mischung aus Glucose und Lithiumsulfat hinzugegeben. Mit den erhaltenen Aktivmaterialien wurden ebenfalls Pasten und daraus Elektroden hergestellt. Die elektrochemischen Ergebnisse dieser Elektroden sind in Abbildung 8 dargestellt.



Abbildung 8: Auftragung der Entladekapazitäten der Proben mit Co-synthetisierten Übergangsmetallverbindungen über die Zyklenzahl.

Die Entladekapazitäten mit allen übergangsmetallhaltigen Aktivmaterialien sind deutlich niedriger als bei der Referenz ohne Übergangsmetalle. Das Mangan(IV)-oxid-haltige Aktivmaterial erreicht die höchsten Entladekapazitäten aller übergangsmetallhaltiger Aktivmaterialien, gefolgt von Molybdänsulfid und Titandioxid während das mit Eisen(II)-sulfat hergestellte Aktivmaterial die niedrigsten Kapazitäten erreicht. Dies ist darauf zurückzuführen, dass während des Kalzinierungsschrittes die Übergangsmetallverbindungen nicht chemisch inert sind und bei einer Temperatur von 800 °C ebenfalls Reaktion mit den Edukten Glucose und Lithiumsulfat stattfinden können. Die genauen Mechanismen und Zusammensetzungen der Aktivmaterialien konnten im Rahmen dieses Projekts nicht ermittelt werden.

Um dennoch Übergangsmetallverbindungen dem Li₂S@C-Komposit beizumischen, wurde das Aktivmaterial mit geringen Mengen von Chrom(III)-oxid kugelgemahlen. Die erzielten Entladekapazitäten mit den hergestellten Zellen sind in Abbildung 9 dargestellt.



Abbildung 9: Auftragung der Entladekapazitäten der Proben mit Cr₂O₃ als Aktivmaterialadditiv über die Zyklenzahl.

Mit einem Zusatz von 1 % Cr_2O_3 werden niedrigere Kapazitäten als bei der Referenz erreicht, wohingegen mit einem Anteil von 2-5 % Cr_2O_3 höhere Kapazitäten erzielt werden. Es wird demnach ein Mindestanteil an Cr_2O_3 benötigt, um genügend Ankerpunkte für die Polysulfide bereitzustellen und somit den Shuttle-Mechanismus erfolgreich hemmen zu können. Auch die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist anhand der kleineren Standardabweichung bei den Proben mit 2-5 % Cr_2O_3 höher.

In Abbildung 10 sind die Spannungsprofile des ersten Zyklus einer repräsentativen Zelle der zuvor gezeigten Daten dargestellt.



Abbildung 10: Spannungsprofil des ersten Zyklus bei 0,05 C der Aktivmaterialien mit Cr₂O₃ als Aktivmaterialadditiv.

Die oberen Kurven sind die Ladeprofile und unten sind die darauffolgenden Entladeprofile gezeigt. Hierbei ist die Ladespannung der Cr_2O_3 -haltigen Aktivmaterialien von über 3,4 V auf etwa 3,1 V deutlich abgesenkt. Dies deutet auf einen elektrokatalytischen Effekt des Cr_2O_3 hin. Beim Entladen liegen die Kurven weitestgehend übereinander. Das untere Plateau bei 2,1 V ist bei den Cr_2O_3 -haltigen Materialien etwas länger. Nach dem Plateau sinkt die Spannung bei der Probe ohne Übergangsmetallverbindung ohne signifikanten Kapazitätsgewinn auf die Abschaltspannung. Gerade die Probe mit 2 % Cr_2O_3 zeigt einen weniger steilen Spannungsabfall. Hier könnte man mit einer niedrigeren Abschaltspannung bis zum Ende des dort ablaufenden elektrochemischen Prozesses eine noch höhere Entladekapazität erzielen.

3.2.4. CNF-Stromabnehmer

Die Beschichtung der am DTNW hergestellten CNF-Fasermatten führte zu einigen Herausforderungen. Aufgrund der geringen mechanischen Stabilität können die Matten nicht mit ohne Optimierung des Prozesses mit einem automatschen Filmziehgerät beschichtet werden. Es wurden somit niederviskose Pasten durch eine zuvor aufgelegtes feines Metallgitter gerakelt. Dadurch ist die mechanische Beanspruchung der CNF-Matten möglichst gering. Durch die zusätzliche Schicht haftet allerdings ein Teil der Paste am Metallgitter, was eine homogene Beschichtung deutlich erschwert. In Abbildung 11 ist sowohl ein Foto als auch eine Querschnitt-REM-Aufnahme einer CNF-Fasermatte dargestellt.





Abbildung 11: Foto der beschichteten CNF-Fasermatte (links) und Querschnitt-REM-Aufnahme derselben Probe (rechts).

Auf dem Foto sind klare Kontrastunterschiede zu erkennen, die auf eine inhomogene Beschichtung hindeuten. Ebenso hat sich die Fasermatte durch den Trocknungsprozess gewellt. In der REM-Querschnittaufnahme sind zwei morphologisch unterschiedliche Bereiche ersichtlich. Unten sind feine faserartige Schichten zu erkennen und oben größere kantige Partikel. Die Li₂S-Partikel sind um einige Größenordnungen größer als die Poren der CNF-Fasermatte, was ein Eindringen unmöglich macht.

Um die CNF-Fasermatten trotzdem als Stromabnehmer nutzen zu können, wurden Sandwich-Elektroden hergestellt. Dabei wurde zunächst eine Matte mit der Paste beschichtet und vor dem Trocknungsprozess eine weitere Matte auf dem Nassfilm platziert und angedrückt. Nach dem Trocknen sind die Matten nicht gewellt und es konnten Kreiselektroden ausgestanzt werden. Die erzielten elektrochemischen Ergebnisse sind in Abbildung 12 dargestellt.



Abbildung 12: Darstellung der Entladekapazitäten von beschichteten CNF-Fasermatten als Kathoden über die Zyklenzahl.

Im Vergleich zur Referenz mit einem kommerziellen Stromabnehmer liefern die Sandwich-Elektroden eine geringere Kapazität. Aufgrund der Inhomogenität der Beschichtung der CNF-Fasermatten ist die Standardabweichung der Messdaten ebenfalls größer. Durch das Metallgitter als Zwischenlage beim Beschichten kann die Nassfilmdicke nicht genau kontrolliert werden und ist deutlich größer als bei den Referenz-Elektroden. Dies führt zu einer höheren Aktivmaterialbeladung von ca. 2,6 mg cm⁻² bei den Sandwich-Elektroden im Vergleich zu 1,0 mg cm⁻² bei den Referenz-Elektroden. Die niedrigere Kapazität lässt sich somit auf die deutlich dickere Schicht und die dadurch schlechtere elektrische Anbindung des Aktivmaterials zurückführen.

3.2.5. CNF-Interlayer

Um die CNF-Fasermatte weniger mechanisch zu beanspruchen und weil das Aktivmaterial nicht in die Poren eindringen kann, wurden sie als Zwischenschicht (engl. *Interlayer*) beim Zellbau benutzt (s. Abbildung 13).



Abbildung 13: Schematische Darstellung des Zelldesigns mit Interlayer.

Zur Vergleichbarkeit wurden alle Interlayer mit den gleichen Kathoden, welche mit kommerziellen Materialien hergestellt wurden, evaluiert. In Abbildung 14 die elektrochemischen Ergebnisse von Zellen ohne Interlayer und mit verschieden hergestellten Interlayern gezeigt. Es wurden unterschiedliche Copolymere als Vorstufe für die CNF-Matten verwendet.



Abbildung 14: Auftragung der Entladekapazitäten über die Zyklenzahl von Halbzellen mit CNF-Fasermatten als Interlayer.

Die erhaltenen Kapazitäten im Langzeittest der Referenz liegen bei ca. 450 mAh g⁻¹. Mit dem Zusatz der Interlayer werden Kapazitäten von über 600 mAh g⁻¹ erzielt. Unter den Tests mit den Interlayern erreichen die Interlayer, welche aus dem Copolymer mit Celluloseacetat (CA) hergestellt wurden, nochmals höhere Kapazitäten als die Interlayer mit Polymethylmethacrylat (PMMA). Dies deutet daraufhin, dass die Morphologie der PPAN/CA Interlayer den Shuttle-Mechanismus effektiver unterdrücken kann. Während bei dem PPAN/PMMA Copolymer ein höherer Anteil von PPAN zu höheren Kapazitäten führt, ist dies bei dem PPAN/CA Copolymer genau umgekehrt.

In Abbildung 15 sind die zugehörigen Coulomb-Wirkungsgrade der der zuvor gezeigten Zyklisierung dargestellt. Die erzielten Coulomb-Wirkungsgrade mit dem zusätzlichen Interlayer liegen über denen der Referenz. Des deutet auf das Ablaufen von weniger Nebenreaktionen hin, die durch den Interlayer gehemmt werden.



Abbildung 15: Auftragung der Coulomb-Effizienzen über die Zyklenzahl von Halbzellen mit CNF-Fasermatten als Interlayer.

Im Abbildung 16 sind die erhaltenen Entladekapazitäten von Zellen ohne und mit Cr₂O₃-haltigen Interlayern gezeigt.



Abbildung 16: Auftragung der Entladekapazitäten über die Zyklenzahl von Halbzellen mit übergangsmetallhaltigen CNF-Fasermatten als Interlayer. Die Cr_2O_3 -haltigen Interlayer zeigen eine nochmals erhöhte Entladekapazität über 700 mAh g⁻¹ im Vergleich zu den reinen CNF-Interlayern. Der Kapazitätserhalt ist jedoch deutlich geringer als bei der Referenz. Ebenso gibt es einen Unterschied zwischen den unterschiedlich dicken Cr_2O_3 haltigen Interlayern, wobei die dünneren Interlayer höhere Entladekapazitäten aufweisen.

In Abbildung 17 sind die zugehörigen Coulomb-Wirkungsgrade der Zyklisierung gezeigt.



Abbildung 17: Auftragung der Coulomb-Effizienzen über die Zyklenzahl von Halbzellen mit übergangsmetallhaltigen CNF-Fasermatten als Interlayer.

Auch hier zeigen die Cr₂O₃-haltigen Interlayer einen nochmals erhöhten Coulomb-Wirkungsgrad im Gegensatz zu den CNF-Interlayern ohne Additiv auf. Ebenso gibt es Unterschiede zwischen den verschiedenen Dicken. Hier ist der Coulomb-Wirkungsgrad mit dem dickeren Interlayer höher und konstanter. Mit dem dünnen Interlayer sinkt der Coulomb-Wirkungsgrad und nähert sich auch einem konstanten Wert, der allerdings niedriger liegt.

In Abbildung 18 sind die Spannungsprofile der Referenz, sowie mit den Interlayern ohne und mit Übergangsmetallverbindungen, dargestellt. Die reinen CNF-Interlayer senken die Ladespannung nicht signifikant, wobei hingegen die Cr₂O₃-haltigen Interlayer, besonders mit den dickeren Interlayern, die Ladespannung senken. Ein höherer Anteil an Cr₂O₃ sorgt demnach auch für eine höhere Absenkung der Ladespannung.



Abbildung 18: Darstellung der Spannungsprofile des 1. Zyklus bei 0,05 C von Halbzellen mit CNF-Fasermatten als Interlayer.

3.3. Recyclingbetrachtungen

Aufgrund des umweltgefährdenden Abbaus von Lithium und der generellen Problematik, dass die Produktion von Batterien sehr energie- und ressourcenaufwendig ist, ist die Rückgewinnung so vieler Bestandteile der Zelle und nicht verwendeter Teile aus dem Produktionsprozess von entscheidender Bedeutung. Bei der Betrachtung aller Fertigungsschritte ist die Lösungsmittelrückgewinnung am simpelsten zu realisieren, da die verwendeten organischen (Pastenherstellung: NMP; Elektrospinning: DMF) den Lösungsmittel in jeweiligen Prozessschritten zuletzt verdampft werden. Hierzu finden sich industriell viele Lösungen, die Stoffe aufzufangen und erneut den Anfangsschritten der Produktion zuzuführen. Entscheidend ist jedoch, dass gerade NMP nicht mit Licht und Wasser in Kontakt kommt, da es sonst zu chemischen Reaktionen kommt. die das Lösungsmittel unbrauchbar machen. Die Rückgewinnung des Binders von Kathoden kann durch einfaches Auswaschen mit dem verwendeten Lösungsmittel realisiert werden. Durch Waschen und Erhitzen kann auch das verwendete Kohlenstoffvlies zurückgewonnen und erneut dem Prozess zugeführt werden. Sollte das Material danach durch Strukturveränderungen nicht mehr als Stromableiter genutzt werden können, könnte es als Reduktionsmittel in der carbothermischen Reduktion zur Herstellung des Li₂S eingesetzt werden und so zumindest noch einer abschließenden Verwertung zugeführt werden. Die verwendeten Separatoren bestehen aus PP das industriell gut recycelt werden kann. Vor dem Recycling müssen diese jedoch vollständig gereinigt werden. Für das verwendete Aktivmaterial besteht unserer Einschätzung nur die Möglichkeit durch die Umsetzung mit Wasser bzw. Sauerstoff zu LiOH und Li₂O, das dann aufwendig von den übrigen Komponenten abgetrennt werden muss. Hierbei handelt es sich zwar um ein Downcycling, das aber an dieser Stelle nicht anders zu realisieren ist.

Aus wirtschaftlicher Sicht, ist die Rückgewinnung der Lösungsmittel und des Kohlenstoffvlies, gegebenenfalls auch die Verwendung als Reduktionsmittel, zu empfehlen. Aus heutiger Sicht ist die Rückgewinnung des Lithiums nicht von wirtschaftlichem Interesse, da die aufwendige Abtrennung und Aufreinigung deutlich teurer als der Abbau aus der Natur wären.

4. Ergebnisse der Forschungseinrichtung 2 (DTNW)

4.1 Herstellen von CNF

4.1.1 Beurteilung der PAN-co Polymere

Für LSB müssen Stromabnehmer eine hohe elektrische Leitfähigkeit und mechanische Stabilität aufweisen. Die Leitfähigkeit und Faserqualität sind abhängig vom für die Herstellung verwendeten PAN-co-Polymere. Bisher wurde in den meisten Studien PAN-Homopolymer verwendet, um basierend daraus CNFs herzustellen. Diese sind jedoch in ihren mechanischen Eigenschaften nicht überragend. Der Grund dafür liegt in den hochpolaren Nitrilgruppen, die die Ausrichtung der makromolekularen Ketten während des Spinnens behindern. Der Stabilisierungsprozess von PAN erfolgt bei einer relativ hohen Temperatur und aufgrund der plötzlich entstehenden Wärmeentwicklung ist es schwierig, die Reaktion zu kontrollieren. Dieser Hitzeschub kann dazu führen, dass die PAN-Molekülketten gespalten werden und somit die resultierenden Kohlenstofffaser mechanisch schwächen. Um dieses Problem zu umgehen kann die Zugabe von Comonomeren helfen. So wurden Optimierungsprozesse für die CNF-Vliese/ -Elektroden durchgeführt, indem im ersten Schritt der Optimierung vier PAN-co-Polymere ausgewählt und untersucht wurden. Zu diesen gehörten folgende Copolymere:

Bezeichnung	Zusammensetzung
P-PAN	Acrylnitril (ACN) + Methacrylat (MA) + Methacrylsäure (MAA)
X-PAN	Acrylnitril (ACN) + Methacrylat (MA) + Natrium Methallylsulfonat (MAS)
B-PAN	Acrylnitril (ACN) + Methacrylat (MA) + Itaconsäure (ITA)
L-PAN	AcryInitril (ACN) + Vinylacetat (VA)

Taballa 2: Razaichnun	n und Zusammonsotzung	dar DAN co Dolymora
Tabelle Z. Dezelcillung	y unu zusannnenseizung	uer FAN-CO-FOrymere.

Seite 31 des Schlussberichts zu IGF-Vorhaben 21651 N



Abbildung 19: Strukturformel verschiedener PAN-co-Polymere.

Diese Copolymere unterscheiden sich in den Molmassen, Molmassenverteilung und Zusammensetzungen. Hauptsächlich bestehen sie zu mehr als 90% aus Acrylnitril (ACN) und zu wenigen Anteilen aus den Additiven wie Methacrylat (MA), Methacrylsäure (MAA), Itaconsäure (ITA), Natrium Methallylsulfonat (MAS) oder Vinylacetat (VA) (Abbildung 19).

Für die Optimierung des CNFs basierend aus den oben genannten Copolymeren wurde die Spinnlösungskonzentration variiert. Die Spinnlösungskonzentration bzw. die Viskosität der Spinnlösung bestimmt die Kraft, die zur Extrusion der Faser erforderlich ist und zudem wird anhand dieser Konzentration der Durchmesser der gesponnenen Fasern beeinflusst. Hierbei wurden Spinnlösungskonzentrationen von 13-Gew.%, 15-Gew.% und 17-Gew.% für die jeweiligen Copolymere gewählt und die Optimierung des Spinnprozesses erfolgte dabei basierend auf den Beobachtungen der Spinnbarkeit und Morphologie der Nanofasern. Die Morphologie der Fasern konnten anhand von REM-Aufnahmen analysiert werden.

In den folgenden beiden Abbildungen sind die REM-Aufnahmen der gesponnenen PAN-Vliese dargestellt.



Abbildung 20: Veranschaulichung der gesponnenen PAN-Vliese von P- und B-PAN in den Konzentrationen 13%, 15% und 17% anhand der REM-Aufnahmen mit Angabe des Faserdurchmessers.



Abbildung 21: Veranschaulichung der gesponnenen PAN-Vliese von X- und L-PAN in den Konzentrationen 13%, 15% und 17% anhand der REM-Aufnahmen mit Angabe des Faserdurchmesser.

Hierbei wurden aus den Spinnlösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen unter gleichen Spinnbedingungen Vliese gesponnen und anhand der REM-Aufnahmen die Morphologie betrachtet als auch die durchschnittlichen Faserdurchmesser ermittelt. Die Ermittlung der Faserdurchmesser erfolgten anhand des Analyse- und Bildbearbeitungsprogramms *ImageJ*. Von allen Spinnlösungskonzentrationen ließen sich Fasern spinnen, jedoch mit unterschiedlicher

Morphologie und Durchmesser. Wie bereits durch Literatur bekannt ist, wird bei den gesponnenen Vliesen eine Zunahme des Faserdurchmessers mit steigender Viskosität ersichtlich. Durch höhere Viskosität wird eine höhere Kettenverschränkung zwischen den Polymerketten erreicht und daraus resultiert eine Zunahme des Durchmessers. Bei B-PAN kann selbst mit einer Konzentrationserhöhung um 2-Gew.% annähernd eine Verdopplung des Faserdurchmessers beobachtet werden.

Diese Erscheinung ist auch bei den PAN-co-Polymeren X- und L-PAN aufzufinden (Abbildung 21). Hierbei wird auch eine eindeutige Zunahme des Faserdurchmessers mit der Erhöhung der Konzentration sichtbar.

Die REM-Aufnahmen nach der Carbonisierung zeigen (Abbildung 22, Abbildung 23) eine Verringerung des Faserdurchmessers, was mit dem Massenverlust während der Carbonisierung einhergeht. Nach der Carbonisierung wird bei allen PAN-co-Polymeren ein Massenverlust von etwa 50-60% erhalten, welches anhand der gemessen Faserdurchmesser und auch an der Thermogravimetrische Analyse (TGA), welches in nachfolgenden Kapiteln näher erläutert wird, gezeigt wird.



Abbildung 22: Veranschaulichung der carbonisierten CNF-Vliese von P- und B-PAN in den Konzentrationen 13%, 15% und 17% anhand der REM-Aufnahmen mit Angabe des Faserdurchmessers.



Abbildung 23: Veranschaulichung der carbonisierten CNF-Vliese von X- und L-PAN in den Konzentrationen 13%, 15% und 17% anhand der REM-Aufnahmen mit Angabe des Faserdurchmessers.

In der Abbildung 22 und Abbildung 23 ist eine Verklebung der Fasern bei B-, X- und L-PAN nach der Carbonisierung zu sehen. Durch diesen Effekt wird insgesamt die spezifische Oberfläche des Materials verringert und aufgrund dessen durch weniger Oberfläche für die Energiespeicherung theoretisch die Energiedichte negativ beeinflusst.

Im Vergleich aller PAN-co-Polymere hat sich ergeben, dass mit Hilfe von REM-Aufnahmen, bei P-PAN die beste Morphologie mit einer homogenen Verteilung der Fasern ohne Verklebung nach der thermischen Behandlung erzielt werden konnte. CNF-Vliese ausgehend von P-PAN mit einer Konzentration von 13-Gew.% haben einen durchschnittlichen Faserdurchmesser von 251 ± 21 nm. Dieser Wert und auch die Morphologie des gesponnenen und anschließend carbonisierten Vlieses stimmt mit dem Ziel des Projektes, eine homogene Ablage der Nanofasern mit Faserdurchmessern im Bereich von etwa 100-200 nm herzustellen, überein.

Ein weiterer Grund für den Auswahl von P-PAN stellt das thermische Verhalten dieses Copolymers während der Stabilisierungs- und Carbonisierungsschritten dar. Dieser Aspekt wird in folgendem Abschnitt bei der Optimierung der Stabilisierungsschritten umfassend behandelt.

4.1.2. Optimierung des Spinnprozesses

Wie bereits erwähnt spielen für die Spinnbarkeit und der Optimierung des Elektrospinnprozesses eine Variation von Parametern eine entscheidende Rolle. Zu diesen Parametern gehören neben der oben genannten Zusammensetzung und Konzentration des Polymers unter anderem auch die Umgebungsparameter wie die Temperatur und Luftfeuchtigkeit, die angelegte Spannung, der Spinnabstand, d.h. der Abstand zwischen der Kanüle und dem Kollektor und die Spinnzeit. Die Umgebungsparameter wurden nicht variiert, sondern alle Vliese bei Raumtemperatur und bei einer relativen Luftfeuchtigkeit (RH%) von 48-53% gesponnen. In den folgenden Abschnitten werden die erläutert und diskutiert.

Einfluss der angelegten Spannung:

Die angelegte elektrische Spannung ist ein weiterer essenzieller Prozessparameter für einen erfolgreichen Elektrospinnprozess. Hierbei wird eine Spannung zwischen der Nadel und dem Kollektor angelegt, wodurch ein elektrisches Feld aufgebaut und die endlose Faser ausgestoßen werden können. Wenn hierbei die Spannung zu niedrig gesetzt wird, ist das elektrische Feld zu schwach, um die Oberflächenspannung des Tropfens, welches sich an der Kanülenspitze bildet, zu überwinden und einen Jet zu bilden. Somit muss eine Mindestspannung eingehalten werden, sodass eine Ausbildung von Fasern gewährleistet werden kann. Jedoch hängt dies unter anderem auch von Parametern der Spinnlösung wie die Viskosität und der Oberflächenspannung aber auch von Parametern des Spinnaufbaus zusammen, sodass die mindestens notwendige Spannung nicht verallgemeinert werden kann.

Es wurde von 17 kV in 3 kV-Schritten bis hin zu 26 kV bei Konstanz der anderen Spinnparameter die Spinnbarkeit der 13-Gew.% P-PAN/DMF Spinnlösung untersucht. Die angelegte Spannung von 17 und 20 kV zeigten Tropfenbildung an der Spitze der Nadel, welches in der Abbildung 24 dargestellt ist. Diese Spannung war nicht ausreichend, sodass es zu einer Verzerrung des Tropfens und Ausbildung eines Jets kommen konnte.



Abbildung 24: Tropfenbildung bei nicht ausreichender angelegter Spannung von 17 und 20 kV.

Folglich trat bei einer weiteren Erhöhung der Spannung, nämlich bei 23 und 26 kV, die Faserbildung ein. Hierbei konnte im Vergleich zu 23 kV, bei 26 kV eine Ausdünnung der Fasern beobachtet werden. Dies ist damit zu begründen, dass durch das stärkere elektrische Feld, welches durch die größere Spannung bewirkt wird, die abstoßende Kräfte auf der Oberfläche des Jets erhöht wird und somit dünnere Fasern gebildet werden. Allgemein war jedoch die Morphologie der Fasern bei 23 kV gesponnen ohne Defekte oder weitere Auffälligkeiten, wohingegen die Fasern bei 26 kV gesponnen Defekte, wie Verklebungen zeigten und insgesamt eine breite Verteilung des Faserdurchmessers bzw. Inhomogenitäten im Faserdurchmesser vorlag. Resultierend aus der Variation der angelegten Spannung konnte festgestellt werden, dass bei 23 kV die gewünschte Faserbildung ohne Tropfenbildung oder sonstige Defekte erreicht werden konnte. Somit wurden für die weiteren Versuche diese Spannung eingehalten.

Einfluss des Spinnabstands (Kanülen-Kollektor-Abstand):

Der Abstand zwischen der Kanüle und dem Kollektor beeinflusst ebenso die Morphologie der Fasern. Hierbei ist zum einen ein Mindestabstand zu beachten, welcher notwendig ist, um eine vollständige Verdampfung des Lösungsmittels zu gewährleisten, aber zum anderen auch ein Maximalabstand zu berücksichtigen, damit der Abstand nicht zu groß wird und aufgrund der daraus folgenden Abschwächung des elektrischen Feldes die Fasern Instabilitäten vorzeigen und dies zu verdrillten bzw. verklebten Fasern führt.

Es wurden für die optimierte Spannung von 23 kV zwei Spinnabstände untersucht. Die gewählten Abstände von 15 cm und 20 cm zeigten beide während des Spinnprozesses, dass eine Faserbildung ungehindert durchgeführt werden konnte. Jedoch konnte anhand von REM-Aufnahmen herausgestellt werden, dass bei einem Abstand von 15 cm der Abstand möglicherweise nicht ausreichend war, sodass das Lösungsmittel DMF nicht vollständig verdampfen konnte und somit partiell Verklebungen der Fasern verursacht wurde (Abbildung 25). Auf Grund dessen wurde der Spinnabstand von 20 cm als Optimum gesetzt.



Abbildung 25: REM-Aufnahmen von den gesponnenen Vliesen mit einem Spinnabstand von 15 cm und 20 cm.

Einfluss der Spinnzeit:

Durch die Spinnzeit kann die Schichtdicke des gesponnenen Vlieses kontrolliert werden. Je höher die Spinnzeit, desto größer ist die Schichtdicke. Es wurden Spinnzeiten von 4, 6 und 8 Stunden bei einem Spinnabstand von 20 cm und bei einer angelegten Spannung von 23 kV untersucht. Die Schichtdicken in Abhängigkeit der Spinnzeiten erhalten sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Spinnzeit	mikroskopische Aufnahme	Schichtdicke
4 h		280 μm
6 h	Cigestro 2103 3300 test (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1)	330 µm
8 h		420 µm

Tabelle 3: Vergleich der Schichtdicken des gesponnenen Vlieses in Abhängigkeit der Spinnzeit.

Die Schichtdicken wurden mittels eines digitalen Mikroskops bestimmt, indem ein Querschnittsbild von den jeweiligen Vliesen aufgenommen und an verschiedenen Stellen die Schichtdicke gemessen und ein Mittelwert bestimmt wurde. Diese Werte zeigen allerdings keine lineare Abhängigkeit, aber eine kontinuierliche Steigerung der Schichtdicke mit der Zeit ist sichtbar. Dies könnte damit zusammenhängen, dass die Fasern bei verlängerten Spinnzeiten auf einen größeren Bereich auf dem Sammler gesponnen wurde. So wurde nach 8 Stunden Spinnzeit ein breiteres Vlies erhalten als nach 4 Stunden. Des Weiteren ist jedoch auch zu bedenken, dass ab einer bestimmten Schichtdicke das Vlies eine Art isolierende Schicht aufgebaut hat, sodass keine weiteren Fasern sich mehr auf diesen Bereich sammeln ließen. So wurde auf einer

dünneren Stelle oder sogar auf einer freien Stelle weitergesponnen. Nichtsdestotrotz hat sich nach der Carbonisierung der PAN-Vliese gezeigt, dass gegenüber dem Vlies mit der Spinnzeit von 4 und 6 Stunden das 8 Stunden gesponnene CNF-Vlies eine höhere Stabilität und ein leichteres Verarbeiten aufwies, sodass 8 Stunden Spinnzeit für das weitere Vorgehen gewählt wurde.

Zusammenfassend für die Parameteroptimierung des Elektrospinnverfahrens wurde Folgendes erzielt:

13-Gew.% P-PAN wurde in DMF gelöst und bei einer angelegten Spannung von 23 kV, einen Spinnabstand von 20 cm für 8 Stunden gesponnen. Anhand dieser optimierten Parameter konnte ein PAN-Vlies mit einer Schichtdicke von 420 µm und homogen verteilten Fasern ohne erkennbare Defekte hergestellt werden.

4.1.3. Optimierung des Stabilisierungsprozesses

Im nächsten Schritt wurde der Stabilisierungs- bzw. Oxidationsprozess optimiert. Für diese Prozessoptimierung wurden Analysemethoden wie Dynamische Differenzkalorimetrie (*engl. Differential Scanning Calorimetry*, DSC), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) und Fourier-Transfomations-Infrarotspektrometer (FTIR) verw

Mit Hilfe der DSC-Analyse konnte ein Temperaturprofil erstellt werden. Dazu wurde anhand des DSC-Thermogramms ein Temperaturprofil für P-PAN erstellt endet.



Abbildung 26: DSC-Analyse von P-PAN-Vlies zur Optimierung des Stabilisierungsprozesses.

Die Abbildung 26 zeigt den Kurvenverlauf von P-PAN, auf der drei Peaks im Temperaturbereich zwischen 200 und 300 °C, genauer bei 214 °C, 253 °C und 281 °C, eindeutig zu erkennen sind.

Bei diesen Temperaturen erfolgen exotherme Reaktionen und es wird eine größere Wärmemenge freigegeben. In diesem Temperaturbereich findet zeitgleich sowohl eine Zyklisierung als auch eine Dehydrierung statt (s. Abbildung 2), wobei am Ende der Reaktion eine oxidative Stabilisierung unter Bildung einer Leiterstruktur vorliegt. Da bei diesen Reaktionen viel Wärmeenergie freigesetzt wird, ist es notwendig, dass dem PAN-Vlies bei den einzelnen Temperaturstufen genug Zeit gegeben wird, sodass die Wärmemenge zwischen den Fasern entweichen kann, ohne die Fasern dabei zu beschädigen. So wurden vier Stabilisierungsstufen in das Temperaturprofil eingebaut, indem möglichst langsame Heizraten gewählt und Isothermie integriert wurden. Als erstes wurde von Raumtemperatur auf 200 °C in 60 Minuten aufgeheizt und für 15 Minuten gehalten, woraufhin die nächsten isothermen Stufen bei 220 °C, 240 °C, 260 °C und 280 °C gewählt wurden. Hierbei wurde zu jeder neuen Stufe mit einer Heizrate von 1 °C/min erhitzt und bei jeder erreichten Stufe eine Isothermie von 15 Minuten gehalten. Demzufolge ergab sich ein folgendes Temperaturprofil:



Abbildung 27: Optimiertes Temperaturprofil für den Stabilisierungsprozess.

Anhand dieses angepassten Profils konnte ein stabiles PANOx-Vlies hergestellt werden.

Als eine weitere Analysemethode für den Optimierungsprozess diente XPS. Über diese Methode konnte der Sauerstoffanteil nach der Oxidation für die einzelnen Stabilisierungstemperaturen untersucht werden. Diese Analyse hilft dabei, die optimierte Endtemperatur für die Stabilisierung der PAN-Vliese zu finden. Die Abbildung 28 zeigt auf der linken Seite die XPS-Spektren von den PAN-Vliesen, welche bei verschiedenen Temperaturen oxidiert wurden und auf der rechten Seite ist die Elementzusammensetzung dargestellt.



Abbildung 28: XPS-Analyse der P-PAN Vliese für die Optimierung des Stabilisierungsprozesses. Auf der linken Seite sind die XPS-Spektren von PAN-Vlies dargestellt, die bei verschiedenen Temperaturen stabilisiert wurden. Auf der rechten Seite ist die Elementzusammensetzung in einem Balkendiagramm dargestellt.

Mit der Erhöhung der Oxidationstemperatur wird eine Steigerung des Sauerstoffanteils erreicht. So wurde ausgehend von einem Sauerstoffanteil von 2,1% bei dem unbehandelten PAN-Vlies, nach der Stabilisierung bei 220 °C ein Anteil von 6,3% und bei 280 °C 13,4% erreicht. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass viel Sauerstoff nicht unmittelbar das Optimum für die oxidative Stabilisierung darstellt. Denn mit einem hohen Sauerstoffanteil nach dem Stabilisierungsschritt ist ein höherer Massenverlust nach der Carbonisierung verbunden. So wurde mit Hilfe des durch die DSC-Messdaten erhaltenen Wärmeflusses die Zyklisierungsindizien berechnet (Abbildung 29, Gleichung 6).



Abbildung 29: DSC-Kurven der P-PANOx-Vliese, stabilisiert bei verschiedenen Temperaturen (links) und Auftragung der Zyklisierungsindizien dieser Vliese (rechts).

Der Zyklisierungsindex (Cyclization Index, CI) wird anhand der folgenden Gleichung berechnet:

$$CI = \frac{\Delta H_0 - \Delta H}{\Delta H_0} \cdot 100$$
 Gleichung 6

 ΔH_0 : exotherme Wärmemenge vom gesponnenen PAN – Vlies [J/g] ΔH : exotherme Wärmemenge vom stabilisertem PANOx – Vlies [J/g]

Durch die Integration der DSC-Kurven kann die Enthalpie bzw. die exotherme Wärmemenge von PAN- und PANOx-Vlies bestimmt und anhand dessen die *Cl*-Werte berechnet werden. In der Abbildung 29 links der Wärmefluss der verschiedenen PANOx-Vliese zu erkennen. Dabei nimmt die Wärmemenge mit Erhöhung der Temperatur ab, welche anhand der flacher werdenden Kurve zu erkennen ist. Diese Kurve hängt mit der Reaktionsgeschwindigkeit der Aktivitätszentren zusammen, die an der Zyklisierung und Dehydrierung beteiligt sind. Bei erhöhten Temperaturen sind die Zyklisierungs- und Dehydrierungsreaktionen bereits erfolgt bzw. die Polymerketten bereits stabilisiert sind, sodass die Wärmemenge geringer wird. Als Resultat daraus steigt der *Cl*-Wert mit der Erhöhung der Temperatur, welcher rechts in der Abbildung 29 zu erkennen ist. Zwischen 260 °C und 280 °C wird nur noch ein geringer Anstieg des *Cl*-Werts erkennbar, sodass mit einem Zyklisierungsindex von 87 % für die Bildung einer angemessenen Leiterstruktur die Stabilisierungstemperatur von 260 °C als ein Optimum gesetzt wurde. Zusätzlich konnte anhand der FTIR-Spektren die oben genannten Aussagen unterstützt werden (Abbildung 30)



Abbildung 30: FTIR-Analyse für die Optimierung des Stabilisierungsprozesses.

Anhand der FTIR-Analyse konnte gezeigt werden, dass die Zyklisierung und Dehydrierung ab einer Stabilisierungstemperatur von 260 °C keine signifikanten Änderungen mehr vorweisen. Die Zyklisierung der Nitrilgruppen wird anhand der Signale bei den Wellenlängen 2240 cm⁻¹ und 1600 cm⁻¹ ersichtlich und die Dehydrierung bei 1450 cm⁻¹. Dabei wird das -C≡N Signal bei 2240 cm⁻¹ geringer und das -C=N Signal bildet sich mit steigender Temperatur immer mehr aus, wodurch die Zyklisierung nachgewiesen werden kann. Parallel dazu findet durch die thermische Behandlung die Dehydrierung statt, welche anhand des -C-H Peaks bei 1450 cm⁻¹ verfolgt werden kann. Dieses Signal wird mit der Erhöhung der Temperatur immer kleiner und ist ab 260 °C nicht mehr sichtbar.

Zusammenfassend für die Optimierung des Stabilisierungs- bzw. Oxidationsprozesses, konnte mit Hilfe der DSC-, XPS- und FTIR-Daten das Temperaturprofil und die optimale Temperatur für die Ausbildung der stabilen Leiterstruktur nach der Zyklisierung und Dehydrierung analysiert werden. So erfolgte die Oxidation in einem *Batch* Prozess unter Luft bei 220, 240 und 260 °C, wobei jede Temperaturrampe für 15 Minuten gehalten wurde.

4.1.4. Optimierung des Carbonisierungsprozesses

Die Optimierung des Carbonisierungsprozesses erfolgte bei einer Variation der Carbonisierungstemperatur, welches zwischen 800 - 1400 °C lag. Dieser Prozess lief in einem *Batch* Prozesse unter Stickstoffatmosphäre. Zu den gewählten Carbonisierungstemperaturen gehörten 800, 1000, 1200 und 1400 °C. Die PANOx-Vliese wurden mit einer Aufheizrate von 5 °C/min ohne Rampe direkt bei den gewählten Temperaturen carbonisiert und die Endtemperaturen jeweils für zwei Stunden gehalten. Die Charakterisierung dieser CNF-Vliese erfolgte mit Hilfe von REM-Aufnahmen (Abbildung 31).



Abbildung 31: REM-Aufnahmen der bei unterschiedlichen Temperaturen carbonisierten CNF-Vliese mit Angabe der Faserdurchmesser.

Die ermittelten durchschnittlichen Faserdurchmesser zeigten, dass bezüglich der Durchmesser nach 1200 °C kein Unterschied mehr festgestellt werden konnten. Eine weitere Beobachtung lag in der mechanischen Stabilität. So konnte festgestellt werden, dass je höher die Carbonisierungstemperatur ist, desto brüchiger waren die CNF-Vliese. Infolgedessen wurde 1000 °C als ein Optimum gesetzt.

Die somit hergestellten CNF-Vliese zeigten eine Stabilität und Flexibilität. Bei diesen Vliesen konnte mit Hilfe der Elementar- und EDX-Analysen gezeigt werden, dass der Kohlenstoffanteil nach der Carbonisierung 85 % bis 90 % beträgt. Mittels XPS-Messungen wurde nachgewiesen, dass bei den CNFs die gewünschte graphitartige Struktur nach der Carbonisierung erreicht werden konnte (Abbildung 32). Diese Struktur ist für die elektrische Leitfähigkeit der CNFs verantwortlich und somit von Wichtigkeit.



Abbildung 32:XPS-Spektrum zur Darstellung der graphitartigen Struktur von P-PAN nach der Carbonisierung (links) im Vergleich zum Graphit (rechts).

4.2 Modifikation der CNF

4.2.1 Anpassung der Porosität sowie der spezifischen Oberfläche der CNF

Es sind zwei Methoden bekannt, wodurch die Porosität sowie eine erhöhte spezifische Oberfläche der CNF angepasst werden kann. Bei der einen Methode erfolgt die Anpassung der Porosität durch eine Phasenseparation, indem ein sog. Antisolvent hinzugegeben wird. Hierbei wird zu der Polymerlösung eine Flüssigkeit (z.B. Wasser) hinzugefügt, in der das PAN-Polymer unlöslich ist. Somit kann eine nanoporöse Struktur in den CNFs eingebaut werden. Die zweite Methode besteht darin, dass zu der Polymerlösung ein Spinnadditiv, wie z.B. Lignin, Polymethylmethacrylat (PMMA), Polystyrol (PS), Celluloseacetat (CA)) zugesetzt wird. Diese Spinnadditive werden beim Pyrolyseschritt entweder aus den Nanofasern ausgelöst oder sie zersetzen sich bei erhöhten Temperaturen. Anhand dieser Methoden wird zum einen die spezifische Oberfläche der Nanofasern erhöht, allerding kann dabei auch eine Abnahme der Leitfähigkeit und der mechanischen Stabilität resultieren. Die zweite Methode, welches in Abbildung 33 schematisch dargestellt ist, wurde in Rahmen dieses Projektes eingesetzt.



Abbildung 33: Schematische Darstellung der Zugabe von Spinnadditiven zur Herstellung von porösen CNFs.

Es wurden als Spinnadditive PMMA, CA und Zink(II)-chlorid (ZnCl₂) verwendet. Dazu wurden für PMMA, CA und ZnCl₂ verschiedenen Gewichtsanteile in Relation zu PAN gewählt. Die genauen Anteile, die verwendet wurden, können der Tabelle 4: Darstellung der verschiedenen Verhältnisse zwischen PAN und Spinnadditiven. entnommen werden.

(PAN:Spinnadditiv)	PAN (Gew.%)	PMMA (Gew.%)	CA (Gew.%)	ZnCl ₂ (Gew%)
(95:5)	95	5	5	-
(90:10)	90	10	10	-
(85:15)	85	15	15	-
(80:20)	80	20	20	-
(75:25)	75	25	25	25

Tabelle 4: Darstellung der verschiedenen Verhältnisse zwischen PAN und Spinnadditiven.

Im Vergleich zu PMMA und CA wird ZnCl₂ beim Stabilisierungsprozess nicht zersetzt, sondern zu Zinkoxidchlorid und Chlorgas oxidiert, wodurch Poren auf der Oberfläche der Nanofasern generiert werden. Somit werden hierbei durch chemische Reaktionen und Freisetzung von Gasen während der thermischen Behandlung poröse Stellen in-situ in die Nanofasern eingebaut.



Abbildung 34: Darstellung des thermischen Verhaltens von PAN:CA (80:20) Vlies mittels TGA- und DSC-Analyse.

In Abbildung 34 ist beispielhaft die TGA- und DSC-Kurve von der modifizierten PAN:CA-Probe mit 20% CA-Anteil im Vergleich zu dem reinen PAN und CA dargestellt. Dabei zeigt der TGA-Verlauf, welcher für die Übertragung auf den Carbonisierungsprozess unter Stickstoffatmosphäre gemessen wurde, eine Verzögerung des Gewichtsverlustes durch CA-Zugabe im Vergleich zum reinen PAN. Bei CA ist ein einstufiger Zersetzungsprozess zu erkennen, welcher bei 220 °C beginnt. Nach 800 °C resultiert ein Massenverlust von 80-85 % (Abbildung 34, links, blaue Kurve). Dahingegen zeigt PAN mit einer Onset-Temperatur von etwa 240 °C einen zweistufigen Zersetzungsprozess. Dabei wird nach der ersten Stufe ein Massenverlust von 40 % und bei 800 °C von 55 % erhalten (Abbildung 34, links, schwarze Kurve). Werden nun PAN und CA kombiniert, wird bei der gegebenen Endtemperatur ein höheren Massenverlust als bei reinem PAN (Abbildung 34, links, rote Kurve) erfolgt. Dies ist möglicherweise damit zu begründen, dass CA ohnehin durch seine sauerstoffhaltigen Gruppen während der Oxidation mehr Sauerstoff liefert, sodass dies zu einem hohen Oxidationsgrad führt. Da nun bei der hohen Carbonisierungstemperatur dieser zugesetzte Sauerstoff zusätzlich entfernt wird, tritt bei Temperaturen über 700 °C insgesamt ein höherer Gewichtsverlust ein. Aus der PAN:CA (80:20) Probe bleibt nach 800 °C etwa 40 % der Masse zurück. Auf der rechten Seite der Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. ist die DSC Messung unter Sauerstoffatmosphäre dargestellt, womit das Verhalten während der Stabilisierung repräsentiert werden kann. Anhand dieser Analyse ist zwischen PAN und PAN:CA Probe kaum ein Unterschied zu erkennen. So spielt die Zugabe von CA keine große Rolle bei der Entwicklung der Wärmemenge während der Zyklisierung und Dehydrierung.

Eine weitere Charakterisierung der Proben stellte REM dar. Dabei wurden die carbonisierten (PAN:CA)- und (PAN:PMMA)-Vliese auf Ihre Morphologie und Faserdicken untersucht (Abbildung 35, Abbildung 36).



Abbildung 35: REM-Aufnahmen von carbonisierten PAN:CA Vliesen mit unterschiedlichen Anteilen an CA.



PAN:PMMA (90:10) 287 nm

258 nm

234 nm

230 nm

Abbildung 36: REM-Aufnahmen von carbonisierten PAN:PMMA Vliesen mit unterschiedlichen Anteilen an PMMA.

In Abbildung 35 sind REM-Aufnahmen von PAN:CA mit den Verhältnissen (90:10), (85:15), (80:20) und (75:25) einschließlich der Faserdurchmesser dargestellt. Mit der Erhöhung des CA-Anteils wird eine Verringerung des Faserdurchmessers beobachtet. Eine poröse Oberflächenstruktur der einzelnen Fasern wird erwartet, lässt sich jedoch nicht mit dem verwendeten REM, aufgrund einer zu geringen Auflösung nachweisen. Dasselbe Ergebnis ist ebenso bei Spinnadditiv PMMA zu erkennen. Gleichermaßen kann hier auch durch die Erhöhung des PMMA-Anteils eine Verringerung des Faserdurchmessers festgestellt werden. Diese Erscheinung kann auf die niedrigere Viskosität der Lösung mit höherem PMMA-Anteil zurückgeführt werden. Während des Elektrospinnens wird das dispergierte PMMA, welches eine geringere Viskosität aufweist als PAN, durch die elektrischen Kräfte stärker gezogen, wodurch der Faserdurchmesser reduziert wird. Zusätzlich wird bei PMMA eine Verschmelzung der Fasern, insbesondere bei 25 % PMMA-Anteil, beobachtet (Abbildung 36). Der Grund dafür liegt in den thermoplastischen Eigenschaften und dem Schmelzpunkt von PMMA, welcher bei etwa 160 °C liegt. Somit ist die Verklebung bzw. Verschmelzung und auch die thermoplastische Verformung der Fasern durch Zugabe von höherem Anteil an PMMA verstärkt (siehe Abbildung 36, PAN:PMMA (75:25)).

Wie bereits erwähnt, ist die Veranschaulichung der porösen Oberflächenstruktur anhand von REM-Aufnahmen an dem verwendeten Gerät begrenzt. Nichtsdestotrotz konnten beispielsweise bei PAN:PMMA (90:10) und PAN:ZnCl₂ (75:25) einige poröse Stellen gezeigt werden (Abbildung 37, Abbildung 38).





Abbildung 37: REM-Aufnahme von PAN:PMMA (90:10) mit Darstellung der porösen Oberflächenstruktur nach der Carbonisierung (rechts) im Vergleich zu der Oberfläche der gesponnenen und unbehandelten Nanofasern (links).



Abbildung 38: REM-Aufnahme von PAN:ZnCl2 (75:25) mit Darstellung der porösen Oberflächenstruktur nach der Carbonisierung (rechts) im Vergleich zu der Oberfläche der gesponnenen und unbehandelten Nanofasern (links).

In den gelb markierten Bereichen werden die porösen Strukturen, die während der Pyrolyseschritte verursacht wurden, deutlich erkennbar. Bei PAN:PMMA wurden die lochartigen Strukturen auf der Faseroberfläche durch das Zersetzen von PMMA erzeugt und bei ZnCl₂ wurde die Porosität durch Gasentwicklung hervorgerufen. Des Weiteren kann auch in der Abbildung 37 die oben genannte Verklebung bzw. Verschmelzung der Fasern aufgrund der thermoplastischen

Eigenschaften von PMMA beobachtet werden. Wie in den Aufnahmen erkennbar sind, werden an manchen porösen Stellen folglich auch Bruchstellen verursacht, wodurch das gesamte Vlies mit der Erhöhung der Porosität zunehmend brüchig und instabil wird.

Um die Porosität in der Oberflächenstruktur analysieren zu können, wurde neben der REM-Analyseverfahren eine BET-Messung durchgeführt. Dieses Verfahren erfolgt mittels Gasadsorption und dient zur Größenbestimmung von Oberflächen. Aus den ermittelten Daten können massenbezogene spezifische Oberflächen berechnet werden. Aufgrund von langen Messzeiten und dem Arbeitsaufwand und damit verbundenen Kosten waren die Möglichkeiten für BET-Messungen stark begrenzt, sodass in Rahmen dieses Projektes ausschließlich für PAN-, PAN:ZnCl₂- und PAN:PMMA-Proben BET-Messdaten aufgenommen werden konnten.

	Carbon SGL CNFs		PAN:ZnCl2 (75:25)			
	S(B	ET) = 2,46 m ² /g	S(BET) = 7	7,28 m²/g	S(BET) = 258,90 m ² /g	
PAN : PM	IMA	100 : 0	95 : 5	90 : 10	85 : 15	80 : 20
Spez. Ober [m²/g]	fläche	7,28	11,73	99,52	265,08	393,16

Abbildung 39: Darstellung der BET-Ergebnisse von Carbon SGL als Referenz, CNFs ohne Modifizierung und CNF mit Modifizierung mittels ZnCl2 und PMMA im Vergleich.

Durch die Messergebnisse der BET-Messungen konnte gezeigt werden, dass zum einen die hergestellten und optimierten CNFs im Vergleich zu den kommerziell verfügbaren Carbon SGL Faservliesen bereits eine höhere spezifische Oberfläche vorweisen und zum anderen, dass die Modifizierung der CNFs eine zusätzliche Oberflächenvergrößerung liefert (Abbildung 39). So wurde durch die Zugabe von 25 % ZnCl₂ (in Relation zu PAN) eine 35-fache und durch 20 % Gewichtsanteil an PMMA als Spinnadditiv eine 54-fache Vergrößerung der Oberfläche erzielt. Des Weiteren wird hierbei eine kontinuierliche Steigerung der spezifischen Oberfläche durch die Erhöhung des PMMA-Anteils deutlich sichtbar, wodurch schlussendlich mit 25% Anteil an PMMA eine spezifische Oberfläche von etwa 400 m²/g erzielt werden konnte. Jedoch sollte an dieser Stelle nochmal erwähnt werden, dass die Oberflächenvergrößerung einen negativen Einfluss auf die mechanische Stabilität ausübt und somit die Weiterverarbeitung der Materialien nahezu unmöglich wurde. Aus diesem Grunde wurde ein Optimum zwischen einer möglichst hohen Oberfläche und einer guten mechanischen Stabilität für das weitere Vorgehen gesucht und resultierend daraus PAN:PMMA (90:10) CNF gewählt.

4.2.2 Integration von Fremdpartikel

Zu der Spinnlösung können Metalloxide hinzugefügt werden, sodass der Polysulfid-Shuttle-Mechanismus (PSM) reduziert werden kann. Wie bereits im Theorieteil erwähnt, stellt dies einen wichtigen Aspekt dar, da PSM eine Hauptursache für die geringe Zyklenstabilität von LSB ausmacht. Hierbei ist jedoch auch zu beachten, dass durch die Zugabe von Fremdpartikeln die Porosität reduziert wird, sodass analog zum Kapitel 4.2.1 die Porosität angepasst werden muss.

Die Integration von Metalloxidnanopartikel kann durch zwei Methoden, nämlich eines Ex-situ- und eines In-situ-Verfahrens ermöglicht werden. Bei dem Ex-situ-Verfahren werden die Nanopartikel in die PAN-Polymerlösung eingearbeitet, wodurch eine Dispersion hergestellt und diese zu Fasern versponnen werden. Im Vergleich dazu wird bei dem In-situ-Verfahren die Nanopartikel durch eine chemische Umsetzung während der Pyrolyse in die Fasern eingebaut. Die Abbildung 40 zeigt eine schematische Darstellung der beiden oben genannten Methoden.

Dispersion mit Cr₂O₃-NPs in PAN-Spinnlösung und anschließend Elektrospinnen



Abbildung 40: Schematische Darstellung der zwei Methoden zur Integration von Metalloxidnanopartikel in die CNF.

So wurde wie in der Abbildung 40 gezeigt, die Integration von Chromoxidnanopartikel in die CNF anhand von Ex- und In-situ-Verfahren durchgeführt. Für den Einbau von den Cr₂O₃ Nanopartikel direkt in die Spinnlösung wurden drei verschiedene Konzentrationen der Nanopartikel gewählt. Die ausgewählten 3%, 6% und 9% des Nanopartikelanteils wurden mittels Ultraschallbehandlung über 90 Minuten unmittelbar vor dem Elektrospinnen in die PAN-Spinnlösung dispergiert. Dabei konnte mit der Erhöhung der Konzentration eine Zunahme der Aggregation der Chromoxidnanopartikel beobachtet werden. Die REM-Aufnahmen zeigen, dass sich bei der

Konzentration von 6% und 9% vermehrt "Aggregatinseln" auf den Fasern gebildet haben und dass die Verteilung der Nanopartikel in den Fasern nicht homogen erfolgte (Abbildung 41).



Abbildung 41: Ex-situ-Verfahren für Integration von Cr2O3 Nanopartikel in die CNF.

Neben der Ausbildung von Aggregaten mit der Erhöhung der Konzentration nahm auch die Brüchigkeit der Vliese zu bzw. die mechanische Stabilität nahm drastisch ab. So waren die Fasern an den Stellen, wo sich die Aggregate gebildet haben, überaus brüchig und die Handhabung bei der Verarbeitung der Vliese als Elektrodenmaterialien war nahezu unmöglich. Bei der Spinnlösung mit 9%-Cr₂O₃ konnte die Aggregatbildung während des Elektrospinnprozesses in der Spritze beobachtet werden. Die dunkelgrüne Farbe der Spinnlösung im unteren Bereich der Spritze zeigt das Absetzen der Partikel auf den Boden der Spritze, welches im Laufe des Elektrospinnens festgestellt werden konnte (Abbildung 42).



Abbildung 42:Darstellung der Aggregatbildung in der Spritze während des Elektrospinnprozesses bei 9%-Cr2O3 (siehe dunkelgrünen Bereich am Boden der Spritze).

Mithilfe der EDX-Methode, anhand dessen der Anteil an Chrom analysiert werden konnte, wurde die Ausbildung der Aggregate zusätzlich belegt werden. In der Abbildung 43 sind die EDX-Daten der CNFs mit den drei verschiedenen Chromoxidkonzentrationen im Vergleich dargestellt.



Abbildung 43:Darstellung der EDX-Daten von PAN-Cr2O3 CNFs mit 3%, 6% und 9% Chromoxidanteil im Vergleich.

Diese zeigen, dass mit der Erhöhung des Nanopartikelanteils von 3% auf 6% die Intensität von Chrom eindeutig gestiegen ist. Eine weitere Zunahme auf 9% ergab jedoch keine weitere Steigung der Intensität des Chromsignals und somit keine weitere Zunahme des Chromanteils. Diese Ergebnisse belegen somit die Aussage der Aggregatbildung, die sich vermehrt bei 9% Chromoxid entwickelte und durch das Absetzen in der Spritze die Nanopartikel nicht mehr in die Fasern eingearbeitet werden konnten. Die Nanopartikel blieben dementsprechend in der Spritze zurück.

Im Vergleich zu dem Ex-situ-Verfahren konnte anhand der In-situ-Umsetzung von $Cr(NO_3)_3$ zu Cr_2O_3 mit den $Cr(NO_3)_3$ -Konzentrationen von 10% und 20% eine homogene Verteilung der Metalloxidnanopartikel in den Fasern erzielt werden. Die REM-Aufnahmen zeigten keine Aggregation der Partikel und neben den fein verteilten Nanopartikel konnten auch poröse Stellen auf den Fasern beobachtet werden. Diese Stellen werden durch die Gasentwicklung während der Pyrolyseschritte verursacht. Die Reaktionsgleichung in der Abbildung 40 zeigt, dass neben der Bildung von Cr_2O_3 gleichzeitig auch NO_2 und O_2 Gase entwickelt werden, wodurch die

defekten Stellen entstehen. Die porösen Stellen sind in der Abbildung 44 mit gelben Ringen markiert.



Abbildung 44: In-situ-Verfahren für Integration von Cr2O3 Nanopartikel in die CNF ausgehend von Cr(NO3)3.

Bei der Zugabe von 10% Cr(NO₃)₃ in die Spinnlösung wird nach der Carbonisierung eine Masse an Cr₂O₃ in den Fasern erhalten, welche $\frac{1}{4}$ der verwendeten Menge an Cr(NO₃)₃ beträgt. Daraus ergibt sich ein Anteil von etwa 2% Cr₂O₃ in den Fasern und dementsprechend für 20% Cr(NO₃)₃ die doppelte Menge an Cr₂O₃. Des Weiteren zeigen die REM-Aufnahmen eine Verklebung der Fasern mit der Zunahme der Nanopartikel. Während des Elektrospinnens konnte zudem eine sehr enge Verteilung der Fasern auf dem Kollektor beobachtet werden. Diese Erscheinung ist mit der erhöhten Leitfähigkeit durch die Metallpartikel zu begründen, wodurch das Elektrospinnverhalten beeinflusst wird.

Auch zum In-situ-Verfahren wurde eine EDX-Analyse durchgeführt (Abbildung 45).



Abbildung 45: Darstellung der EDX-Daten von PAN-Cr(NO3)3 CNFs mit 10% und 20% Cr(NO3)3-Anteil.

Hierbei ist die Intensitätssteigerung des Chromsignals von 10% zum 20% Cr(NO₃)₃-Anteil eindeutig zu erkennen, wodurch gezeigt werden konnte, dass durch die Erhöhung des Additivs auch die Partikel in den CNFs nachgewiesen werden konnten. Eine weitere Erhöhung der Konzentration von Cr(NO₃)₃ konnte nicht erfolgen, da dadurch die Viskosität der Spinnlösung verändert wird und somit die Spinnparameter zur Spinnbarkeit erneut optimiert werden müssten. Aus zeitlichen Gründen war dies in Rahmen des Projektes nicht umsetzbar.

Im Vergleich der beiden Methoden für die Integration von Metalloxidnanopartikel in die CNF wurde gezeigt, dass das In-situ-Verfahren eine bessere Verteilung der Nanopartikel in den Fasern lieferte und auch die mechanische Stabilität sowohl bei dem 10% als auch bei dem 20% Cr(NO₃)₃-Anteil ein gutes Ergebnis zeigte. Zudem konnte durch die Gasbildung, während der Carbonisierung poröse Stellen in die Faser zusätzlich eingebaut werden, wodurch parallel zur Integration von Fremdpartikel eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche gewonnen werden konnte. Bei den CNF mit Cr₂O₃, mittels Ex-situ-Verfahren hergestellt, ergab sich, dass ebenfalls das Einbauen der Chromoxidpartikel erfolgreich durchgeführt werden konnte, jedoch die Aggregationsbildung die mechanische Stabilität der Vliese verringerte. So ergab sich bei diesem Verfahren eine Partikelkonzentration von 3-6 % als ein Optimum. Die Ergebnisse der Leistung dieser Materialien für LBS wurden bereits im vorherigen Kapitel 3 "Ergebnisse der Forschungseinrichtung 1 (ZBT)" näher erläutert. Seite 54 des Schlussberichts zu IGF-Vorhaben 21651 N

5. Verwendung der Zuwendung

5.1. Personalausgaben

5.1.1 **ZBT**

Es wurde wissenschaftliches Personal (HPA-A und –B) im Umfang von 27,75 Personenmonaten eingesetzt.

5.1.2. DTNW

Bei der Forschungseinrichtung 2 (DTNW) wurden 15 Personenmonate des wissenschaftlichen Personals verwendet.

5.2. Ausgaben für Gerätebeschaffung

5.2.1. ZBT

Es wurden keine Geräte beantragt.

5.2.2. DTNW

Forschungseinrichtung 2 hat für die Arbeiten im Rahmen des Projektes einen Hochtemperatur Rohrofen wie beantragt beschafft.

Die Kosten für diesen Rohrofen beliefen sich auf 24.869,93 Euro.

5.3. Ausgaben für Leistungen Dritter

5.3.1. ZBT

Es wurden keine Leistungen Dritter beantragt.

5.3.1. DTNW

Es wurden 4.760,00 Euro für Transmissions-elektronenmikroskopie (TEM-Aufnahmen) beantragt, jedoch nicht in Anspruch genommen:

Diese TEM-Aufnahmen sollten dazu dienen, zusätzliche Einblicke in die Struktur der Fasern zu gewinnen. Jedoch wurde nach einer sorgfältigen Bewertung entschieden, dass die bereits erhaltenen Ergebnisse aus der Rasterelektronenmikroskopie (REM) ausreichend waren: sie boten eine umfassende und detaillierte Visualisierung, die den Anforderungen des Projektes entsprachen, um die Fasercharakterisierung vorzunehmen bzw. zu beurteilen.

6. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten

Die durchgeführten Arbeiten lassen sich weitgehend dem Arbeitsplan im bewilligten Antrag zuordnen, und waren für die erfolgreiche Durchführung des Vorhabens angemessen und Notwendig.

Der Arbeitsplan wurde im engen Austausch mit dem projektbegleitenden Ausschuss um ein AP erweitert, da entschieden wurde, die Nanofasermaterialien auch als Interlayer zu testen.

7. Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen

der erzielten Ergebnisse

Im Rahmen des Projekts wurden mehrere CNF-Vliese hergestellt, die eine hohe elektrische Leitfähigkeit besitzen und in der Laage sind Polysulfide zu binden. Sie eigenen sich daher als Interlayer in LSB zur Unterdrückung des Shuttle-Mechanismus. Da LSB bislang noch nicht großflächig im Markt vorhanden sind, können gerade KMU hier noch Nischen erschließen zum Beispiel durch ein innovatives Zelldesign oder die Verwendung der mit Übergangsmetallverbindungen gedopten CNF-Vliese. Diese zeigten ebenso einen positiven Einfluss auf den Aktivierungsprozess im ersten Zyklus. Eine Fortführung dieses Ansatzes ist daher wirtschaftlich von Interesse.

Die durchgeführten Studien im Bereich der Synthese sind ebenso von wirtschaftlicher Bedeutung, da sie Anhaltspunkte für effiziente Verfahren zur Bereitstellung des Aktivmaterials geben.

Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum/Zeitraum
1. PA-Sitzung	Vorstellung des Projekts und Planung der Arbeiten	Online-Veranstaltung	22.06.2021
2. PA-Sitzung	Diskussion der Ergebnisse und Beratung über den Projektfortgang	Online-Veranstaltung	04.05.2022
3. PA-Sitzung	Diskussion der Ergebnisse und	Online-Veranstaltung	20.01.2023

8. Ergebnistransfer

	Beratung über den Projektfortgang		
4. PA-Sitzung	Diskussion der Ergebnisse des gesamten Projekts	Online-Veranstaltung	24.08.2023
Poster bei MCIC 2022	Information eines breiten Fachpublikums zu Zielen und Ergebnissen des Projekts	Bochum/DE Präsentation bisher erhaltener Ergebnisse	29.08.2022
Vortrag bei Electrochemistry 2022	Information eines breiten Fachpublikums zu Zielen und Ergebnissen des Projekts	Berlin/DE Präsentation bisher erhaltener Ergebnisse	27.09.2022 – 30.09.2022
Vortrag bei ITC&DC 2022	Information eines breiten Fachpublikums zu Zielen und Ergebnissen des Projekts	Dubrovnik/HRV Präsentation bisher erhaltener Ergebnisse	02.10.2022 – 05.10.2022
Poster bei 10. Workshop LiS-Batterien	Information eines breiten Fachpublikums zu Zielen und Ergebnissen des Projekts	Dresden/DE Präsentation bisher erhaltener Ergebnisse	03.07.2023 – 04.07.2023
Poster bei Wissenschaftsforum Chemie 2023	Information eines breiten Fachpublikums zu Zielen und Ergebnissen des Projekts	Leipzig/DE Präsentation bisher erhaltener Ergebnisse	04.09.2023 – 06.09.2023
Vortrag bei ADD-ITC 2023	Information eines breiten Fachpublikums zu Zielen und Ergebnissen des Projekts	Dresden/DE Präsentation bisher erhaltener Ergebnisse	30.11.2023 – 01.12.2023
Homepage	Information eines breiten Fachpublikums über das Projekt	Projektsteckbrief, Kontaktdaten Homepage DTNW & ZBT	mit Vorhabenbeginn

Information Fachpublikum	Information Fachpublikum mit direkter Diskussion	Beiratssitzung des DTNW	1x jährlich
Akademische Lehre	Weitergabe von wissenschaftlicher Erkenntnis	Vorlesungen: Prof. Gutmann & Prof. Textor, Material- Science, Textil	fortlaufend
Vorträge und Poster/ Messestand	Information Fachpublikum aus Wissenschaft und Industrie Möglichkeit zur direkten Diskussion	Tagungen/Messen (z.B. Euromat, TechTextil, ADD-ITC, AUTEX, Kraftwerk Batterie, Batteries)	fortlaufend
Information von Verbänden	Verbreitung der Ergebnisse z.B. über FKT/Gesamtverban d textil+mode, Südwesttextil, IVGT	Kurzinformation zum Stand der Arbeiten; Übersenden von Projektübersichten	gegen Ende der Laufzeit
Proben/Muster	Angebot zur Herstellung von Mustern auf Waren der Industrie	Direkte Ansprache, Messen, Tagungen	gegen Ende der Laufzeit
Abschlussbericht	Information des interessierten (Fach-)Publikums	Online + Papier- Version des Berichtes auf Anfrage	3 Monate nach Laufzeitende
DTNW-Mitteilung	Information eines breiten Fachpublikums über Projektergebnisse	DTNW-Publikation / Eigenverlag	3 Monate nach Laufzeitende
Publikationen in Textil- & Wissenschaftsjournale n	Information eines breiten, textilen bzw. wissenschaftl. Fachpublikums zu Projektergebnissen	z.B. Technische Textilien, Chemical Fibers Int., Melliand, Textil plus, Applied Surface Science, J. Power Sources	3 Monate nach Laufzeitende
Information und Beratung interessierter Unternehmen	Direkter Know-How- Transfer zu Unternehmen, gezielt auch KMU; Information über Projektergebnisse	Gezieltes Ansprechen u. Information von interessierten Unternehmen; Übersenden des Abschlussberichtes	fortlaufend, nach Laufzeitende
Publikationen in Wissenschaftsjournale n	Information eines breiten, wissenschaftl. Fachpublikums zu Ergebnissen des Projektes	Publikation in wissenschaftlichen Journalen (z.B. ACS Applied Material & Interfaces, Journal of	fortlaufend, nach Laufzeitende

		Material Chemistry A, J. Power Sources)	
Publikation in Fachzeitschriften	Publikationen der Ergebnisse primär fokussiert auf die industriellen Anwender	Publikation in Fachjournalen (wie z.B. Technische Textilien, Textil Plus, Meliand)	fortlaufend, nach Laufzeitende
Darstellung Ergebnisse im Internet	Information eines breiten Fachpublikums über Ergebnisse des Projektes	Veröffentlichung einer Ergebniskurzfassung auf dtnw.de sowie im Textilforschungsberich t	mit Laufzeitende
Vorträge und Poster	Information von weiteren Firmen zu Zielen und Ergebnissen	Beiträge (z.B. Symposien der TechTextil, ADD&ITC)	Fortlaufend
Information von Verbänden	Know-How-Transfer durch Verbände (FKT, IVGT, SmartTex-Netzwert, Südwesttextil)	Informieren der Verbände; Übersenden des Abschlussberichtes	fortlaufend

9. Einschätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen

und aktualisierten Transferkonzepts

Nach den bisher gemachten Erfahrungen werden sich auch die noch ausstehenden Maßnahmen zur Verbreitung der erzielten Ergebnisse wie geplant umsetzen lassen.

10. Förderhinweise und Danksagung

Wir danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Klima für die Förderung diese IGF Forschungsvorhaben mit der Fördernummer 21651 N. Außerdem danken wir dem projektbegleitenden Ausschuss für die Unterstützung durch Materialproben und den sachdienlichen Hinweisen aus den ausgiebigen Diskussionen.

11. Literaturverzeichnis

- [1] Y. Cui, Y. Yang, M. T. McDowell, A. Jackson, *Devices, systems and methods for advanced rechargeable batteries.*
- [2] L. Chen, L. L. Shaw, J. Power Sources 2014, 267, 770.
- [3] S. Waluś, C. Barchasz, R. Bouchet, J.-F. Martin, J.-C. Leprêtre, F. Alloin, *Electrochim. Acta* 2016, 211, 697.
- [4] J. Yan, X. Liu, H. Qi, W. Li, Y. Zhou, M. Yao, B. Li, Chem. Mater. 2015, 27, 6394.
- [5] A. F. Hofmann, D. N. Fronczek, W. G. Bessler, J. Power Sources 2014, 259, 300.
- [6] Q. Zou, Y.-C. Lu, The journal of physical chemistry letters 2016, 7, 1518.
- [7] J. M. Tarascon, D. Guyomard, *Electrochim. Acta* **1993**, *38*, 1221.
- [8] D. Moy, A. Manivannan, S. R. Narayanan, J. Electrochem. Soc. 2015, 162, A1-A7.
- [9] A. Manthiram, Y. Fu, S.-H. Chung, C. Zu, Y.-S. Su, Chem. Rev. 2014, 114, 11751.
- [10] D. Moy, S. R. Narayanan, J. Electrochem. Soc. 2017, 164, A560-A566.
- [11] Z. Wei Seh, W. Li, J. J. Cha, G. Zheng, Y. Yang, M. T. McDowell, P.-C. Hsu, Y. Cui, *Nat. Commun.* 2013, *4*, 1331.
- [12] P. G. Balakrishnan, R. Ramesh, T. Prem Kumar, J. Power Sources 2006, 155, 401.
- [13] J. Chen, *Materials* **2013**, *6*, 156.
- [14] H. Jha, I. Buchberger, X. Cui, S. Meini, H. A. Gasteiger, J. Electrochem. Soc. 2015, 162, A1829-A1835.
- [15] Z. Li, S. Zhang, S. Terada, X. Ma, K. Ikeda, Y. Kamei, C. Zhang, K. Dokko, M. Watanabe, ACS Appl. Mater Inter 2016, 8, 16053.
- [16] F. Ye, M. Liu, X. Yan, J. Li, Z. Pan, H. Li, Y. Zhang, Small 2018, 14, e1703871.
- [17] T. Zhang, M. Hong, J. Yang, Z. Xu, J. Wang, Y. Guo, C. Liang, Chem. Sci 2018, 9, 8829.
- [18] D. Aurbach, E. Pollak, R. Elazari, G. Salitra, C. S. Kelley, J. Affinito, J. Electrochem. Soc. 2009, 156, A694.
- [19] Y. Diao, K. Xie, S. Xiong, X. Hong, J. Electrochem. Soc. 2012, 159, A1816-A1821.
- [20] Y. V. Mikhaylik, J. R. Akridge, J. Electrochem. Soc. 2004, 151, A1969.
- [21] S. Xiong, K. Xie, Y. Diao, X. Hong, J. Power Sources 2014, 246, 840.
- [22] Z. Zeng, X. Liu, Adv. Mater. Interfaces 2018, 5, 1701274.
- [23] M. Armand, J.-M. Tarascon, *Nature* 2008, 451, 652.
- [24] K. Cai, M.-K. Song, E. J. Cairns, Y. Zhang, Nano letters 2012, 12, 6474.
- [25] L. Chen, Y. Liu, M. Ashuri, C. Liu, L. L. Shaw, J. Mater. Chem. A 2014, 2, 18026.
- [26] L. Chen, Y. Liu, F. Zhang, C. Liu, L. L. Shaw, ACS Appl. Mater. Interfaces 2015, 7, 25748.
- [27] S. Jeong, D. Bresser, D. Buchholz, M. Winter, S. Passerini, J. Power Sources 2013, 235, 220.
- [28] T. Takeuchi, H. Sakaebe, H. Kageyama, H. Senoh, T. Sakai, K. Tatsumi, J. Power Sources

2010, *195*, 2928.

- [29] Y. Yang, G. Zheng, S. Misra, J. Nelson, M. F. Toney, Y. Cui, J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 15387.
- [30] C. Chen, D. Li, L. Gao, P. P. R. M. L. Harks, R.-A. Eichel, P. H. L. Notten, J. Mater. Chem. A 2017, 5, 1428.
- [31] X. Li, M. Gao, W. Du, B. Ni, Y. Wu, Y. Liu, C. Shang, Z. Guo, H. Pan, J. Mater. Chem. A 2017, 5, 6471.
- [32] C. Nan, Z. Lin, H. Liao, M.-K. Song, Y. Li, E. J. Cairns, J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 4659.
- [33] Y. Zhao, Y. Yang, C. A. Wolden, ACS Appl. Energy Mater. 2019, 2, 2246.
- [34] X. Li, C. A. Wolden, C. Ban, Y. Yang, ACS Appl. Mater. Interfaces 2015, 7, 28444.
- [35] N. Hart, J. Shi, J. Zhang, C. Fu, J. Guo, Frontiers in chemistry 2018, 6, 476.
- [36] M. Kohl, J. Brückner, I. Bauer, H. Althues, S. Kaskel, J. Mater. Chem. A 2015, 3, 16307.
- [37] J. Shi, J. Zhang, Y. Zhao, Z. Yan, N. Hart, J. Guo, Front. Energy Res. 2019, 7, 10924.
- [38] F. Ye, H. Noh, J. Lee, H. Lee, H.-T. Kim, J. Mater. Chem. A 2018, 6, 6617.
- [39] M. Yu, Z. Wang, Y. Wang, Y. Dong, J. Qiu, Adv. Energy Mater. 2017, 7, 1700018.
- [40] C. Wang, W. Cai, G. Li, B. Liu, Z. Li, ChemElectroChem 2018, 5, 112.
- [41] L. Wang, X. He, J. Li, J. Gao, M. Fang, G. Tian, J. Wang, S. Fan, J. Power Sources 2013, 239, 623.
- [42] L. Kong, H.-J. Peng, J.-Q. Huang, Q. Zhang, Nano Res. 2017, 10, 4027.
- [43] Y. Zhang, Z. Bakenov, Y. Zhao, A. Konarov, Q. Wang, P. Chen, *Ionics* 2014, 20, 803.
- [44] C. Barchasz, F. Mesguich, J. Dijon, J.-C. Leprêtre, S. Patoux, F. Alloin, J. Power Sources 2012, 211, 19.
- [45] S.-H. Chung, A. Manthiram, *Elöectrochim. Acta* 2013, 107, 569.
- [46] K. Han, J. Shen, S. Hao, H. Ye, C. Wolverton, M. C. Kung, H. H. Kung, *ChemSusChem* 2014, 7, 2545.
- [47] G. Zhou, E. Paek, G. S. Hwang, A. Manthiram, Adv. Energy Mater. 2016, 6, 1501355.
- [48] G. Zhou, L. Li, C. Ma, S. Wang, Y. Shi, N. Koratkar, W. Ren, F. Li, H.-M. Cheng, *Nano Energy* 2015, 11, 356.
- [49] B. Papandrea, X. Xu, Y. Xu, C.-Y. Chen, Z. Lin, G. Wang, Y. Luo, M. Liu, Y. Huang, L. Mai, X. Duan, *Nano Res.* 2016, *9*, 240.
- [50] W. S. Hummers, R. E. Offeman, J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 1339.
- [51] G. Hu, C. Xu, Z. Sun, S. Wang, H.-M. Cheng, F. Li, W. Ren, Adv. Mater. 2016, 28, 1603.
- [52] G. Zhou, E. Paek, G. S. Hwang, A. Manthiram, Nat. Commun. 2015, 6, 7760.
- [53] S.-H. Chung, A. Manthiram, Electrochem. Commun. 2014, 38, 91.
- [54] J. S. Lee, W. Kim, J. Jang, A. Manthiram, Adv. Energy Mater. 2017, 7, 1601943.
- [55] G. Babu, K. Ababtain, K. Y. S. Ng, L. M. R. Arava, Sci. Rep. 2015, 5, 8763.
- [56] L. Zhu, H.-J. Peng, J. Liang, J.-Q. Huang, C.-M. Chen, X. Guo, W. Zhu, P. Li, Q. Zhang,

Nano Energy 2015, 11, 746.

- [57] Z. Yuan, H.-J. Peng, J.-Q. Huang, X.-Y. Liu, D.-W. Wang, X.-B. Cheng, Q. Zhang, Adv. Funct. Mater. 2014, 24, 6105.
- [58] M. A. Hassan, B. Y. Yeom, A. Wilkie, B. Pourdeyhimi, S. A. Khan, *J. Membr. Sci* 2013, 427, 336.
- [59] F. Zuo, D. H. Tan, Z. Wang, S. Jeung, C. W. Macosko, F. S. Bates, ACS Macro Lett. 2013, 2, 301.
- [60] L. Zhang, A. Aboagye, A. Kelkar, C. Lai, H. Fong, J Mater Sci 2014, 49, 463.
- [61] L. F. Deravi, N. R. Sinatra, C. O. Chantre, A. P. Nesmith, H. Yuan, S. K. Deravi, J. A. Goss, L. A. MacQueen, M. R. Badrossamy, G. M. Gonzalez, M. D. Phillips, K. K. Parker, *Macromol. Mater. Eng.* 2017, 302, 1600404.
- [62] Y. Lu, Y. Li, S. Zhang, G. Xu, K. Fu, H. Lee, X. Zhang, Eur. Polym. J. 2013, 49, 3834.
- [63] T. Bahners, E. Schollmeyer, *Einsatz von Nanofasern für die Optimierung textiler Filter für submikrone Partikel und Bakterien*, Krefeld **2010**.
- [64] E. Fitzer, Acta Polym. 1990, 41, 381.
- [65] K. Nayani, H. Katepalli, C. S. Sharma, A. Sharma, S. Patil, R. Venkataraghavan, Ind. Eng. Chem. Res. 2012, 51, 1761.
- [66] X. Yu, H. Xiang, Y. Long, N. Zhao, X. Zhang, J. Xu, *Materials Letters* 2010, 64, 2407.
- [67] Q. Li, J. Guo, D. Xu, J. Guo, X. Ou, Y. Hu, H. Qi, F. Yan, Small 2018, 14, e1704203.
- [68] E. J. Ra, E. Raymundo-Piñero, Y. H. Lee, F. Béguin, Carbon 2009, 47, 2984.
- [69] R. A. Perera Jayawickramage, K. J. Balkus, J. P. Ferraris, *Nanotechnology* **2019**, *30*, 355402.
- [70] C. Kim, B. T. N. Ngoc, K. S. Yang, M. Kojima, Y. A. Kim, Y. J. Kim, M. Endo, S. C. Yang, *Adv. Mater.* 2007, 19, 2341.
- [71] Z. Zhang, X. Li, C. Wang, S. Fu, Y. Liu, C. Shao, Macromol. Mater. Eng. 2009, 294, 673.
- [72] L. Ji, Z. Lin, A. J. Medford, X. Zhang, Carbon 2009, 47, 3346.
- [73] Y. Zhong, K. R. Yang, W. Liu, P. He, V. Batista, H. Wang, J. Phys. Chem. C 2017, 121, 14222.
- [74] D. S. Wu, F. Shi, G. Zhou, C. Zu, C. Liu, K. Liu, Y. Liu, J. Wang, Y. Peng, Y. Cui, *Energy Storage Materials* 2018, 13, 241.
- [75] E. P. Kamphaus, P. B. Balbuena, J. Phys. Chem. C 2016, 120, 4296.
- [76] L. Fei, B. P. Williams, S. H. Yoo, J. M. Carlin, Y. L. Joo, Chem. Commun. 2016, 52, 1501.
- [77] R. Zhuang, S. Yao, X. Shen, T. Li, S. Qin, J. Yang, J Mater Sci: Mater Electron 2019, 30, 4626.
- [78] S. Abouali, M. A. Garakani, B. Zhang, Z.-L. Xu, E. K. Heidari, J.-q. Huang, J. Huang, J.-K. Kim, ACS applied materials & interfaces 2015, 7, 13503.
- [79] X. Chen, L. Yuan, Z. Hao, X. Liu, J. Xiang, Z. Zhang, Y. Huang, J. Xie, ACS applied materials

& interfaces 2018, 10, 13406.

- [80] W. Ali, V. Shabani, M. Linke, S. Sayin, B. Gebert, S. Altinpinar, M. Hildebrandt, J. S. Gutmann, T. Mayer-Gall, RSC Adv. 2019, 9, 4553.
- [81] C. Zhao, J. Kong, X. Yao, X. Tang, Y. Dong, S. L. Phua, X. Lu, ACS applied materials & interfaces 2014, 6, 6392.
- [82] X. Song, S. Wang, G. Chen, T. Gao, Y. Bao, L.-X. Ding, H. Wang, *Chemical Engineering Journal* 2018, 333, 564.
- [83] C. Shen, K. Yuan, T. Tian, M. Bai, J.-G. Wang, X. Li, K. Xie, Q.-G. Fu, B. Wei, ACS applied materials & interfaces 2019, 11, 5015.
- [84] L. Zhang, W. Fan, T. Liu, Nanoscale 2016, 8, 16387.
- [85] H. Wang, X. Huang, W. Li, J. Gao, H. Xue, R. K.Y. Li, Y.-W. Mai, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2018, 549, 205.
- [86] L. Kebabsa, J. Kim, D. Lee, B. Lee, Applied Surface Science 2020, 511, 145313.