

Pierre Baumann

**Darstellung von oberflächenfunktionalisierten
Silicium-Nanopartikeln als Hochleistungsanodenmaterial
für Lithium-Ionen-Batterien**

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Master of Science

der Studienrichtung Master Chemie

erreicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer: Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Roland Fischer

Institut für Anorganische Chemie

2012



„Denke nicht so oft an das, was dir fehlt, sondern an das, was du hast.“ – Marc Aurel

Danksagung

Großer Dank geht an meinen Betreuer Dr. Roland Fischer für das Ermöglichen dieser Masterarbeit. Er stand mir, wann immer ich Hilfe benötigte, mit Rat und Tat zur Seite, gab mir gleichzeitig die nötigen Freiheiten eigene Ideen zu verwirklichen und war auch abseits der Wissenschaft sehr um einen bemüht.

Desweiteren möchte ich mich bei der Varta Micro Innovation GmbH für das Ermöglichen dieser Arbeit, sowie für die Finanzierung, ebenfalls bedanken. Mein Dank gilt hierbei vor allem Dr. Stefan Koller und Dr. Harald Kren, besonders für ihre elektrochemischen Beratungen und Anregungen, sowie Andrea Droisner, DI Michaela Scharfegger und Stephania Toulis.

An dieser Stelle möchte ich mich ebenfalls bei Roman Geier und Prof. Otto Glatter für die Durchführung der DLS-Messungen, sowie bei Prof. Franz-Andreas Mautner für die Durchführung der XRD-Messungen bedanken.

Für die herzliche Aufnahme am Institut, sowie das tolle Arbeitsklima möchte ich mich herzlich bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Uhlig/Flock/Fischer sowie der Arbeitsgruppe Stüger bedanken. Besonders hervorheben möchte ich hier auch die Unternehmungen, welche abseits des Arbeitsalltags stattgefunden haben.

Ganz besonderer Dank gilt meiner lieben Mutter Michaela für den Rückhalt und die Unterstützung in jeder erdenklicher Situation, ohne die so vieles nicht möglich gewesen wäre. Mein Dank gilt auch ihrem Freund Andreas, unter anderem für die vielen netten gemeinsamen Unternehmungen.

Abkürzungsverzeichnis

ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
CV	Cyclovoltammogramm
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DEC	Diethylcarbonat
DMC	Dimethylcarbonat
DME	Dimethoxyethan
EC	Ethylencarbonat
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
IR	Infrarot
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
PC	Propylencarbonat
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
POM	Polyoxometallat
PP	Polypropylen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SEI	Solid-Electrolyte-Interface
SiNP	Silicium-Nanopartikel
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
TOAB	Tetraoctylammoniumbromid
XRD	Röntgenbeugung

Inhalt

1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Nanopartikel	2
2.1 Allgemeines und Geschichtliches	2
2.2 Synthese von Nanopartikeln	6
2.2.1 Top-down	6
2.2.2 Bottom-up	6
2.3 Synthese von Silicium-Nanopartikeln	13
2.3.1 Mechanochemische Zerkleinerung	13
2.3.2 Pyrolyse von Silan	14
2.3.3 Ätzverfahren	15
2.3.4 Oxidation von Siliciden mit SiCl_4 oder NH_4Br	17
2.3.5 Reduktion von SiCl_4 mit Lithiumalanat und – boranaten	18
2.3.6 Reduktion von SiCl_4 mit Alkalimetallnaphthaleniden	19
2.3.7 Vergleich der Synthesemethoden	21
2.4 Lumineszenz von Silicium-Nanopartikeln	24
3. Lithium-Ionen-Batterien	26
3.1 Geschichte der Lithium-Ionen-Batterien	26
3.2 Aufbau und Funktionsweise von Lithium-Ionen-Batterien	30
3.2.1 Insertionselektroden	30
3.2.2 Elektrolyt	35
3.2.3 Separator	37
3.3 Silicium als Anodenmaterial	38
4. Experimenteller Teil	40
4.1 Synthese und Funktionalisierung von Silicium-Nanopartikeln	40
4.1.1 Synthese mittels Reduktion von SiCl_4 mit Alkalimetallnaphthaleniden	40
4.1.2 Funktionalisierung kommerziell erhältlicher SiNP (30-50 nm)	50
4.1.3 Synthese mittels Reduktion von SiCl_4 mit Lithium	53
4.2 Analytische Charakterisierung der Silicium-Nanopartikel	54
4.2.1 Analytische Charakterisierung der in 4.1.1 beschriebenen SiNP	54
4.2.2 Analytische Charakterisierung der in 4.1.2 beschriebenen SiNP	74
4.2.3 Analytische Charakterisierung der in 4.1.3 beschriebenen SiNP	79
4.3 Elektrochemische Charakterisierung der Silicium-Nanopartikel	81
4.3.1 Elektrochemische Charakterisierung der in 4.1.1 beschriebenen SiNP	81
4.3.2 Elektrochemische Charakterisierung der in 4.1.2 beschriebenen SiNP	90

4.3.3 Elektrochemische Charakterisierung der in 4.1.3 beschriebenen SiNP	99
5. Zusammenfassung.....	101
6. Literaturverzeichnis.....	102
6. Anhang.....	108

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die Entwicklung effizienter Energiespeichermaterialien stellt gegenwärtig einen zentralen Forschungsschwerpunkt in der Chemie und Materialwissenschaft dar, da einerseits immer leistungsfähigere, tragbare Elektronik, wie Laptops oder Smartphones, entwickelt wird, andererseits der Klimawandel es zunehmend nötig macht auf grüne Fortbewegungsmittel wie Hybrid- oder Elektrofahrzeuge umzusteigen. Ein wesentlicher Aspekt der gegenwärtigen Forschungsbemühungen stellt hierbei die Entwicklung von Energiespeichersystemen mit möglichst hoher Ladungsdichte dar, wobei insbesondere den Li-Ionen-Batterien eine fundamentale Bedeutung zukommt.

Heutige Systeme gelangen hierbei schon an ihre Grenzen. Einen vielversprechenden Ansatz stellt dabei der Ersatz des Graphits durch Silicium als Anodenmaterial dar, da dieses mit 4212 mAh g^{-1} eine mehr als 11-fach höhere theoretische spezifische Kapazität wie Graphit (372 mAh g^{-1}) aufweist. Als problematisch in diesem Zusammenhang erweist sich allerdings die enorme Volumszunahme bzw. das Durchlaufen mehrerer Phasenübergänge bei der Lithiierung und Delithiierung des Siliciums. Diese Schwierigkeiten können aber durch den Einsatz von Silicium im Nanometermaßstab deutlich reduziert werden, was von essentieller Bedeutung für die Zyklenstabilität bzw. die Lebensdauer der Akkumulatoren ist.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen amorphe Silicium-Nanopartikel auf reduktivem Wege hergestellt und gleichzeitig oberflächlich funktionalisiert werden, um Phasenübergänge zu vermeiden und eine erhöhte Zyklenstabilität zu gewährleisten. Desweiteren sollen kommerzielle erhältliche kristalline Silicium-Nanopartikel oberflächlich funktionalisiert werden, um deren Oberfläche zu vergrößern und die Partikel zu stabilisieren.

Durch das Verfolgen mehrerer Ansätze sollen möglichst viele Informationen über das chemische sowie elektrochemische Verhalten von oberflächlich funktionalisierten Silicium-Nanopartikeln gewonnen werden und damit zur Weiterentwicklung bzw. Optimierung von auf Silicium basierenden Anodenmaterialien beitragen.

2. Nanopartikel

2.1 Allgemeines und Geschichtliches

Als Nanopartikeln (von griech. *nanos* = Zwerg) werden jene Partikel bezeichnet, deren Durchmesser in einem Bereich zwischen 1-100 nm liegen. Sie enthalten daher höchstens einige 10.000 Atome und ähneln daher, von der Anzahl der Atome, eher einem großen Molekül, als einem kleinen, kristallinen Festkörper, in dem sich mehrere Milliarden Atome befinden.^[1] Je kleiner diese Partikel werden umso größer wird das Verhältnis der Oberflächenatome zu den Atomen im Inneren, wodurch sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften meist stark vom Bulk-Material unterscheiden. Dieses Verhalten weckte in den Naturwissenschaften enormes Interesse, wodurch die Nanowissenschaft bzw. Nanotechnologie entstand. Diese erlangte in den letzten Jahrzehnten zunehmend an Bedeutung und stellt heute einen der schnellsten wachsenden Forschungszweige dar. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die ersten Nanopartikel sehr viel früher, als man vermuten würde, hergestellt wurden.

Bereits in der Antike wurde kolloidales Gold für die Herstellung von Rubinglas und gefärbten Keramiken verwendet, wobei sich dessen Anwendung bis in die Gegenwart zieht.^[2] Das wohl bekannteste Beispiel für die Verwendung kolloidalen Goldes in der Antike stellt der im 4. Jahrhundert nach Christus hergestellte römische Lycurgus Becher dar. Es handelt sich dabei um einen in Bronze gefassten Glasbecher, dessen Glas Silber- (70%) und Goldnanopartikel (30%) mit einer Größe von ca. 70 nm enthält. Die Anwesenheit dieser Nanopartikel führt zu einem spektakulären Effekt. Befindet sich eine Lichtquelle außerhalb des Bechers (reflektives Licht) erscheint dieser für den Betrachter grün, befindet sich nun die Lichtquelle direkt oberhalb bzw. innerhalb des Bechers (transmittives Licht) erscheint dieser rot.^[3]



Abbildung 2.1: Lycurgus Becher mit reflektiver (links) und transmittiver Beleuchtung (rechts)^[4]

Im Mittelalter wurde kolloidales Gold, neben dem Färben von Kirchengläsern, auch in der damaligen Medizin in wässrigen Lösungen als *Aurum potabile* („trinkbares Gold“) verwendet. Man glaubte, dass dieses eine heilende, stärkende sowie verjüngende Wirkung hätte und gegen viele der damaligen bekannten Krankheiten eingesetzt werden könnte.^[5]

Die wissenschaftliche Erforschung der Goldkolloide begann erst Mitte des 19. Jahrhunderts. Michael Faraday berichtete 1857 über die Bildung einer dunkelrot gefärbten Lösung bei der Reduktion von wässriger Tetrachloridogoldsäure (HAuCl_4) mit in CS_2 gelöstem Phosphor und fand heraus, dass diese Lösungen kleine Goldpartikel enthalten. Diese kolloidalen Lösungen sind jedoch thermodynamisch instabil. Sind die Partikel einmal koaguliert, lassen sie sich nicht wieder in Lösung bringen, sie müssen daher durch Liganden kinetisch stabilisiert werden.^[6] Richtig präpariert können solche Dispersionen über mehrere Jahre hinweg existieren. Wie stabil solche Dispersionen sein können zeigt sich anhand der Tatsache, dass auch heute noch einige dieser Kolloide im Royal Institute in London begutachtet werden können. Der Begriff Kolloid (von franz. *Colle* = Leim) wurde kurze Zeit später von Thomas Graham im Jahre 1861 eingeführt.^[7]



Abbildung 2.2: Faraday's Goldkolloid^[8]

Die nächsten signifikanten Fortschritte erbrachten Wilhelm Ostwald und Gustav Mie Anfang des 20. Jahrhunderts. Im Jahr 1900 publizierte Ostwald seine Studien über den Größeneinfluss von Kristallen auf deren Löslichkeit. Er stellte dabei fest, dass kleinere Kristalle leichter in Lösung gehen und stattdessen zum Wachstum bereits vorhandener, größerer Kristalle beitragen. Dieser Effekt wird heutzutage auch als „Ostwald-Reifung“ bezeichnet und hat seinen Ursprung in der Reduktion der freien Oberflächenenergie beim Partikelwachstum.^[9] Ostwald trug somit massiv zum Verständnis über die Stabilität und die Herstellung von monodispersen Kolloiden bzw. Nanopartikeln bei.

Mit seiner 1908 erschienen bahnbrechenden Arbeit *„Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen“* beschrieb Gustav Mie hingegen erstmals die optischen Eigenschaften von Nanopartikeln mittels mathematischer Berechnungen. Von den Maxwell-Gleichungen ausgehend berechnete er die Extinktion, die Streuung sowie die Absorptionsquerschnitte von Goldnanopartikeln und konnte mittels der erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass die optischen Eigenschaften eine Funktion der Partikelgröße darstellen.^[10]

Die nächsten Jahrzehnte wurde vergleichsweise wenig Forschung auf diesem Gebiet betrieben, wobei sich dies im Jahr 1982 stark ändern sollte. In diesem Jahr berichteten die Arbeitsgruppen von L. Brus, M. Grätzel und A. Henglein von der Synthese von kolloidalen CdS Nanopartikeln zur photochemischen Wasserspaltung.^[11-13]

Es stellte sich bald heraus, dass die optischen bzw. photochemischen Eigenschaften von der Größe der Partikel abhängig waren, wodurch der Ausdruck „Quantum Size Effect“ erstmals geprägt wurde. Desweiteren konnte L. Brus zeigen, dass das Absorptionsspektrum mit zunehmendem Kristallwachstum eine Rotverschiebung erfährt.^[14] Anhand dieser Entdeckungen wurde ein bis heute anhaltender Boom im Bereich der Nanowissenschaften ausgelöst.

2.2 Synthese von Nanopartikeln

Dieses Kapitel basiert auf dem Review „*Recent Advances in the Liquid Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles*“,^[15] sowie dem Dossier „*Herstellungsverfahren von Nanopartikeln und Nanomaterialien*“.^[16]

Die Synthese von Nanopartikeln erfolgt heutzutage anhand zweier prinzipieller Vorgehensweisen. Auf der einen Seite erfolgt die Synthese durch mechanische Zerkleinerung von makroskopischen Partikeln (*top-down*), auf der anderen Seite durch schrittweisen Aufbau, ausgehend von Atomen, Molekülen bzw. Ionen (*bottom-up*).

2.2.1 Top-down

Zur Herstellung der Nanopartikel wird das Ausgangsmaterial mittels Hochenergie-Kugelmøhlen pulverisiert. Die Møhlen sind hierzu mit Mahlkørpern aus Wolframcarbidge oder Stahl ausgestattet. Neben der rein mechanischen Vermahlung, kann auch eine Reaktivmahlung zum Einsatz kommen. Bei dieser werden neben dem Ausgangsmaterial noch andere Verbindungen hinzugefugt, wodurch es wdhrend des Mahlprozesses zu einer chemischen Reaktion (*Mechanochemie*) kommt.

Verglichen mit chemisch-physikalischen Synthesemethoden (*bottom up*) weist die mechanische Zerkleinerung einige Nachteile auf. Zum einen fñhrt der Mahlvorgang zu einer thermischen Belastung des Materials, wodurch es zu ungewønschten Nebenreaktionen kommen kann, zum anderen fñhrt ein etwaiger Abrieb der Mahlkørper zu einer unerwønschten Verunreinigung des Materials. Desweiteren ist eine gezielte Kontrolle der PartikelgrøÙe schwer møglich, wodurch die PartikelgrøÙenverteilung relativ breit wird.

2.2.2 Bottom-up

Im Vergleich zur *top-down* Methode, bei der die Partikel ausschlieÙlich aus der festen Phase hergestellt werden, erfolgt die Synthese bei der *bottom-up* Methode entweder aus der Gas- oder Fløssigphase. Bei Synthesen in der Gasphase wird entweder ein gasförmiger bzw. verdampfbarer Precursor, oder im Falle einer nicht verdampfenden

Verbindung, ein Aerosol pyrolysiert. Dazu dienen in erster Linie Flammen-, Plasma-, Laser-, sowie Heißwandreaktoren.

Bei Synthesen in der Flüssigphase handelt es sich grundsätzlich um Fällungs-, Sol-Gel- oder Solvothermal-Prozesse.

Synthese von metallischen, oxidischen und nichtoxidische Nanopartikeln mittels Fällungsprozessen

Die Fällung (Präzipitation) stellt eine der ältesten und häufigsten Synthesemöglichkeiten für Nanopartikel dar. Es handelt sich um einen komplexen Prozess aus Keimbildung, Wachstum, Alterung und Aggregation. Dabei wird eine lösliche Ausgangsverbindung (meist ein Salz) durch ein geeignetes Fällungsreagenz in eine unlösliche Verbindung überführt.

Zu den wichtigsten Einflussfaktoren auf die Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung, Kristallinität und Morphologie zählen hierbei:

- Konzentration der Ausgangsstoffe
- Temperatur
- pH-Wert
- Reihenfolge und Zugabegeschwindigkeit der Ausgangsverbindungen
- Mischvorgänge
- Art und Viskosität des Lösungsmittels
- An- bzw. Abwesenheit von Mizellbildnern

Die Synthese kann in wässriger Lösung oder einem organischen Lösungsmittel erfolgen. Die Wahl des Lösungsmittels hängt dabei von der Stabilität und Löslichkeit der Ausgangsverbindung sowie des Fällungsreagenzes ab.

Die Synthese von **metallischen Nanopartikeln** in wässriger bzw. nichtwässriger Lösung erfolgt in der Regel durch Reduktion eines Metallkations oder einer anderen elektropositiven Verbindung. Das Reduktionsmittel stellt in diesem Fall das Fällungsmittel dar. Als Reduktionsmittel dienen beispielsweise Wasserstoff, Alkalimetallboranate, Hydrazinhydrat, Alkohole und Hydroxycarbonsäuren. Ist die Ausgangsverbindung bzw. das Fällungsmittel jedoch hydrolyseempfindlich, wie z.B.: SiCl_4 , oder weist das Kation ein negatives Redoxpotential auf, kann die Synthese nur

in organischen bzw. aprotischen Lösungsmitteln erfolgen. Im ersten Fall würde es zu einer vorzeitigen Zersetzung der Reaktanden und im zweiten Fall zur Reduktion von H^+ -Ionen unter der Bildung von Wasserstoff kommen.

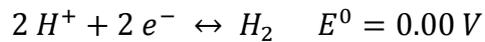


Abb. 2.3: Standardpotential des Wasserstoffs

Aprotische Lösungsmitteln bieten den Vorteil, dass auch sehr starke Reduktionsmittel wie z.B: Lithiumalanat, Alkalimetalle, Lithium- und Natriumnaphthalenid oder Kaliumgraphit eingesetzt werden können.

Aus **Metalloxiden** bestehende Nanopartikel können auf zwei Arten erhalten werden. Einerseits kann das Oxid schon während der Fällung entstehen, in der Regel wird jedoch zunächst ein Precursor ausgefällt, welcher anschließend calciniert wird um das entsprechende Oxid zu erhalten. Die Synthese kann ebenfalls wieder in wässriger Lösung oder in organischen Lösungsmitteln erfolgen, je nach Stabilität und Löslichkeit der Reagenzien. Im Gegensatz zur Synthese von metallischen Nanopartikeln, bei denen die Fällung durch eine Redoxreaktion erfolgt, ist die treibende Kraft bei Metalloxiden die Bildung eines schwerlöslichen Niederschlags durch Austausch des Anions (Salzmetathese). Als Fällungsmittel dienen hierbei leichtlösliche Carbonate, Hydrogencarbonate, Oxalate und Hydroxide. Problematisch erweist sich bei dieser Methode die anschließende Calcination, da durch das Erhitzen Agglomeration kaum vermeidbar ist. Die Partikel werden daher in der Regel größer und weisen eine breitere Größenverteilung auf.

Nichtoxidische Nanopartikel werden meist durch Metathese hergestellt. Das wohl bekannteste Beispiel hierfür stellt die Synthese von CdS Quantum Dots dar, bei welcher $Cd(CH_3)_2$ und $[(CH_3)_3Si]_2S$ als Precursor dienen.^[17]

Eine weitere spezielle Technik stellt die Verwendung von Mikroemulsionen dar. Die durch Tenside gebildeten Mizellen stellen kleine Reaktionsräume dar, in denen Keimbildung und ein kontrolliertes Partikelwachstum stattfinden kann. Die Partikelgröße wird durch die Größe der Mizellen bestimmt und gleichzeitig wird eine Agglomeration der Partikel verhindert. Mikroemulsionen ermöglichen somit eine gute Größenkontrolle und Stabilisierung.

Synthese von oxidischen Nanopartikeln mittels Sol-Gel-Prozessen

Als Sol wird eine Dispersion von Nanopartikeln in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel bezeichnet. Bei Sol-Gel-Prozessen handelt es sich um Verfahren mit denen die Herstellung von porösen Nanomaterialien möglich ist. Hierbei kommt es zur Hydrolyse reaktiver Vorstufen unter Bildung von Partikeln mit der Zusammensetzung M_xO_y . Die ersten Synthesen gingen hierbei von $\text{Si}(\text{OEt})_4$ aus, jedoch sind Sol-Gel-Synthesen auch mit diversen anderen Metallalkoxiden wie z.B.: $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, $\text{Zr}(\text{OEt})_4$ oder $\text{Al}(\text{OEt})_3$ möglich, wobei auch die jeweiligen Methoxy- bzw. Propoxy-Verbindungen verwendet werden können.

Die Synthesen laufen bei niedrigen Temperaturen und milden Bedingungen ab. Es wird zunächst eine wässrige Lösung des jeweiligen Alkoxids mit einer Säure oder Base versetzt, wobei diese als Katalysator bei der Hydrolyse fungieren.

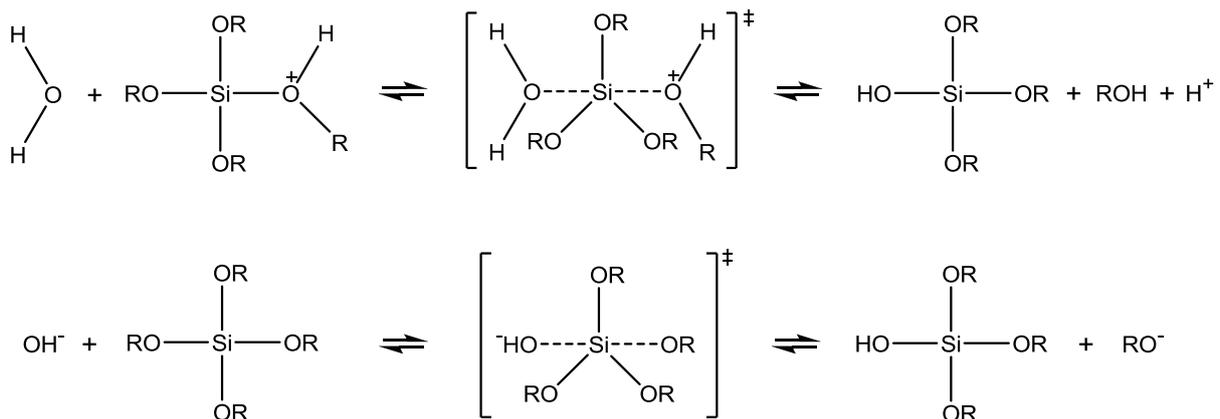


Abb. 2.4: Hydrolyse von $\text{Si}(\text{OEt})_4$ im sauren und basischen Milieu

Simultan zur Hydrolyse erfolgt die Kondensation der bereits hydrolysierten Verbindungen, wodurch es zur Bildung der ersten Partikel kommt. Im Falle von $\text{Si}(\text{OEt})_4$ spricht man hierbei auch vom sogenannten Stöber-Prozess. Die Form dieser Partikel ist stark vom pH-Wert der Reaktionslösung abhängig. Bei einem niedrigen pH-Wert kommt es zur Ausbildung von Fäden, ein hoher pH-Wert führt hingegen zur Bildung von kugelförmigen Partikeln. Im Laufe der Zeit altert das Sol, wobei es zu einer drei-dimensionalen Vernetzung der Partikel kommt und das Sol einem Festkörper ähnliche Eigenschaften erhält. Man spricht in diesem Fall von einer Sol-Gel-Umwandlung, da das Sol in einen Gel-Zustand überführt wird.

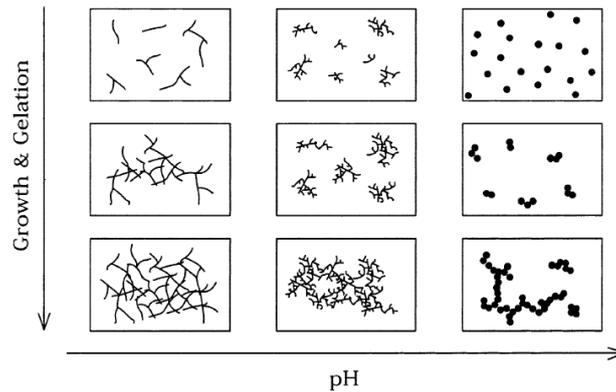


Abb. 2.5: pH-Abhängigkeit der Partikelmorphologie^[15]

Anschließend wird das Gel getrocknet, wobei dies auf zwei unterschiedliche Arten erfolgen kann. Das Lösungsmittel kann einerseits durch thermale Evaporation, andererseits durch superkritische Solventextraktion entfernt werden. Welche Trocknungsmethode angewendet wird, ist davon abhängig, welche Morphologie das Gel später aufweisen soll. Während der thermalen Verdampfung des Lösungsmittels führen Kapillarkräfte zu einem Kollaps des Gelnetzwerkes. Das erhaltene Gel wird als Xerogel bezeichnet. Bei einer superkritischen Solventextraktion hingegen sind die Kapillarkräfte aufgrund fehlender Solvent-Dampf-Grenzflächen signifikant geringer, wodurch ein Kollaps des Netzwerkes vermieden werden kann. In diesem Fall wird das Gel als Aerogel bezeichnet und weist, aufgrund der starken Ähnlichkeit zum ursprünglichen Gelnetzwerk, eine deutlich geringere Dichte und höhere Porosität als Xerogele auf. Die durch Sol-Gel-Prozesse synthetisierten Partikel haben somit aufgrund der hohen Porosität eine sehr große Oberfläche, die bis zu einige hundert m^2 pro g betragen kann.

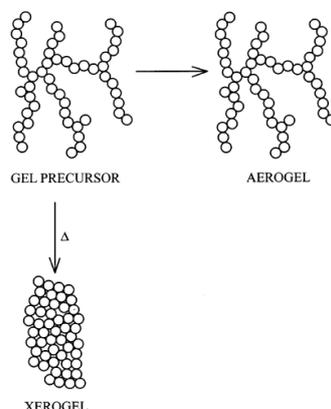


Abb. 2.6: Strukturelle Beziehung zwischen Gel vor der Trocknung, Xerogel und Aerogel^[15]

Synthese mittels Solvothermal-Prozessen

Bei einem Solvothermal-Prozess erfolgt die Synthese der Nanopartikel in einem geschlossenen Gefäß, üblicherweise in einem Autoklaven oder einem Einschlussrohr. Lösungsmittel können dadurch auf Temperaturen gebracht werden, die weit über ihren Siedepunkten liegen. Handelt es sich beim Lösungsmittel um Wasser spricht man hierbei auch von Hydrothermal-Synthesen. Durch die hohen Temperaturen wird die Löslichkeit sowie Reaktivität der Verbindungen deutlich erhöht, wodurch Materialien bereits bei Temperaturen hergestellt werden können, welche niedriger sind als jene üblicher Festkörperreaktionen. Es können somit auch Synthesen durchgeführt, die mit herkömmlichen Fällungs- und Sol-Gel-Prozessen nicht mehr durchführbar wären. Desweiteren handelt es sich bei den hergestellten Partikeln, im Gegensatz zu mittels Fällungs- bzw. Sol-Gel-Prozessen synthetisierten, welche meist amorph sind, größtenteils um kristalline Nanopartikel. Eine thermische Nachbehandlung ist daher in den meisten Fällen nicht mehr nötig.

Kurze Zusammenfassung des Kapitels

Bei der Synthese von Nanopartikeln gibt es generell zwei Ansätze. Der eine beruht auf der mechanischen Zerkleinerung von makroskopischen Körpern (*top-down*), der andere auf dem schrittweisen Aufbau von Partikeln ausgehend von Molekülen (*bottom-up*). Bei ersterer Methode spielen vor allem die mechanochemischen Synthesen eine wichtige Rolle, da hierbei die Partikel oberflächlich funktionalisiert werden können. Bottom-up-Synthesen lassen sich einerseits in Pyrolyse Reaktionen von gasförmigen bzw. verdampfbaren Molekülen, andererseits in Prozesse in flüssiger Phase unterteilen. Bei Reaktionen in flüssiger Phase wird hierbei generell zwischen Fällungsreaktion und Sol-Gel-Prozessen unterschieden.

Die Wahl des Prozesses richtet sich vor allem danach, welche Art von Partikeln erhalten werden sollen. Fällungsprozesse eignen sich bevorzugt für die Synthese von metallischen und nichtoxidischen Nanopartikeln. Oxidische Partikel können jedoch meist nur indirekt mit dieser Methode hergestellt werden, daher werden diese bevorzugt mit Sol-Gel-Prozessen hergestellt. Bei Solvothermal-Synthesen werden Fällungs- und Sol-Gel-Prozesse bei höheren Drücken und Temperaturen

durchgeführt. Dadurch werden einerseits bestimmte Reaktionen erst möglich, andererseits ist die Partikelgröße und –morphologie auch stark von der Temperatur abhängig, wodurch mit Solvothermal-Synthesen Partikel hergestellt werden können, welche bei herkömmlichen Drücken und Temperaturen nicht hergestellt werden könnten. Dazu zählt vor allem die Synthese kristalliner Materialien.

Weitere generelle Einflussparameter bei der Synthese von Nanopartikeln sind der pH-Wert, das Lösungsmittel, sowie die Reihenfolge, Zugabegeschwindigkeit und Konzentration der Reagenzien. Eine weitere Möglichkeit stellt hierbei auch die Verwendung von Tensiden dar, da diese eine gute Größenkontrolle der Partikel erlauben. Der Nachteil der Tenside ist jedoch, dass diese nach der Synthese meist sehr aufwendig abgetrennt werden müssen.

2.3 Synthese von Silicium-Nanopartikeln

Die Herstellung von Silicium-Nanopartikeln erfolgt auf viele verschiedene Arten. Zu den am häufigsten angewandten Methoden zählen die Synthese mittels:

- Mechanochemischer Zerkleinerung
- Pyrolyse von Silan (SiH_4)
- Ätzverfahren
- Oxidation von Siliciden mit SiCl_4 oder NH_4Br
- Reduktion von SiCl_4 mit Lithiumalanat und -boranaten
- Reduktion von SiCl_4 mit Alkalimetallnaphthaleniden

2.3.1 Mechanochemische Zerkleinerung

Die Synthese der Partikel erfolgt bei dieser Methode in einer Hochenergie-Kugelmühle mittels Reaktivmahlung. Dazu werden Silicium-Wafer oder -Pulver mit einem terminalen Alken oder Alkin, sowie Mahlkörpern aus rostfreiem Stahl versetzt. Durch die Kollisionen mit den Mahlkörpern zerbricht das Silicium, wodurch ständig neue Oberfläche generiert wird und die Partikelgröße abnimmt. Die neu geschaffene Oberfläche ist hochreaktiv und reagiert mit den Alkenen bzw. Alkinen unter der Bildung von Si-C Bindungen. Der vorgeschlagene Mechanismus für diese Reaktion bezieht sich auf die Reaktion der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit auf der Oberfläche gebildeten Radikalen und Si=Si Bindungen.^[18]

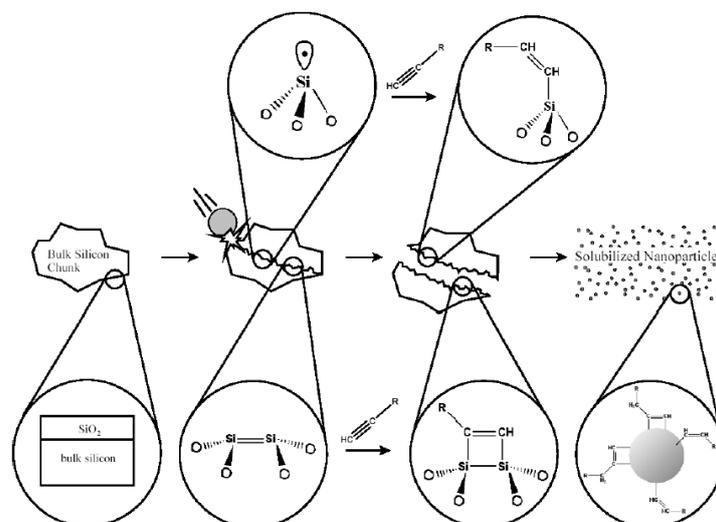


Abb. 2.7: Mechanochemische Synthese von oberflächenfunktionalisierten Silicium-Nanopartikeln^[19]

Funktionalisierte Nanopartikel mit hinreichend kleiner Größe lösen sich im Überschuss vorhandenen Alken bzw. Alkin und können anschließend durch Zentrifugation von größeren, nichtlöslichen Partikeln getrennt werden. Da bei dieser Methode eine breite Partikelgrößenverteilung erhalten wird, ist eine weitere Größenseparation nötig. Diese kann unter anderem durch Diafiltration, Gelelektrophorese, Ultrazentrifugation, Gelpermationschromatographie und Tangential-Flow-Ultrafiltration erfolgen.^[20]

2.3.2 Pyrolyse von Silan

Die Pyrolyse stellt in der Technik eine der am häufigsten angewendeten Methoden zur Darstellung von Silicium-Nanopartikeln dar. Es handelt sich dabei um Gasphasenansätze bei denen Silan mittels Heißwandreaktoren, Mikrowellenreaktoren, Lasern oder Plasmen zersetzt wird. Die dabei entstehenden Partikel weisen eine H-terminierte Oberfläche auf und sind dadurch oxidationsempfindlich.^[21] Zur Erhöhung der Stabilität kann die Partikeloberfläche anschließend durch eine Hydrosilylierung mit einem terminalen Alken bzw. Alkin funktionalisiert werden.^[22]

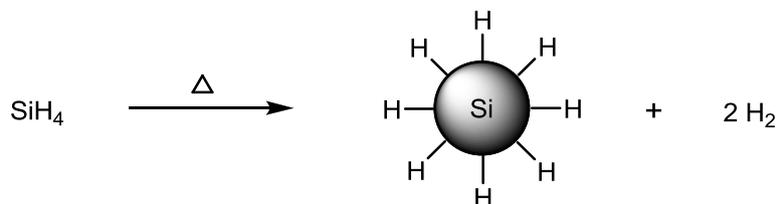


Abb. 2.8: Pyrolyse von Silan

Eine spezielle Methode stellt die Synthese mit einem nichtthermischen Plasma dar. Das Plasma besteht aus teilweise ionisiertem Gas, in welchem die Elektronen mit Temperaturen von mehreren 10.000 Kelvin eine immens höhere Temperatur, als die im Gas befindlichen Atome und Ionen (nahezu Raumtemperatur) aufweisen, wodurch sich das Plasma nicht im thermischen Gleichgewicht befindet. Die Partikel entstehen durch Clusterbildung, der durch Elektronenstoß-Dissoziation gebildeten Fragmente des Silans. Die hohe Temperatur und Mobilität der Plasmaelektronen vermittelt den Partikeln eine negative Ladung, wodurch Agglomeration, welche bei üblichen Pyrolysen stattfindet, unterdrückt werden kann. Die Größe der Partikel wird durch die

Verweilzeit, sowie den Partialdruck des Silans im Plasma bestimmt. Kürzere Verweilzeiten und niedriger Drücke führen zu kleineren Partikeln. Lange Verweilzeiten führen zwar zu größeren Partikeln, dafür sind diese, im Gegensatz zu kurzen Verweilzeiten, bei denen auch amorphe Partikel entstehen, fast ausschließlich kristallin.^[23] Die mit dieser Methode synthetisierten Partikel sind zwischen 3-7 nm groß.^[24]

Problematisch bei Pyrolysen ist jedoch die Synthese größerer Mengen im Labormaßstab, da die Produktionsleistung in der Regel nur im Bereich zweistelliger mg/h Werte liegt.

2.3.3 Ätzverfahren

Bei Ätzverfahren handelt es sich um *top-down* Synthesen. Zu den wichtigsten zählen hierbei das elektrochemische Ätzen von Silicium-Wafern, das Erhitzen von SiO und anschließendes Ätzen des Zerfallsprodukts, sowie das Ätzen von Silicium-Nanopulvern. Die Gemeinsamkeit aller Methoden ist die Verwendung von Fluorwasserstoff bzw. Flusssäure, sowie die damit verbundene Entstehung von H-terminierten Silicium-Nanopartikeln. Die Partikel können wiederum mittels Hydrosilylierung stabilisiert werden, welche thermisch, photochemisch oder mit Hilfe eines Katalysators (z.B: H_2PtCl_6) durchgeführt wird.

Bei elektrochemischen Synthesen besteht die Zelle aus einer Graphitanode und einem Silicium-Wafer als Kathode. Der Elektrolyt besteht aus einer Ethanol/HF-Lösung und als Katalysator dient mit H_2O_2 versetztes $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ Polyoxometallat (POM).^[25] Entscheidenden Einfluss auf die Partikelgröße hat die Stromdichte, welche in der Regel zwischen $1\text{-}20\text{ mA/cm}^2$ beträgt. Bei Stromdichten von ca. 20 mA/cm^2 erhält man ca. 1 nm große Partikel, senkt man hingegen die Stromdichte auf unter 5 mA/cm^2 erreichen die Partikel eine Größe von ca. 4 nm. Weiteren Einfluss hat auch die Verwendung des Katalysators. Verwendet man nur H_2O_2 ist die Partikelgröße schwer zu beeinflussen, bei Verwendung von POM (ohne H_2O_2) erhält man hingegen Partikel im Bereich von 30-50 nm.^[26]

Die Synthesen mittels SiO beruhen auf dem Zerfall des SiO bei hohen Temperaturen (1000 °C) in Silicium und SiO₂, welches anschließend mittels HF entfernt werden kann.

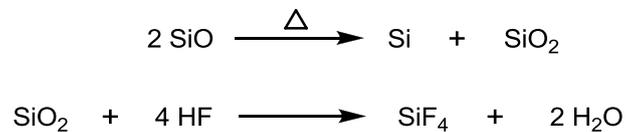


Abb. 2.9: Zerfall von SiO und ätzen von SiO₂

Die Partikel werden anschließend hydrosilyliert und zur Größenaufftrennung mehrmals ultrazentrifugiert bis schlussendlich Partikel in einem Größenbereich von ca. 4-6 nm erhalten werden.^[27]

Das am häufigsten eingesetzte Verfahren stellt jedoch das Ätzen von Silicium-Nanopulvern dar. Die eingesetzten Partikel werden in der Regel durch Pyrolyse hergestellt und bilden durch Kontakt mit Sauerstoff eine ca. 1-2 nm dicke Oxidschicht aus.^[28] Diese kann mit Hilfe von HF, unter der Ausbildung einer H-terminierten Oberfläche, entfernt werden. Um eine erneute Oxidation der Partikel zu vermeiden müssen diese unter einer Schutzgasatmosphäre gelagert werden oder zur Stabilisierung hydrosilyliert werden. HF wird jedoch nicht nur zur Entfernung der Oxidschicht und Funktionalisierung eingesetzt, sondern eine Kombination von Flusssäure mit HNO₃ ermöglicht auch eine sukzessive Reduktion der Partikelgröße.^[29] Dabei wird die von der Salpetersäure gebildete Oxidschicht simultan von der Flusssäure wieder entfernt, wodurch die Partikelgröße, mit zunehmender Verweilzeit der Partikel in der Ätzlösung, abnimmt. Dies ermöglicht, ausgehend von den eingesetzten Partikeln, eine gezielte Verkleinerung auf die gewünschte Größe.

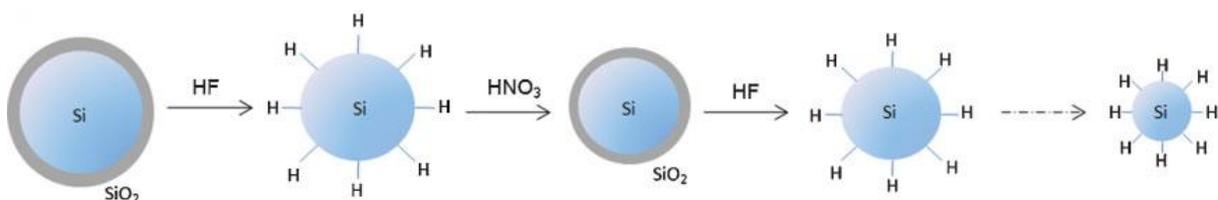


Abb. 2.10: Schema der Partikelgrößenreduktion^[28]

2.3.4 Oxidation von Siliciden mit SiCl_4 oder NH_4Br

Silicide sind binäre metallische Verbindungen des Siliciums mit einem elektropositiveren Metall. Aufgrund ihrer hohen Reaktivität kommen bei der Synthese von Silicium-Nanopartikeln ausschließlich Silicide der Alkali- und Erdalkalimetalle zum Einsatz, welche auch als Zintl-Phasen bzw. Zintl-Salze bezeichnet werden. Bei ihrer Synthese wird Siliciumpulver mit dem jeweiligen Metall in einem Niob- oder Tantal-Rohr unter Schutzgasatmosphäre verschweißt. Das Rohr wird anschließend für 3-5 Tage Temperaturen über $600\text{ }^\circ\text{C}$ ausgesetzt, wobei sich die Silicide ausbilden.^[30] Zu den in der Synthese eingesetzten Zintl-Phasen zählen unter anderem MSi ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$), Mg_2Si , CaSi sowie CaSi_2 .^[31-33] Diese unterscheiden sich stark in ihrer Struktur. NaSi und KSi weisen 4-fach negativgeladene Si_4 -Tetraeder auf, welche isoelektronisch und isostrukturell mit P_4 sind.^[34] In Mg_2Si liegen hingegen Si^{4-} -Ionen vor, CaSi weist planare zick-zack-förmige Si-Ketten auf und in CaSi_2 liegen gewellte Sechsringschichten aus Silicium vor.^[35-37]

Bei der Synthese wird das Silicid in einem organischem Lösungsmittel (üblicherweise Dimethoxyethan) dispergiert und anschließend SiCl_4 oder NH_4Br hinzugefügt. Aufgrund der heterogenen Art der Reaktion muss das Silicid vorher fein gemahlen werden. Je nachdem ob bei der Metathese SiCl_4 oder NH_4Br eingesetzt wird, unterscheidet sich die oberflächliche Terminierung. SiCl_4 führt zu einer Cl-terminierten Oberfläche, im Gegensatz dazu, führt die Verwendung von NH_4Br zu einer H-terminierten Oberfläche.^[38,39]

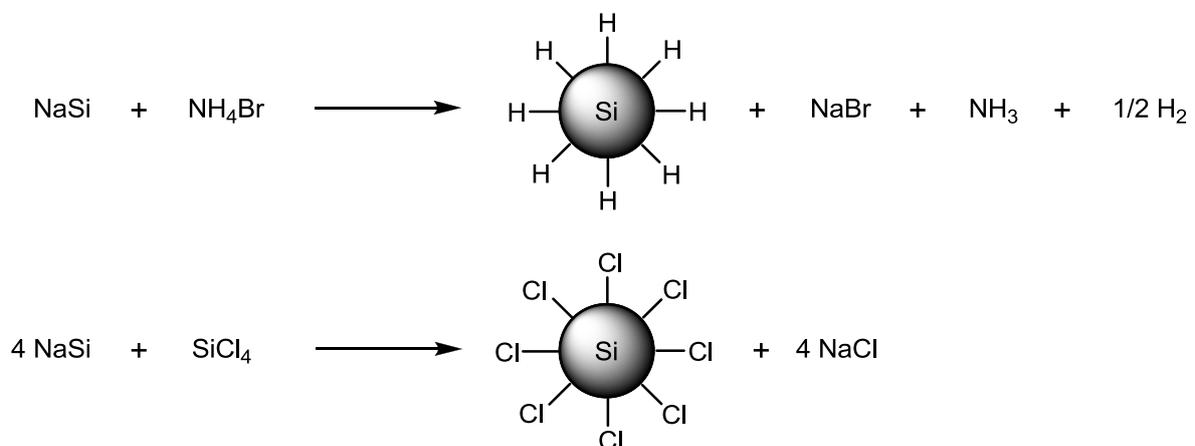


Abb. 2.11: Reaktion von NaSi mit NH_4Br und SiCl_4

Die Cl-terminierte Oberfläche kann anschließend durch Reaktion mit diversen Nucleophilen funktionalisiert werden. Dabei kommen unter anderem Alkohole, Organolithium- sowie Grignard-Reagenzien zum Einsatz.

In der Regel erhält man bei der Synthese in einem Lösungsmittel kristalline Partikel mit einer Größe von 2-5 nm. Die Synthese kann aber auch in fester Phase erfolgen, wodurch größere Partikel in einem Bereich von ca. 10-60 nm erhalten werden können.^[30-33,38,39]

2.3.5 Reduktion von SiCl_4 mit Lithiumalanat und – boranaten

Synthesen mittels Lithiumalanat werden in der Regel in Mikroemulsionen durchgeführt. Dazu wird ein Tensid in einem organischen Lösungsmittel (üblicherweise Toluol) aufgelöst und anschließend SiCl_4 oder $\text{Si}(\text{OMe})_4$ hinzugefügt, wodurch es zur Ausbildung von inversen Mizellen kommt.^[40,41] Im nächsten Schritt wird nun das Reduktionsmittel hinzugefügt. Durch die Reduktion des Silans kommt es zur Bildung von H-terminierten Silicium-Nanopartikeln, welche in weiterer Folge mittels Hydrosilylierung funktionalisiert werden.

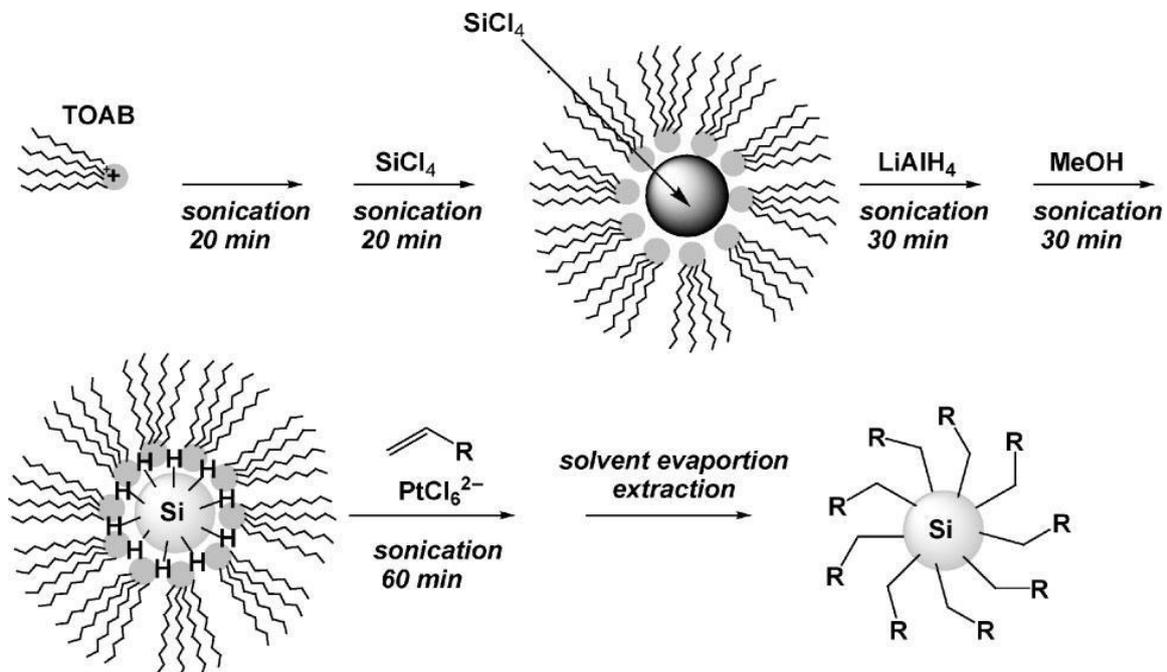


Abb. 2.12: Synthese von oberflächenfunktionalisierten Si-Nanopartikeln mittels Lithiumalanat^[42]

Bei gängigen Synthesen wird in der Regel fast ausschließlich Tetraoctylammoniumbromid (TOAB) als Tensid verwendet, sowie LiAlH_4 als Reduktionsmittel, wobei diese Synthesen in der Regel monodisperse kristalline Partikel in einem Bereich von 1,5-2 nm liefern.^[40-45]

Für die Synthese größerer Partikel wäre auch die Verwendung schwächerer Reduktionsmittel, wie z.B. $\text{Li}(\text{Et})_3\text{BH}$, LiBH_4 oder NaBH_4 , möglich. Dies wurde bereits bei der auf derselben Methode basierenden Synthese von Germanium-Nanopartikeln durchgeführt.^[46] Entscheidend dabei ist, dass bei schwächeren Reduktionsmitteln, aufgrund ihrer geringeren Reaktivität, weniger Keime gebildet werden und dadurch mehr SiCl_4 für das Partikelwachstum zur Verfügung steht. Dabei muss jedoch auch eine Verbreiterung der Partikelgrößenverteilung in Kauf genommen werden.

2.3.6 Reduktion von SiCl_4 mit Alkalimetallnaphthaleniden

Bei Naphthaleniden handelt es sich um eine spezielle Form von Metallorganyle. In der Regel erfolgt die Synthese von Metallorganyle in dem das Metall mit einer Organohalogenverbindung (Direktsynthese) oder einer C-H-aciden Verbindung (Metallierung) umgesetzt wird.

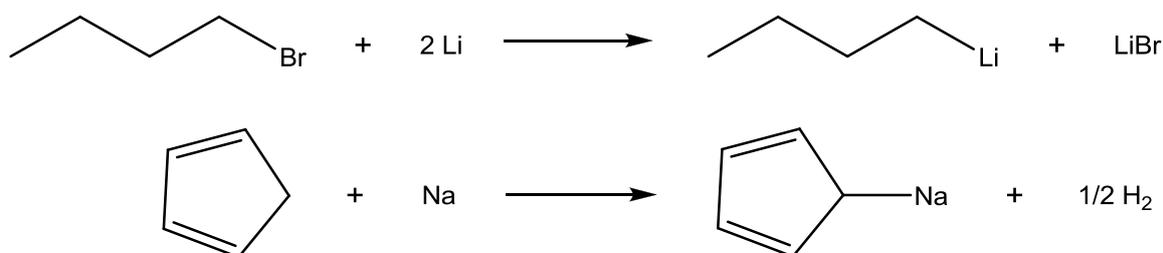


Abb. 2.13: Synthese von Metallorganyle mittels Direktsynthese und Metallierung

Die Synthese von Naphthaleniden, hingegen, erfolgt durch Umsetzung von Alkalimetallen mit Naphthalin in einem koordinierenden Lösungsmittel wie z.B.: Tetrahydrofuran oder Dimethoxyethan. Dabei wird das Valenzelektron des Alkalimetalls auf das aromatische Bindungssystem des Naphthalins übertragen, wodurch ein Radikalanion gebildet wird.

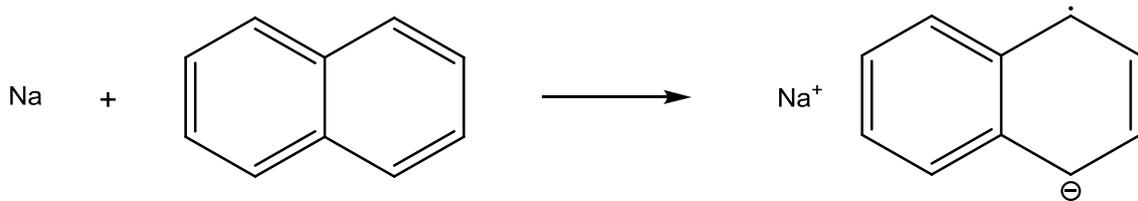


Abb. 2.14: Synthese von Natriumnaphthalenid (Na[Naph])

Naphthalenide reagieren, im Gegensatz zu üblichen Metallorganylanen, nicht nucleophil, sondern das Naphthalin ist bestrebt das delokalisierte Elektron wieder abzugeben. Es handelt sich somit um sehr starke Reduktionsmittel. Der große Vorteil gegenüber Reduktionen mit Alkalimetallen liegt darin, dass Naphthalenide in gelöster Form vorliegen und somit die Reduktion nicht auf heterogenem Wege erfolgt. In der Regel wird zur Synthese der Naphthalenide ein Überschuss des Alkalimetalls eingesetzt. Dies gilt jedoch nicht für Lithium, da dieses, im Gegensatz zu anderen Alkalimetallen, in der Lage ist das Radikalanion zu einem Dianion zu reduzieren.^[47] Dieses ist jedoch nicht stabil und reagiert mit dem Lösungsmittel unter Zersetzung.

Die Synthese der Nanopartikel erfolgt bei dieser Methode durch Reduktion von SiCl_4 durch rasches Hinzufügen des Alkalimetallnaphthalenids. Dabei entstehen Cl-terminierte Partikel, welche anschließend funktionalisiert werden können.^[48]

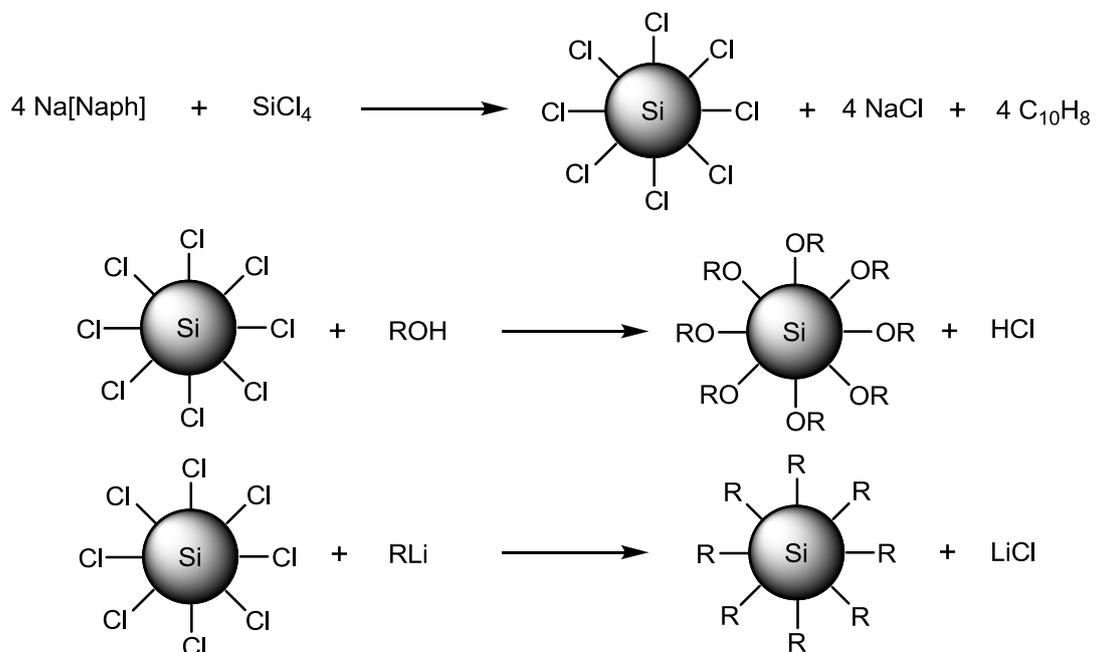


Abb. 2.15: Synthese und Funktionalisierung von mit Naphthaleniden synthetisierten Nanopartikeln

Die Entstehung der Partikel beruht dabei auf der Wurtz-Kupplung. Das Naphthalenid reduziert das SiCl_4 zu einer anionischen Spezies, welche anschließend durch nucleophilen Angriff mit einem weiteren SiCl_4 -Molekül reagiert, wodurch es zur Ausbildung einer Si-Si Bindung kommt.^[49]

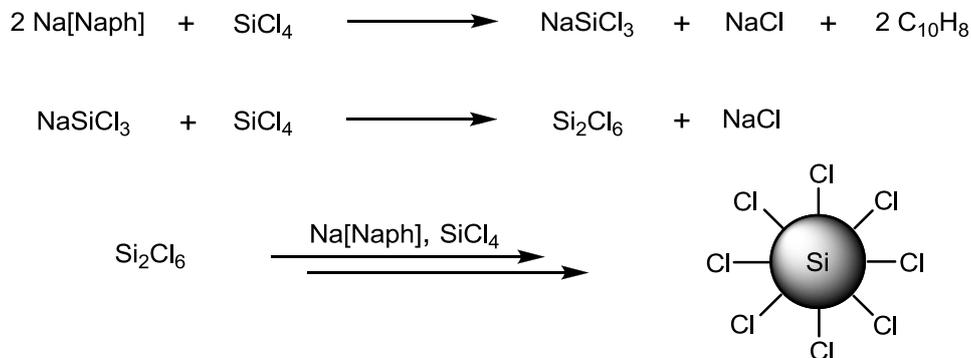


Abb. 2.16: Entstehung der Nanopartikel durch Wurtz-Kupplung

Die synthetisierten Partikel sind kristallin und haben in der Regel eine Größe von 4-10 nm, wobei auch Ausnahmen mit Größen im Bereich von 40-80 nm möglich sind.^[48-53] Jedoch wurde hierbei auch über amorphe Partikel berichtet.^[54]

2.3.7 Vergleich der Synthesemethoden

Bei mechanochemischen Synthesen handelt es sich um sehr einfache Synthesen, bei welchen anhand einer Reaktivmahlung die Partikel während des Mahlprozesses in situ oberflächlich funktionalisiert werden können. Als Problematisch hierbei erweist sich jedoch die sehr breite Größenverteilung die eine anschließende Größenseparation nötig macht.

Pyrolysen von Silan sind generell sehr gut für die Synthese von Silicium-Nanopartikeln geeignet, jedoch wird hierfür ein hoher apparativer Aufwand benötigt. Desweiteren können mit den eingesetzten Reaktoren im Labormaßstab nur wenige mg pro Stunde hergestellt werden. Zur Synthese größerer Mengen sind Industriereaktoren nötig, die schwer in ein Labor passen.

Ätzverfahren bieten den Vorteil, dass hierbei die Oxidschicht der Partikel entfernt werden kann. Desweiteren kann durch die Kombination von HF und HNO_3 die Partikelgröße durch die Ätzzeit beeinflusst werden. Der große Nachteil an HF ist

jedoch, dass hierfür herkömmliche Glas- oder Metallapparaturen nicht verwendet werden können, sondern teure Polymergefäße eingesetzt werden müssen. Desweiteren ist beim Arbeiten mit HF besondere Vorsicht geboten um jeglichen Kontakt mit den Körper zu vermeiden.

Die Oxidation von Siliciden bietet den Vorteil, dass durch Verwendung von SiCl_4 oder NH_4Br eine Cl- oder H-terminierte Oberfläche entsteht. Dadurch sind mit dieser Methode unterschiedliche Funktionalisierungen zugänglich. Als Nachteilig erweist sich jedoch die sehr mühsame Synthese der Silicide, sowie, dass diese vor der Synthese unter Schutzgasatmosphäre fein gemahlen werden müssen.

Die Reduktion von SiCl_4 mit LiAlH_4 liefert zwar sehr monodisperse Partikel, jedoch sind diese bereits so klein, dass sie nur noch wenige Si-Atome pro Partikel enthalten. Desweiteren ist das verwendete Tensid teuer und muss nach der Synthese aufwendig abgetrennt werden.

Die für den Labormaßstab am besten geeignete Methode stellt die Reduktion von SiCl_4 mit Alkalimetallnaphthaleniden dar, da die Synthese einfach ist, keine teuren oder gefährlichen Chemikalien verwendet werden müssen und auch kein hoher apparativer Aufwand erforderlich ist. Desweiteren sind die Partikel auch nicht so klein wie bei Synthesen mit LiAlH_4 und es ist auch keine Größenseparation nötig wie dies bei mechanochemischen Synthesen der Fall ist.

Bezüglich der Morphologie der Partikel kann gesagt, dass in der Literatur fast ausschließlich über kristalline Partikel berichtet wird, jedoch sind diese oft unzureichend charakterisiert, da zum Beispiel XRD-Analysen nur in wenigen Fällen durchgeführt werden und sich die Aussagen oftmals nur auf TEM-Bilder stützen, welche nicht unbedingt die Gesamtheit der Partikel widerspiegeln müssen. Desweiteren sind die Partikel teilweise so klein, dass diese kaum noch bei TEM-Aufnahmen ersichtlich sind.

Betrachtet man nochmals die Synthesewege, kann man jedoch Schlussfolgerungen treffen, ob bevorzugt kristalline oder amorphe Partikel vorliegen werden. Bei mechanochemischen Synthesen sowie bei Ätzverfahren wird bereits von kristallinen Si ausgegangen, daher werden die erhaltenen SiNP auch kristallin sein. Da bei der Pyrolyse von Silanen hohe Temperaturen herrschen werden auch hier bevorzugt kristalline Partikel gebildet werden. Ebenso werden bei der Oxidation von Siliciden

vermutlich bevorzugt kristalline Partikel gebildet werden, da je nach eingesetztem Silicid dieses bereits aus Si-Ketten, -Tetraedern oder -Ebenen besteht und somit bereits eine Art Schablone für den Aufbau eines kristallinen Körpers darstellt. Bedenkt man nun, dass bei der Reduktion von SiCl_4 mit LiAlH_4 oder Alkalimetallnaphthaleniden, keine kristallinen Ausgangsmaterialien vorliegen, keine hohen Temperatur vorherrschen und der Partikel Aufbau durch schrittweise Reaktion von einzelnen SiCl_4 -Molekülen erfolgt, bleibt fraglich ob hierbei wirklich die Bildung kristalliner Partikel bevorzugt wird und nach der Synthese nicht eher amorphe Partikel vorliegen.

2.4 Lumineszenz von Silicium-Nanopartikeln

Durch die Entdeckung Canham's, dass nanoporöses Silicium in der Lage ist durch UV-Anregung rotes Licht zu emittieren, wurde ein starkes Interesse an der Synthese und Erforschung nanokristalliner Siliciumpartikel ausgelöst, da diese potentiell als biologische Bildgebungselemente, sowie als optoelektronische und photovoltaische Bauelemente eingesetzt werden könnten.^[55] Es stellte sich heraus, dass die Lumineszenz nur bei Partikeln auftritt, welche kleiner als der Bohr-Exciton-Radius (≈ 5 nm) sind.^[56] Der Mechanismus ist nach wie vor Gegenstand zahlreicher Debatten. Anerkannt ist, dass die Lumineszenz einerseits ein Effekt des Quantum Confinements ist, andererseits auch stark von den strukturellen sowie chemischen Eigenschaften der Oberfläche abhängig ist.^[57]

Das Quantum Confinement führt zu einer zunehmenden Vergrößerung der Bandlücke mit abnehmender Partikelgröße, wodurch die Lumineszenz eine zunehmende Blauverschiebung erfährt, je kleiner die Partikel werden. Im Falle der Silicium-Nanopartikel kann durch Variation der Partikelgröße die Lumineszenz den gesamten Bereich des sichtbaren Lichts (VIS) umfassen.

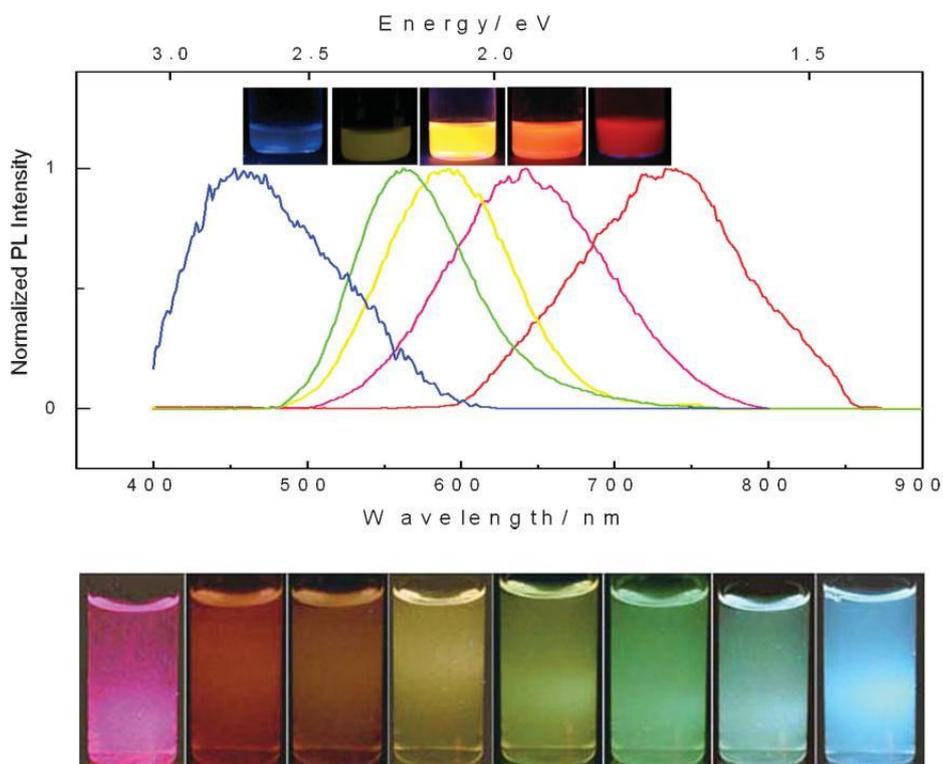


Abb. 2.17: Lumineszenz bei Silicium-Nanopartikeln mit unterschiedlicher Verweilzeit in einer HF/HNO_3 -Lösung (oben),^[28] sowie in einer H_2O_2 -Lösung (unten)^[58]

Bezüglich der Oberfläche konnte festgestellt werden, dass Funktionalisierungen die Lumineszenz beeinflussen können. Desweiteren führt eine Oxidation der Partikel zu einer blauen Lumineszenz, deren Ursprung vermutlich nicht im Quantum Confinement liegt, sondern auf Defektstrukturen in der Oxidschicht zurückzuführen ist. Ob die blaue Lumineszenz ausschließlich auf diesen Defektstrukturen basiert oder auch durch das Quantum Confinement zustande kommen kann, was theoretisch möglich wäre, wird im Moment kontroversiell diskutiert.^[59] Ebenso wird diskutiert, ob es sich bei den Bandlücken-Übergängen um direkte oder indirekte Übergänge handelt. Problematisch in diesem Zusammenhang erweisen sich die oft widersprüchlichen experimentellen Ergebnisse, welche ihren Ursprung in unzureichender Größenbestimmung sowie Charakterisierung der Oberfläche haben.^[60]

In letzter Zeit werden jedoch Silicium-Nanopartikel nicht nur wegen ihrer Lumineszenzeigenschaften, sondern auch wegen ihrer Fähigkeit Lithium-Ionen, unter der Ausbildung von Zintl-Phasen, einzulagern und stellen somit ein wichtiges potentiell Elektrodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien dar, worauf nun in den nachfolgenden Kapiteln eingegangen wird.

3. Lithium-Ionen-Batterien

3.1 Geschichte der Lithium-Ionen-Batterien

Dieses Kapitel basiert auf dem Review „History of lithium batteries“ .^[61]

Die Entwicklung der Batterien lässt sich auf die elektrochemischen Versuche von Luigi Galvani und Alessandro Volta Ende des 18. Jahrhunderts zurückführen. Galvani bemerkte bei seinen Versuchen mit Froschschenkel, dass diese kontrahierten, wenn sie mit zwei unterschiedlichen Metallen, welche miteinander verbunden sind, in Berührung kamen. Diese Versuche weckten das Interesse Voltas und führten zum Bau der Voltaschen Säule, welche als die erste primäre Batterie bezeichnet werden kann. Diese bestand aus einer alternierenden Sequenz von Zink- und Kupferplatten, welche durch in NaCl-Lösung getränkte Pappstücke voneinander getrennt waren. Volta wollte damit beweisen, dass Galvani mit seiner Annahme, dass Elektrizität von Tieren erzeugt wird, falsch lag und legte damit den Grundstein für die Erforschung elektrochemischer Systeme.



Abb. 3.1: Voltasche Säule^[61]

Die erste sekundäre (wiederaufladbare) Batterie wurde bereits 1802 von Johann Wilhelm Ritter entwickelt. Die als Rittersche Säule bezeichnete Batterie besteht aus übereinandergeschichteten Kupferplatten, welche durch in NaCl-Lösung getränkte Kartonscheiben voneinander getrennt waren.^[62] Kaum 60 Jahre später wurde bereits 1859 der Blei-Säure-Batterie (Bleiakkumulator) von Gaston Planté entwickelt und

stellt somit die bis heute älteste in Verwendung befindliche wiederaufladbare, wenn auch mit der Zeit modifizierte, Batterie dar.

Ein weiterer Meilenstein gelang 1866 dem Ingenieur Georges-Lionel Leclanché. Seine Batterie bestand aus einem Glasbehälter indem ein Zinkstab und ein Mangandioxid/Kohlenstoff-Gemisch mit einem Stromableiter aus Graphit in eine Ammoniumchlorid-Lösung eintauchten. Der Zinkstab dient hierbei als negative Elektrode (Anode) und das Mangandioxid/Kohlenstoff-Gemisch als positive Elektrode (Kathode), wobei der Kohlenstoff zur Verbesserung der Leitfähigkeit beiträgt. Das Prinzip findet heutzutage, wenn auch leicht verändert, nach wie vor in Zink-Braunstein- bzw. Alkali-Mangan-Batterien Anwendung.

Eine weitere wichtige Erfindung stellte die Erfindung des Nickel-Cadmium-Akkumulators im Jahr 1899 durch Waldmar Junger dar. Dieser besteht aus einer Nickeloxidhydroxid-Kathode, einer Cadmium-Anode und einer KOH-Elektrolytlösung. Aufgrund des Cadmiumgehalts sind diese Akkumulatoren aber seit einigen Jahren in der EU verboten.

Trotz dieser revolutionären Entwicklungen kamen die nächsten Jahrzehnte kaum neue, innovative Batterien auf den Markt, da die bekannten Systeme den Bedarf der damaligen Technologie abdeckten. Dies änderte sich jedoch rapide Ende der 60er Jahre des 20. Jahrhunderts, da es zu einem zunehmenden Bedarf an tragbarer Energie, durch die rasch voranschreitende Entwicklung der Unterhaltungselektronik, sowie elektronischer Geräte im militärischen und medizinischen Bereich kam. Man erkannte, dass die damaligen Batterien sehr bald nicht mehr die technologischen Entwicklungen, aufgrund ihrer geringen spezifischen Kapazität, erfüllen würden können.

Bei der Entwicklung neuer Konzepte stieß man auf Lithium als neues Elektrodenmaterial. Dieses weist mit 3860 mAh g^{-1} eine deutlich höhere spezifische Kapazität als das bisher meistens angewandte Zink (820 mAh g^{-1}) auf. Damit es jedoch als Elektrodenmaterial verwendet werden konnte, musste ein Wechsel von wässrigen Elektrolyten hin zu organischen Elektrolyten erfolgen, da Lithium mit Wasser sofort heftig reagieren würde. Bei den ersten Lithium-Batterien handelte es sich ausschließlich um primäre Batterien. Zu diesen zählt unter anderem die Lithium-Iod-Batterie. Desweiteren wurden zu dieser Zeit auch Batterien mit ungewöhnlichen

Kathodenmaterialien entwickelt wie z.B.: SO_2 , SOCl_2 oder SO_2Cl_2 . Ihre herausragenden Merkmale, verglichen mit anderen primären Batterien, liegen in einer hohen Spannung, hohen Energiedichten (volumetrisch wie gravimetrisch), geringen Selbstentladungsraten sowie einem breiten Betriebstemperaturbereich.^[63]

Bei der Entwicklung sekundärer Systeme konzentrierte man sich anfänglich auf die Identifizierung von zyklenstabilen Kathodenmaterialien, da man annahm, dass die bei der Entladung entstehenden Lithium-Ionen sich beim Laden problemlos wieder auf dem Lithium-Metall abscheiden würden. Der Durchbruch gelang hierbei 1978 bei der Entwicklung der sogenannten Insertions- bzw. Interkalationselektroden, die auf der Host-Guest-Chemie beruhen.^[64] Es handelt sich dabei um Materialien, welche in der Lage sind Lithium-Ionen reversibel ein- und auszulagern. Um dies zu gewährleisten muss das Material in der Lage sein seinen Oxidationszustand zu ändern ohne dass es dabei zu einer starken Veränderung des Kristallgitters kommt. Zu den ersten eingesetzten Kathodenmaterialien gehörten hierbei TiS_2 , MoS_2 sowie V_2O_5 .^[65]

Jedoch kam es sehr bald zu Zwischenfällen, bei denen diese Akkumulatoren zu brennen begannen oder sogar explodierten. Es stellte sich heraus, dass dies mit der Anode zu tun hatte. Durch Kontakt mit dem Elektrolyten kommt es, aufgrund der hohen Reaktivität des Lithiums, zur Ausbildung einer Passivierungsschicht (SEI). Diese führt zu einer unregelmäßigen Abscheidung der Lithium-Ionen beim Laden der Batterien, wodurch es zur Bildung nadelförmiger Gebilde, sogenannter Dendriten kommt. Diese können im Extremfall den Separator zwischen Anode und Kathode durchstechen und somit zu einem Kurzschluss führen. Um eine sichere Verwendung gewährleisten zu können, mussten Lösungen gefunden werden, die das Dendritenwachstum unterbinden. Die zwei möglichen Ansätze hierfür sind entweder das Elektrolytsystem so zu modifizieren, dass eine glatte Abscheidung möglich ist oder ein anderes Anodenmaterial zu finden.

Die Durchführbarkeit der ersten Variante wurde 1978 demonstriert. Man verwendete bei diesem Ansatz einen lösungsmittelfreien, polymeren Elektrolyt bestehend aus Lithiumtriflat und Polyethylenoxid. Die Performance wurde dadurch deutlich verbessert, jedoch verblieb ein nicht zu vernachlässigendes Restrisiko, wodurch diese Art von Batterie nicht im Großmaßstab produziert wurde. Ein neues Konzept versprach hierbei Besserung. Hierbei werden Insertionselektroden nicht nur als Kathode, sondern auch als Anode verwendet. Die Lithium-Ionen werden dabei beim

Laden von der Kathode abgegeben und von der Anode aufgenommen, wohingegen beim Entladen die umgekehrte Reaktion erfolgt. Die Lithium-Ionen werden somit zwischen den Elektroden „hin- und hergeschaukelt“, wodurch diese Batterien auch den Beinamen *rocking chair* (Schaukelstuhl) tragen.^[66]

Obwohl das Konzept intensiv erforscht wurde gelang erst 1991 der japanischen Firma Sony der Durchbruch. Sie fanden die ideale Elektrodenkombination, bestehend aus einer LiCoO_2 -Kathode und einer Graphit-Anode, und ebneten damit den grandiosen Erfolgsweg der Lithium-Ionen-Batterien.^[67] Heutzutage beruht die Entwicklung neuerer Materialien einerseits auf dem Ersatz des LiCoO_2 durch kostengünstigere Verbindungen wie LiMn_2O_4 oder LiFePO_4 , andererseits auf der Steigerung der spezifischen Kapazität des Anodenmaterials durch Verwendung von Luft, Schwefel oder Silicium anstatt des Graphits. Aufgrund von diversen Problemen mit dem Leitsalz, wie zum Beispiel Zersetzungsreaktionen, ist man auch auf der Suche nach thermisch stabileren sowie inerteren Elektrolytlösungen, als die gängigen Lösungen von LiPF_6 in organischen Carbonaten.^[68]

3.2 Aufbau und Funktionsweise von Lithium-Ionen-Batterien

Lithium-Ionen-Batterien sind heutzutage generell aus zwei mit Stromableitern versehenen Insertionselektroden (Kathode und Anode), einem Elektrolyten sowie einem Separator aufgebaut. Deren genauer Aufbau und Funktionsweise wird nun in weiterer Folge erläutert.

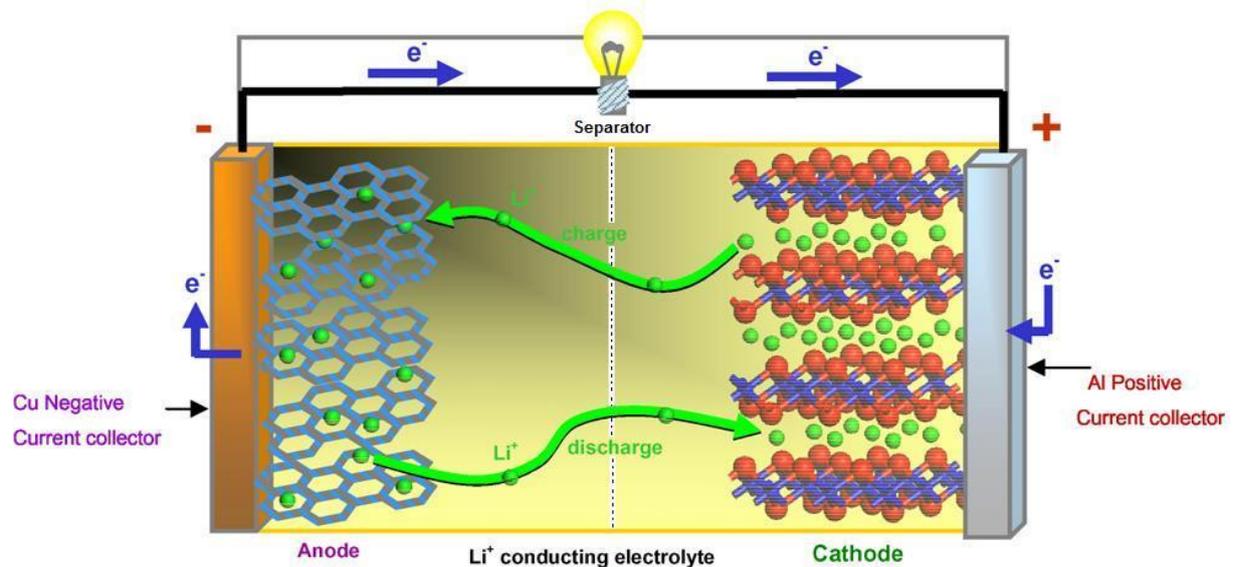


Abb. 3.2: Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie^[69]

3.2.1 Insertionselektroden

Wie bereits in Kapitel 3.1 erwähnt können Lithium-Ionen in diesen Elektroden reversibel elektrochemisch inseriert werden. Die elektrochemische Insertion beruht dabei auf der Host-Guest-Chemie bei welcher ein elektrochemischer Ladungstransfer mit einer Insertion mobiler Lithium-Ionen („Guest“) aus dem Elektrolyten in das Wirtsmaterial („Host“) unter Volumszunahme gekoppelt ist. Wichtig ist hierbei, dass die Struktur durch die Insertion bzw. Deinsertion nicht zu stark verändert wird um ein schnelles Ablaufen sowie eine hohe Reversibilität der Insertion gewährleisten zu können. Damit ein Material als Insertionselektrode verwendet werden kann muss die Reversibilität nahezu 100% betragen, da der Akkumulator ansonsten binnen weniger Zyklen massiv an Kapazität verlieren würde. Eine Reversibilität von 99% wäre hierbei nicht ausreichend, da die nach 100 Zyklen zur Verfügung stehende Kapazität lediglich 36,6% der ursprünglichen Kapazität entsprechen würde und somit die

Anforderung eines Akkumulators (nach mehreren hundert Zyklen ca. 80% Restkapazität) nicht erfüllt wäre.

Neben der Reversibilität der Insertion ist bei Elektrodenmaterialien eine hohe spezifische Kapazität wünschenswert. Diese lässt sich wie folgt berechnen:

$$C_{spez.} = \frac{Q}{m} = \frac{z \cdot F}{M}$$

Dabei steht Q für die Ladung, m für die Masse, z für die Ladungszahl und M für das Molekulargewicht des Elektrodenmaterials, sowie F für die Faradaykonstante. Diese wird in der Regel in Ah kg⁻¹ bzw. mAh g⁻¹ angegeben. Desweiteren kann zum Vergleich der Elektrodenmaterialien auch die Ladungsdichte (Ah L⁻¹ bzw. mAh cm⁻³) herangezogen werden welche man durch Multiplikation der spezifischen Kapazität mit der Dichte des Materials erhält.

Kathode

Bei Kathodenmaterialien handelt es sich generell um Übergangsmetallchalcogenide. Ursprünglich wurden bei Lithium-Ionen-Batterien die jeweiligen Sulfide verwendet, heutzutage finden jedoch fast ausschließlich Übergangsmetalloxide Anwendung. Aus der Synthese heraus wird zwischen zwei Arten von Elektrodenmaterialien unterschieden, nämlich jenen die sich im geladenen Zustand (enthalten kein Li) und jenen die sich im entladenen Zustand (lithiiert) befinden. Nicht lithiierte Elektrodenmaterialien (z.B.: TiS₂) weisen in der Regel ein Insertionspotential von 3 V auf und sind im lithiierten Zustand luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Bei den lithiierten Elektrodenmaterialien (z.B.: LiCoO₂) werden aus sicherheits- und produktionstechnischen Gründen nur jene eingesetzt, welche unempfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit sind. Diese Materialien besitzen üblicherweise ein Insertionspotential von 4 V. Man spricht daher in diesem Zusammenhang auch von „3 V“- und „4 V“-Materialien.^[70]

Desweiteren können die Materialien aufgrund ihrer strukturellen Gegebenheiten und der damit verbundenen Insertion von Lithium-Ionen unterschieden werden. Diese kann einerseits zwischen den Ebenen schichtartig aufgebauter Materialien (*Interkalation*), andererseits in Kanälen dreidimensional aufgebauter Materialien erfolgen.

Bei den schichtartig aufgebauten Materialien wird zwischen zwei Gruppen unterschieden. Auf der einen Seite handelt es sich dabei um Übergangmetalldisulfide (z.B.: TiS_2 , MoS_2 , NbS_2), welche ein CdI_2 -Typ Kristallgitter aufweisen.^[65]

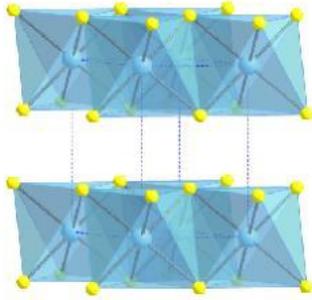


Abb. 3.3: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von TiS_2 ^[71]

Auf der anderen Seite handelt es sich um Übergangmetalldioxyde (z.B.: LiVO_2 , LiFeO_2 , LiCoO_2 , LiNiO_2), welche ein $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Typ Kristallgitter aufweisen.^[72]

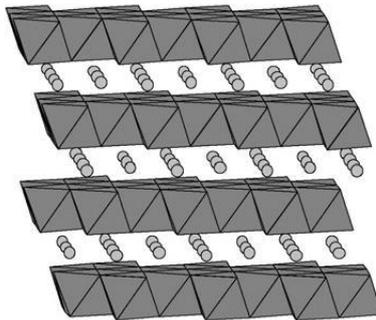


Abb. 3.4: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von LiCoO_2 ^[73]

Bei den dreidimensional aufgebauten Materialien können unter anderem Spinelle wie LiMn_2O_4 oder V_2O_5 , sowie das zur Olivin-Gruppe gehörende LiFePO_4 eingesetzt werden.^[69]

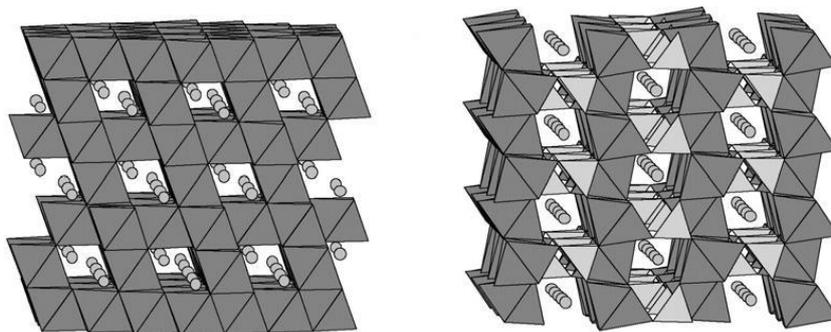


Abb. 3.5: Schematische Darstellung der Kristallstrukturen von LiMn_2O_4 (links) und LiFePO_4 (rechts)^[73]

negativeres Redoxpotential sowie eine bessere Zyklenstabilität auf.^[70] Die Interkalation beruht hierbei auf einer elektrochemischen Reduktion des Graphits unter Einlagerung von Lithium-Ionen zwischen den Graphenschichten. Die Lithium-Ionen werden dabei nicht gleichmäßig auf den gesamten Graphit verteilt, sondern die Interkalation erfolgt phasenweise unter der Ausbildung einer periodischen Anordnung von leeren und gefüllten Schichten. Zu diesen Phasen zählen LiC_{24} , LiC_{18} , LiC_{12} und LiC_6 . Bei LiC_{24} folgen auf eine gefüllte Schicht drei leere Schichten, sowie zwei leere Schichten in LiC_{18} . LiC_{12} weist eine alternierende Sequenz aus einer gefüllten und einer leeren Schicht auf und mit LiC_6 ist schlussendlich das Maximum (alle Schichten gefüllt) erreicht.^[78]

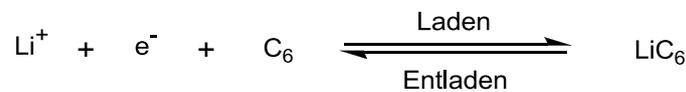


Abb. 3.7: Verwendung von Graphit als Anodenmaterial

Neben Graphit können auch andere Kohlenstoffe als Anodenmaterial eingesetzt werden. Diese weisen eine deutlich geringere Kristallinität als Graphit auf und werden daher als „nicht-graphitische Kohlenstoffe“ bezeichnet. Sie werden durch Pyrolyse organischer Materialien bei Temperaturen unter 1000 °C erhalten und besitzen amorphe Bereiche, Quervernetzungen, sowie teilweise Heteroatome aus dem Ausgangsmaterial.^[79]

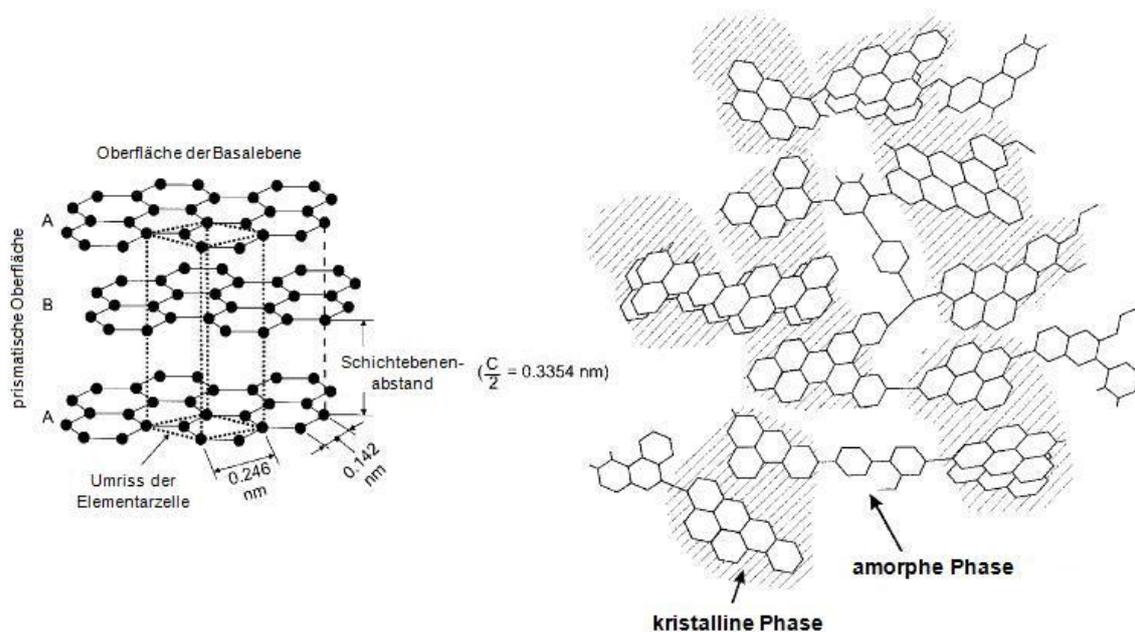


Abb. 3.8: Schematische Darstellung von Graphit (links) und nicht-graphitischem Kohlenstoff (rechts)^[70]

Die Eigenschaften sind stark vom eingesetzten Ausgangsmaterial, sowie den Temperaturen bei der Synthese, sowie eventueller thermischer Nachbehandlungen abhängig. Einige „nicht-graphitische Kohlenstoffe“ sind in der Lage durch Erhitzen auf Temperaturen über 2000°C kontinuierlich eine Graphitstruktur zu entwickeln. Man kann daher zwischen graphitisierbaren und nicht-graphitisierbaren Kohlenstoffen unterscheiden. Nicht-graphitisierbare Kohlenstoffe sind aufgrund ihrer Quervernetzungen härter als Graphit, daher spricht man in diesem Zusammenhang auch oft von „*hard*“- und „*soft*“-carbons.^[80]

Obwohl einige nicht-graphitisierbare Kohlenstoffe höhere spezifische Kapazitäten als Graphit (372 mAh g^{-1})^[81] aufweisen, wird dieser jedoch bevorzugt eingesetzt, da dieser unter geringeren, irreversiblen Kapazitätsverlusten während der ersten Ladezyklen leidet.^[78] Warum nicht-graphitisierbare Kohlenstoffe höhere spezifische Kapazitäten aufweisen ist noch nicht restlos geklärt. Man vermutet, dass, neben der üblichen Interkalation in den kristallinen Anteilen, Lithium-Ionen an den Oberflächen sowie Ecken der Graphenschichten adsorbiert werden können bzw. dass es eventuell zur Einlagerung von Lithium in Mikroporen kommt.^[82,83]

3.2.2 Elektrolyt

Der Elektrolyt dient als Medium für den Ladungstransfer zwischen den beiden Elektroden. Dieser erfolgt im Fall der Lithium-Ionen-Batterien über die in einem aprotischen organischen Lösungsmittel gelösten Lithiumsalze. Der Elektrolyt muss dabei mehrere Anforderungen erfüllen. Einerseits muss er ein guter Ionenleiter sein, andererseits muss er über einen breiten Spannungsbereich (elektrochemisches Fenster) stabil sein. Desweiteren sollte er inert sein, um Reaktionen mit anderen Zellkomponenten zu vermeiden, und eine möglichst hohe thermische Stabilität aufweisen.

Die bei Elektrolyten eingesetzten Lösungsmittel müssen eine hohe dielektrische Konstante besitzen um Salze in einer ausreichenden Menge zu lösen, so dass eine gute ionische Leitfähigkeit gewährleistet werden kann. Zu den anfänglich eingesetzten Lösungsmitteln zählten unter anderem Ether und Ester. Es stellte sich jedoch sehr bald heraus, dass Ether nicht besonders geeignet waren, da sich diese

an der Kathode oxidativ zersetzen.^[84] Man konzentrierte sich daher auf Ester der Kohlensäure (Carbonate), da diese eine hohe dielektrische Konstante und eine hohe elektrochemische Stabilität besitzen. Anfänglich wurde hierbei Propylencarbonat (PC) eingesetzt, heutzutage werden jedoch Gemische aus Ethylencarbonat (EC) und einem linearen Carbonat wie Dimethylcarbonat (DMC) verwendet.^[85] Dies hat mehrere Gründe.

Auf der einen Seite besitzt Ethylencarbonat eine höhere dielektrische Konstante, auf der anderen Seite führt es, im Gegensatz zu Propylencarbonat, zur Ausbildung einer schützenden Passivierungsschicht auf der Anode im ersten Ladezyklus.^[86] Diese Schicht wird auch Solid-Electrolyte-Interface bezeichnet und entsteht durch die elektrochemische Reduktion des Elektrolyten an der Anodenoberfläche. Damit ist ein irreversibler Kapazitätsverlust verbunden, jedoch führt die SEI zu einer erhöhten reversiblen Kapazität, da sie eine weitere Zersetzung des Elektrolyten verhindert. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass die SEI nur für Lithium-Ionen, nicht jedoch für Lösungsmittelmoleküle durchlässig ist, wodurch das Anodenmaterial vor einem weiteren Angriff geschützt ist. Die Zusammensetzung der SEI ist sehr komplex und ist nach wie vor Gegenstand zahlreicher Debatten. Sie ist stark von dem eingesetzten Elektrolyten sowie den Anodenmaterialien abhängig und besteht unter anderem aus anorganischem Lithiumcarbonat, organischen Lithiumcarbonaten sowie Alkoxiden des Lithiums.^[66]

Als Nachteilig erweist sich jedoch, dass Ethylencarbonat erst bei 36 °C schmilzt. Es muss daher mit flüssigen linearen Carbonaten gemischt werden um eine Anwendung bei tieferen Temperaturen (vor allem bei Raumtemperatur) zu ermöglichen.^[87]

Die bei Elektrolyten eingesetzten Lithiumsalze müssen in der Lage sein sich im Lösungsmittel vollständig unter Dissoziation zu lösen. Sie sollten ebenfalls eine hohe Mobilität im Medium besitzen und das Anion sollte inert gegenüber dem Lösungsmittel und anderer Zellbestandteile sein, sowie stabil gegenüber Oxidation an der Kathode. Desweiteren sollte das Anion nicht toxisch und thermisch stabil sein. Es können daher nur Lithiumsalze mit einem komplexen Anion verwendet werden, da diese gegenüber herkömmlichen Anionen, wie zum Beispiel Halogeniden, eine deutlich höhere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln besitzen und eine geringere Oxidationsempfindlichkeit aufweisen. Zu den eingesetzten Lithiumsalzen zählten unter anderem LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 sowie LiClO_4 . Heutzutage wird jedoch

hauptsächlich LiPF_6 verwendet, da dieses den besten Kompromiss zwischen Vor- und Nachteilen in Bezug auf die gewünschten Eigenschaften darstellt.^[88]

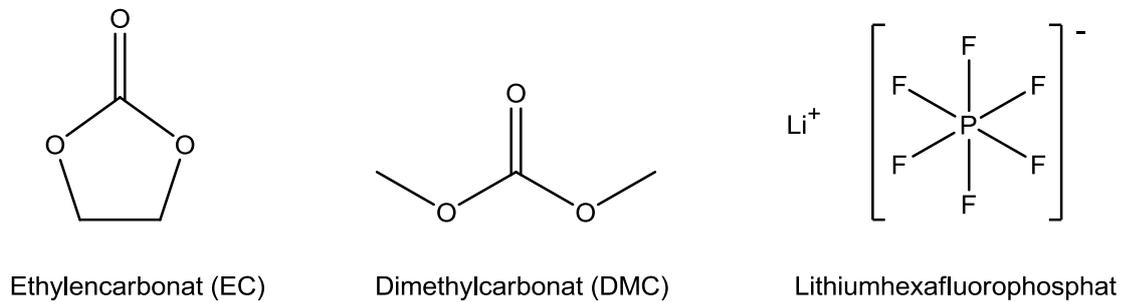


Abb. 3.9: Bestandteile heutzutage eingesetzter Elektrolyten

3.2.3 Separator

Bei einem Separator handelt es sich um eine poröse Membran, welche sich zwischen zwei unterschiedlichen Elektroden befindet. Die Funktion des Separators liegt darin, einen elektrischen Kontakt zwischen den beiden Elektroden zu verhindern, da dieser zu einem Kurzschluss führen würde. Die Poren in der Membran ermöglichen hierbei den Ionenfluss. Es handelt sich somit bei einem Separator um einen elektrischen Isolator, welcher Ionenleitfähigkeit besitzt. Die Ionenleitfähigkeit kann hierbei eine intrinsische Fähigkeit sein oder durch Tränken mit einem Elektrolyten erreicht werden.^[89]

Neben den Eigenschaften als elektrischer Isolator und der ionischen Leitfähigkeit werden an den Separator eine Fülle weiterer Anforderungen gestellt. Zum einen muss er eine hohe mechanische Stabilität aufweisen, zum anderen muss er auch eine hohe chemische und elektrochemische Stabilität aufweisen. Desweiteren sollte er aus einer möglichst dünnen und homogenen Schicht bestehen um möglichst hohe Energiedichten zu erreichen.^[90] Bei Lithium-Ionen-Batterien werden daher mikroporöse Polyethylen- (PE) und Polypropylen-Membranen (PP), sowie gemischte Lamine eingesetzt, da diese die gewünschten Anforderungen am besten erfüllen. Die Membranen sind dünner als $30\ \mu\text{m}$, haben Porengrößen im Bereich von $30\text{-}100\ \text{nm}$ und weisen eine Porosität von $30\text{-}50\%$ auf.^[91]

3.3 Silicium als Anodenmaterial

Die schnell voranschreitenden Entwicklungen tragbarer elektronischer Geräte wie Laptops und Smartphones, sowie wie der Umstieg auf umweltfreundliche Fortbewegungsmittel und Energiequellen machen es zunehmend nötig leistungsfähigere Energiespeichermedien zu entwickeln. Dies hat mehrere Gründe. Zum einen würde die Unterhaltungselektronik mit zunehmender Leistungssteigerung einer massiven Verkürzung der Verwendungszeit unterliegen, zum anderen können mit Elektro-Fahrzeugen bisweilen nur kurze Strecken, jedoch keine Langstreckenfahrten, wie zum Beispiel eine Fahrt in den Urlaub, zurück gelegt werden. Desweiteren führt zur Reduktion der Treibhausgas-Emissionen kein Weg an alternativen Energiequellen wie etwa der Solarenergie oder der Windkraft vorbei. Als problematisch in diesem Zusammenhang erweist sich jedoch, dass der Wind nicht auf Kommando bläst und die Sonne nicht immer scheint, wodurch eine konstante Stromproduktion nicht möglich ist. Um das Stromnetz nicht zu überlasten müsste daher in Spitzenphasen der Strom gespeichert und in Zeiten mangelnder Produktion von den Speichermedien wieder abgegeben werden.

Damit Lithium-Ionen-Batterien diese Anforderungen erfüllen können müssen neue Materialien mit höheren spezifischen Kapazitäten gefunden werden. Ein Ansatz beruht hierbei auf dem Ersatz von Graphit durch Si, Ge oder Sn. Diese weisen mit 4212 mAh g^{-1} (Si), 1600 mAh g^{-1} (Ge) und 991 mAh g^{-1} (Sn), durch Ausbildung von Li_{22}M_5 (M = Si, Ge, Sn), deutlich höhere spezifische Kapazitäten als Graphit (372 mAh g^{-1}) auf.^[81,92-94] Hierbei spielen jedoch Germanium und Zinn untergeordnete Rollen, da Germanium im Vergleich zu Silicium deutlich teurer ist und die spezifische Kapazität des Zinns deutlich niedriger ist als jene des Siliciums.

Bei der Verwendung von Silicium als Anodenmaterial handelt es sich um keine besonders neue Erfindung. Bereits seit einigen Jahrzehnten ist bekannt, dass Lithium in Silicium elektrochemisch insertiert werden kann.^[70] Bis jetzt scheiterte eine kommerzielle Verwendung aufgrund der geringen Zyklenstabilität des Siliciums. Diese beruht auf der massiven Volumszunahme (> 300 %) während der Lithiierung bzw. Delithiierung, wodurch das Material einem starken mechanischen Stress ausgesetzt ist und es somit zu einer Pulverisierung des Siliciums kommt.^[95] Dabei

werden viele kristalline Phasen durchschritten, zu welchen unter anderem $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ und $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ zählen.^[96,97]

Da die theoretische spezifische Kapazität des Siliciums jedoch um den Faktor 11 größer ist als jene des Graphits lohnt es sich dieses Problem in den Griff zu bekommen. Um die Zyklenstabilität zu steigern wird daher heute fast ausschließlich Silicium im Nanometermaßstab verwendet. Dazu zählt vor allem die Verwendung von Nanopartikeln, Nanoröhren und Nanodrähten, da diese in der Lage sind den mechanischen Stress deutlich besser zu kompensieren als Bulk-Silicium.^[98-100] Desweiteren bewirkt die größere Oberfläche der Nanomaterialien eine verbesserte Insertion der Lithium-Ionen.^[101]

Um die Zyklenstabilität weiter zu verbessern werden Kompositmaterialien aus nanokristallinem Silicium und Kohlenstoff verwendet.^[102] Hierbei spielt vor allem die oberflächliche Beschichtung der Materialien mit Kohlenstoff eine wichtige Rolle. Dies wird auch als *Carbon Coating* bezeichnet und geschieht in der Regel durch Pyrolyse organischer Materialien in Gegenwart der Nanopartikel. Durch diese Beschichtung erreicht man eine bessere elektrochemische Kontaktierung sowie eine erhöhte Leitfähigkeit des Materials.^[103] Neben diesen Kompositmaterialien existieren auch Ansätze, die auf der Legierung des Siliciums mit Metallen beruhen, jedoch konnte noch mit keinem Ansatz ein Durchbruch erzielt werden, wodurch noch viel Forschungsspielraum vorhanden ist.^[104]

4. Experimenteller Teil

Dieser Teil der Arbeit befasst sich mit der Synthese sowie der analytischen und elektrochemischen Charakterisierung von Silicium-Nanopartikeln. Es werden hierbei drei verschiedene synthetische Ansätze verfolgt. Diese beruhen einerseits auf der Reduktion von SiCl_4 mit Alkalimetallnaphthaleniden oder Lithium, andererseits auf der oberflächlichen Funktionalisierung kommerziell erhältlicher Silicium-Nanopartikeln. Durch das Verfolgen mehrerer Ansätze sollen möglichst viele Informationen über die chemischen und elektrochemischen Eigenschaften der Nanopartikel gewonnen werden, um einen baldigen Einsatz dieser in Lithium-Ionen-Batterien zu ermöglichen.

Die verwendeten Chemikalien und Analysengeräte werden im Anhang aufgelistet.

4.1 Synthese und Funktionalisierung von Silicium-Nanopartikeln

4.1.1 Synthese mittels Reduktion von SiCl_4 mit Alkalimetallnaphthaleniden

Die Synthesen beruhen bei dieser Methode auf modifizierten Varianten der in der Publikation „*Solution reduction synthesis of surface stabilized silicon nanoparticles*“^[48] beschriebenen Arbeitsvorschrift.

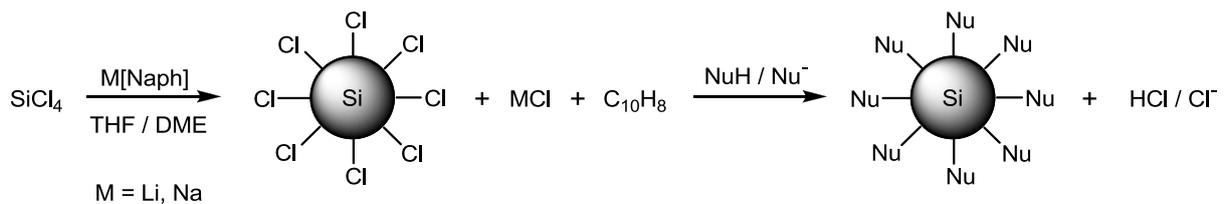


Abb. 4.1: Allgemeines Syntheschema

Da die Synthesen nur geringfügige Unterschiede aufweisen wird in weiterer Folge eine allgemeine Arbeitsvorschrift beschrieben, wobei die Ansatzmengen für die einzelnen Versuche anschließend in Form einer Tabelle dargestellt werden.

Arbeitsvorschrift:

Synthese der Naphthalenide

Die Synthese wird unter N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Hierzu wird ein 250 mL Schlenk 3x ausgeheizt und darin Naphthalin durch Rühren in trockenem THF oder DME gelöst. Anschließend wird kleingeschnittes Li oder Na hinzugefügt. In der Regel wird bei der Verwendung von Natrium ein ca. 30%-iger molarer Überschuss (in Bezug auf Naphthalin) eingesetzt. Wird hingegen Li verwendet, müssen äquimolare Mengen eingesetzt werden, da es ansonsten zur Bildung des Naphthalindianions kommt. Einige Sekunden nach der Zugabe des Alkalimetalls beginnt sich die Lösung moosgrün zu färben. Nach ca. 1-2 min ist die Lösung so stark gefärbt, dass diese fast schwarz erscheint. Die Lösung wird anschließend für 2-3 Stunden zur Vervollständigung der Reaktion gerührt.

Synthese der Silicium-Nanopartikel

Die Synthese wird unter N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Hierzu wird ein 500 mL Schlenk 3x ausgeheizt und anschließend $SiCl_4$ unter Rühren zu trockenem THF oder DME hinzugefügt. Danach wird die zuvor hergestellte Alkalimetallnaphthalenid-Lösung unter starkem Rühren hinzugefügt. Das Hinzufügen kann hierbei auf 2 verschiedenen Arten erfolgen. Einerseits kann diese durch Überführen mittels Kanüle mit Hilfe des N_2 -Überdrucks, andererseits durch kurzes Evakuieren erfolgen. Hierzu werden beide Schlenks mit Septen versehen. Das Überführen erfolgt mit einer trockenen Stahlkanüle, welche erst unmittelbar vor dem Kanülieren aus dem Trockenschrank genommen wird. Anschließend wird diese in eines der Septen im N_2 -Gegenstrom eingeführt, so dass durch die Kanüle N_2 strömen kann und somit die in der Kanüle befindliche Luft ausgeblasen wird. In weiterer Folge (nach einigen Sekunden) kann dann das zweite Septum durchstoßen werden. Die Kanüle taucht hierbei in keine der beiden Lösungen ein.

Überführen mittels Kanüle mit Hilfe des N_2 -Überdrucks:

Das Septum des Schlenks mit der $SiCl_4$ -Lösung wird nun mit einer Spritzennadel durchstoßen und die N_2 -Zufuhr am Schlenk abgedreht. Der N_2 strömt nun vom Schlenk mit der Naphthalenid-Lösung über die Stahlkanüle in den Schlenk mit der

SiCl₄-Lösung und aus der im Septum befindlichen Spritzenadel wieder heraus. Nun wird die Stahlkanüle in die Naphthalenid-Lösung getaucht, wodurch diese durch den N₂-Überdruck zur SiCl₄-Lösung überführt wird. Die Zugabe dauert hierbei ca. 15-20 min.

Überführen mittels Kanüle durch kurzes Evakuieren:

Hierbei wird die Kanüle in die Naphthalenid-Lösung eingetaucht und beim Schlenk mit der SiCl₄-Lösung ca. alle 30 Sekunden kurz evakuiert um eine rasches Hinzufügen der Naphthalenid-Lösung zu ermöglichen. Die Dauer der Zugabe beträgt ca. 3-4 min.

Durch die Zugabe des Alkalimetallnaphthalenids erwärmt sich die SiCl₄-Lösung und färbt sich dabei dunkelbraun. Nach ca. 45-60 min kann die entsprechende nucleophile Verbindung im Überschuss hinzugefügt werden, wodurch man eine trübe, orange Reaktionslösung erhält. Die Dauer des Farbumschlags ist dabei von der Löslichkeit des Nucleophils in THF oder DME abhängig. Zum Beispiel führt eine Verwendung von Ethanol bereits bei der Zugabe zu einem kompletten Farbumschlag, bei einer Verwendung von 1-Octanol erfolgt der Farbumschlag hingegen allmählich und erst nach einigen Stunden ist keine merkliche Farbveränderung mehr beobachtbar. Die Reaktionslösung wird daher in der Regel zur Vervollständigung der Funktionalisierung über Nacht gerührt.

Aufarbeitung der Silicium Nanopartikel

Die Aufarbeitung sollte unter N₂-Atmosphäre durchgeführt werden und unterscheidet sich je nachdem ob Natrium- oder Lithiumnaphthalenid zur Synthese der Partikel verwendet wurde.

Aufarbeitung bei Verwendung von Natriumnaphthalenid:

Die Reaktionslösung wird hierbei über Celite 2-3 x abfiltriert. Hierzu wird zunächst eine Umkehrfritte mit einem 500 mL 2-Hals-Kolben versehen und die Apparatur 3x ausgeheizt. Anschließend wird im N₂-Gegenstrom (nur ganz leichter Gegenstrom!) ca. 4-5 cm hoch Celite in die Umkehrfritte eingefüllt. Anschließend werden zum Konditionieren ca. 50-70 mL trockenes THF hinzugefügt (so dass das Celite

vollständig vom THF überschichtet ist), kräftig umgerührt und gewartet bis sich das Celite gleichmäßig absetzt. Danach wird der obere Schliff der Fritte mit einem umgedrehten Septum versehen. Die Reaktionslösung wird nun in die Umkehrfritte überführt (analog des Überführens mittels Kanüle bei der Synthese) und der 2-Halskolben kurz evakuiert. Bei der Filtration ist darauf zu achten, dass das Celite nicht trocken läuft und die Filtration nicht zu schnell erfolgt (zu starkes Evakuieren), da sich sonst im Celite Risse ausbilden und somit eine Filtrierung nicht mehr möglich ist. Kurz bevor die gesamte Reaktionslösung abfiltriert wurde, werden ca. 50 – 70 mL trockenes THF hinzugefügt um möglichst viel von der Reaktionslösung aus dem Celite auszuwaschen.

Die Filtration benötigt in der Regel mehrere Stunden und man erhält dadurch eine klare orange Lösung. In der Regel sind jedoch noch geringe Mengen eines weißen Niederschlags vorhanden, wodurch meist ein 2. oder 3. mal über Celite abfiltriert werden muss. Die klare orange Lösung wird über Nacht stehen gelassen, damit sich allenfalls noch vorhandene Salze absetzen. Falls dies eintreten sollte, wird die Reaktionslösung mittels Filterkanüle in einen weiteren 500 mL 2-Hals-Kolben überführt. Anschließend wird das Lösungsmittel abkondensiert, wodurch im Kolben ein oranger Rückstand verbleibt.

In weiterer Folge werden nun das Naphthalin, sowie der Überschuss des Nucleophils durch Abkondensieren entfernt. Hierzu wird der 2-Halskolben über einen Krümmer mit einem 250 mL 2-Halskolben verbunden. Der 250 mL Kolben wird nun mittels fl. N₂ gekühlt und die Apparatur evakuiert (ca. 0,1 mbar). Anschließend wird der Kolben mit dem orangen Rückstand mit einem Ölbad für ca. 3-4 Stunden auf 120-140 °C erhitzt. Nach dem Abkondensieren verbleibt im Kolben ein oranger wachsartiger bis fester Rückstand.

Aufarbeitung bei Verwendung von Lithiumnaphthalenid:

Aufgrund der hohen Löslichkeit von LiCl in THF (ca. 45 g/L)^[105] ist eine Filtration zur Entfernung der Salze nicht geeignet.

Hierbei wird bei der Aufarbeitung die Reaktionslösung mittels einer Filterkanüle in einen 500 mL 2-Halskolben überführt und anschließend das Lösungsmittel abkondensiert. In weiterer Folge wird nun das Naphthalin analog der oben genannten Methode abkondensiert. Man erhält einen orangen festen Rückstand.

Dieser wird nun mit 70-100 mL trockenem Toluol versetzt und über Nacht gerührt. Man erhält eine orange Lösung mit einem weißen Rückstand. Die orange Lösung wird nun anschließend mit einer Filterkanüle in einen 250 mL 2-Hals-Kolben überführt und das Lösungsmittel abkondensiert. Im Kolben verbleibt ein oranger wachsartiger Rückstand.

Die beiden oben genannten Aufarbeitungsarten können auch an der Luft erfolgen. Hierzu erfolgt die Filtration mit Celite konditionierten 3er oder 4er Glasfritten und das Lösungsmittel wird am Rotavapor abgezogen. Jedoch konnte im Laufe der Arbeit festgestellt werden, dass die Partikel mit der Zeit oxidieren (siehe Kapitel 4.2) und daher eine Aufarbeitung unter N₂-Atmosphäre bevorzugt eingesetzt werden sollte.

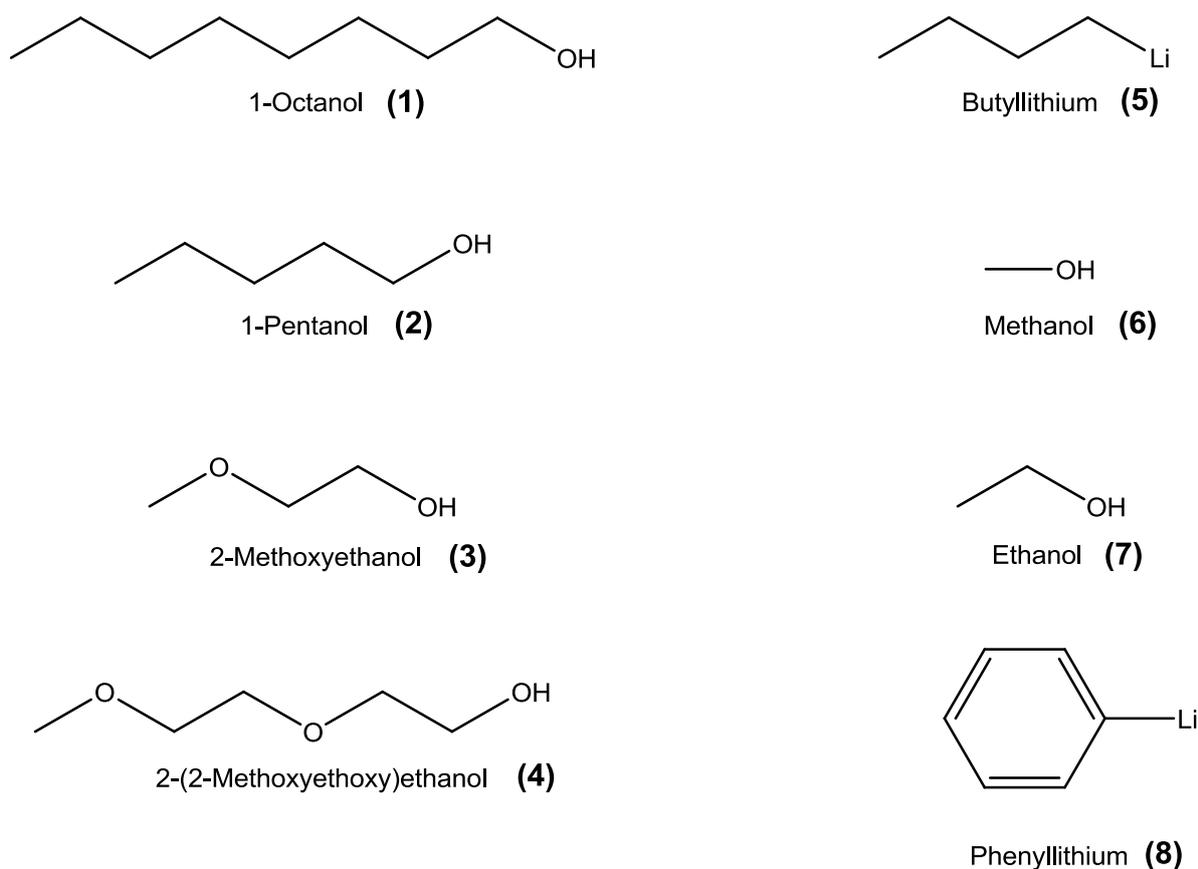


Abb. 4.2: Liste der bei dieser Synthesemethode insgesamt verwendeten Nucleophile

Tab. 4.1: Ansatzmengen der einzelnen Versuche

Ansatz Nr.	Alkalimetall	Naphthalin	Lösungsmittel	SiCl ₄	Nucleophil	Aufarbeitung	Ausbeute
1	0,93 g (40,5 mmol) Na	2,93 g (22,9 mmol)	130 mL + 370 mL DME	0,7 mL (6,1 mmol)	5 mL (31,9 mmol) (1)	Luft	0,44 g
2	1,80 g (78,3 mmol) Na	5,86 g (45,7 mmol)	140 mL + 250 mL THF	1,4 mL (12,2 mmol)	7 mL (64,3 mmol) (2)	Luft	1,68 g
3	1,98 g (86,1 mmol) Na	8,37 g (64,3 mmol)	175 mL + 250 mL THF	2,0 mL (17,4 mmol)	7 mL (88,8 mmol) (3)	Luft	1,54 g
5	0,50 g (21,7 mmol) Na	2,08 g (16,2 mmol)	125 mL + 250 mL DME	0,5 mL (4,4 mmol)	3 mL (48,0 mmol) (3)	Luft	0,17 g
6	0,98 g (42,6 mmol) Na	4,16 g (32,5 mmol)	125 mL + 250 mL DME	1,0 mL (8,7 mmol)	5 mL (64,4 mmol) (3)	Luft	0,46 g
7	1,47 g (64,9 mmol) Na	6,25 g (48,8 mmol)	125 mL + 250 mL DME	1,5 mL (13,1 mmol)	7 mL (88,8 mmol) (3)	Luft	0,38 g
8	1,67 g (72,6 mmol) Na	6,25 g (48,8 mmol)	125 mL + 250 mL THF	1,5 mL (13,1 mmol)	7 mL (88,8 mmol) (3)	Luft	1,68 g
9	1,67 g (72,6 mmol) Na	6,25 g (48,8 mmol)	125 mL + 250 mL THF	1,5 mL (13,1 mmol)	7 mL (88,8 mmol) (3)	Luft	1,71 g
10	1,67 g (72,6 mmol) Na	6,25 g (48,8 mmol)	125 mL + 250 mL THF	1,5 mL (13,1 mmol)	7 mL (88,8 mmol) (3)	Luft	1,62 g
11	1,67 g (72,6 mmol) Na	6,25 g (48,8 mmol)	125 mL + 250 mL THF	1,5 mL (13,1 mmol)	8 mL (68,1 mmol) (4)	Luft	1,85 g
13	1,60 g (64,6 mmol) Na	6,25 g (48,8 mmol)	125 mL + 250 mL THF	1,5 mL (13,1 mmol)	8 mL (68,1 mmol) (4)	N ₂	1,66 g
14	1,69 g (74,5 mmol) Na	6,25 g (48,8 mmol)	125 mL + 250 mL THF	1,5 mL (13,1 mmol)	7 mL (88,8 mmol) (3)	N ₂	1,04 g
15	1,56 g (67,9 mmol) Na	6,25 g (48,8 mmol)	125 mL + 250 mL THF	1,5 mL (13,1 mmol)	8 mL (197 mmol) (6)	N ₂	1,03 g
17	0,31 g (44,7 mmol) Li	6,25 g (48,8 mmol)	125 mL + 250 mL THF	1,5 mL (13,1 mmol)	4 mL (68,6 mmol) (7)	N ₂	1,05 g
18	0,55 g (79,2 mmol) Li	10,13 g (79,0 mmol)	125 mL + 250 mL THF	2,1 mL (18,3 mmol)	5 mL (84,7 mmol) (7)	N ₂	1,20 g

Anmerkungen

- Die Nucleophile **(1)-(5)** werden ohne weitere Behandlung eingesetzt. Methanol und Ethanol werden vor der Verwendung mittels Molsieb getrocknet. Phenyllithium wird für die Synthesen selbst synthetisiert.
- Bei Ansatz Nr. 8 wird die SiCl_4 -Lösung während der Zugabe der Naphthalenid-Lösung auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten, sowie auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ bei Ansatz Nr. 9.
- Ansatz Nr. 4 wurde aufgrund von Rührproblemen während der Zugabe der Naphthalenid-Lösung und wegen starker HCl Entwicklung bei der Funktionalisierung verworfen.
- Bei Ansatz Nr. 16 wurde ein Überschuss an Lithium bei der Herstellung des Lithiumnaphthalenids verwendet, wodurch es zur Bildung eines Naphthalindianions kam. Dies führte bei der Zugabe zur SiCl_4 -Lösung zur Ausbildung einer nahezu farblosen Lösung mit schwarzem Schlamm am Schlenkboden. Der Ansatz wurde daher verworfen.
- Bei Ansatz Nr. 18 wurde durch Verwendung eines Überschusses an Lithiumnaphthalenid versucht Silicium ohne Funktionalisierung herzustellen. Es entstand jedoch kein Niederschlag, daher wurde der Überschuss des Naphthalenids mit Ethanol gequench, wodurch man Ethoxy-terminierte Si-NP erhält.
- Ansatz Nr. 17 (leichter Unterschuss an Naphthalenid) war nicht orange sondern gelb gefärbt. Hingegen wies Ansatz Nr. 18 (8% Überschuss) eine orange Farbe auf, sowie Ansatz Nr. 19 (30% Überschuss) eine rote Farbe auf. Bei Ansatz Nr. 19 wurde Methanol zum Quenchen des Überschusses verwendet. Dieser Ansatz wurde jedoch verworfen, da sich der Rückstand während der Aufarbeitung entfärbte.
- Bei den Ansätzen Nr. 12, 23, und 25 wurden Lithiumorganyle als Nucleophile verwendet, wodurch sich wiederum leicht veränderte Arbeitsvorschriften ergaben, welche nun in weiterer Folge beschrieben werden.

Ansatz Nr. 12

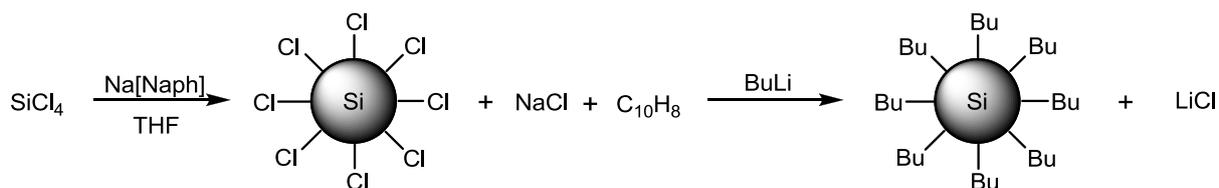


Abb. 4.3: Syntheseschema Ansatz Nr. 12

Die Herstellung des Natriumnaphthalenids erfolgt analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift. Ansatzmengen: 1,57 g (68,3 mmol) Na; 6,25 g (48,8 mmol) Naphthalin; 125 mL trockenes THF

Die Synthese erfolgt unter N_2 -Atmosphäre. Hierzu wird die Natriumnaphthalenid-Lösung innerhalb von 14 min zu einer Lösung von 1,5 mL (13,1 mmol) SiCl_4 in 250 mL trockenem THF hinzugefügt (500 mL Schlenk, 3 x ausgeheizt). Dabei entsteht eine braune Lösung, welche nach beendeter Zugabe auf 0°C gekühlt wird. Nach ca. 45 min werden langsam 20 mL (50,0 mmol) BuLi (2,5 M in Hexan) hinzugefügt, wodurch die Reaktionslösung etwas dunkler wird. Es wird nun für 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden 3 mL (167 mmol) H_2O (destilliert und entgast) hinzugefügt. Dabei ist eine starke Gasentwicklung beobachtbar und die Reaktionslösung färbt sich hellbraun. Der Ansatz wird nun für weitere 5 Tage stehen gelassen (keine Rührung). Es liegt nun eine leicht gelb gefärbte Lösung mit einem weißen Rückstand vor.

Die Lösung wird über Celite abfiltriert und das Lösungsmittel abkondensiert. Der Rückstand wird in 150 mL Hexan aufgenommen und anschließend 150 mL H_2O (destilliert) hinzugefügt. Nun wird für 2 Stunden heftig gerührt. Die Rührung wird abgeschaltet und gewartet bis sich die Phasen trennen. Es liegt eine trübe, gelbe wässrige Phase (untere Phase) und eine farblose Hexanphase (obere Phase) vor. Weiters befindet sich an der Phasengrenzfläche der Großteil des Naphthalins. Die Phasen werden voneinander getrennt und von der wässrigen Phase wird das Wasser abdestilliert. Restliche Naphthalinreste werden bei 130°C und ca. 0,1 mbar abkondensiert. Der Rückstand wird in trockenem THF aufgenommen, wobei sich nur ca. 1/3 des Rückstandes löst. Die Lösung wird mit einer Filterkanüle abkanüliert und das Lösungsmittel abkondensiert. Man erhält 0,20 g eines orangebraunen, festen Rückstands.

Ansätze Nr. 23 und 25

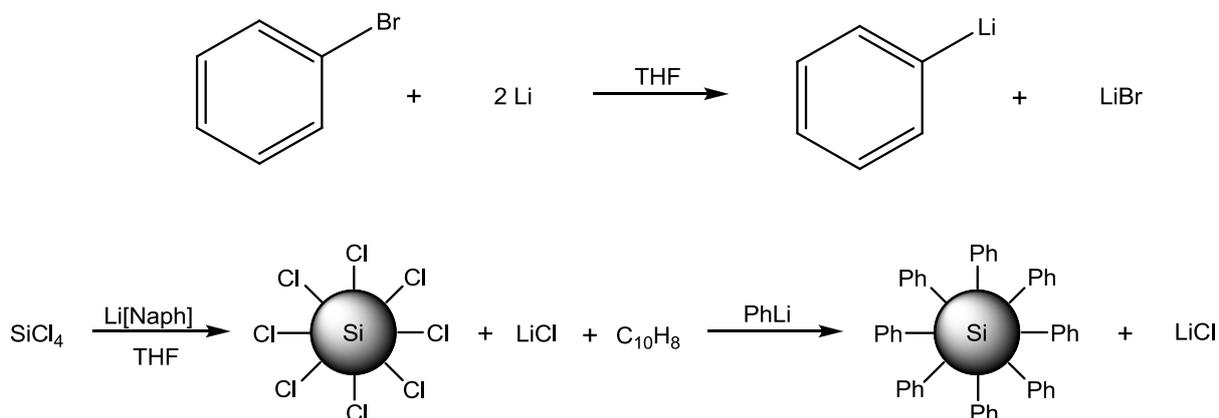


Abb. 4.4: Syntheschema Ansätze Nr. 23 und 25

Die Herstellung des Lithiumnaphthalenids erfolgt analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift. Ansatzmengen: 0,49 g (70,6 mmol) Li; 9,05 g (70,6 mmol) Naphthalin; 125 mL trockenes THF

Die weiteren Synthesen erfolgen ebenfalls unter N_2 -Atmosphäre. In einem 500 mL Schlenk (3 x ausgeheizt) werden 2,1 mL (18,3 mmol) SiCl_4 in 200 mL trockenem THF gelöst. Anschließend wird die Lithiumnaphthalenid-Lösung innerhalb von 3 min hinzugefügt, wodurch eine dunkelbraune Lösung entsteht. Die Reaktionslösung rührt über Nacht.

Herstellung des Phenyllithiums:

Ein 250 mL 3-Hals-Kolben wird mit einem Rückflusskühler und einem 150 mL Tropftrichter versehen und die Apparatur 3 x ausgeheizt. In den 3-Hals-Kolben werden 0,54 g (77,8 mmol) feingeschnittenes Lithium über einen Glastrichter eingebracht und anschließend mit Hilfe einer Spritze 40 mL trockenes THF hinzugefügt. Desweiteren werden im Tropftrichter 80 mL trockenes THF vorgelegt und darin 5,38 g (34,3 mmol) Brombenzol gelöst. Es werden nun ca. 5 mL der Brombenzol-Lösung zugetropft und die Reaktionslösung mit einer Heatgun kurzfristig auf Rückfluss erhitzt. Anschließend werden erneut ca. 2-3 mL hinzugefügt und nochmals mit der Heatgun erhitzt. Es ist eine rotbraune Verfärbung beobachtbar. Es wird nun die restliche Brombenzol-Lösung so zugetropft, dass die Reaktionslösung auf leichtem Rückfluss bleibt. Nach vollständiger Zugabe wird die Reaktionslösung

(ist nun bläulich bis schwarz) mit einem Heizpilz für 1 Stunde auf Rückfluss gehalten und anschließend wird für 2 weitere Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Funktionalisierung und Aufarbeitung der Partikel:

Die Phenyllithium-Lösung wird mit einer Filterkanüle zur am Tag zuvor hergestellten Nanopartikel-Lösung hinzugefügt. Der Reaktionsansatz wird für einen Tag bei Raumtemperatur gerührt, danach werden 2,5 mL (42,9 mmol) Ethanol (absolut) und 4 Stunden gerührt. Der Reaktionsansatz färbt sich dadurch hellbraun. Anschließend wird die Reaktionslösung in einen 500 mL 2-Hals-Kolben überführt und das Lösungsmittel abkondensiert. In weiterer Folge wird nun das Naphthalin bei 130 °C und ca. 0,1 mbar abkondensiert. Der orangebraune Rückstand wird in 100 mL trockenem Toluol aufgenommen und über Nacht gerührt. Man erhält eine orange Suspension. Diese wird nun für ca. 3-4 Stunden in ein Ultraschallbad gegeben. Danach wird die über dem orangen Rückstand stehende gelb-orange Lösung mit einer Filterkanüle in einen 250 mL 2-Halskolben überführt und das Lösungsmittel abkondensiert. Man erhält einen orangen wachsartigen Rückstand (0,25 g bei Ansatz Nr. 23 und 0,38 g bei Nr. 25).

4.1.2 Funktionalisierung kommerziell erhältlicher SiNP (30-50 nm)

An der Luft gelagerte SiNP bilden eine 1-2 nm dicke Oxidschicht aus und besitzen an der Oberfläche Silanol-Funktionalitäten. Diese erlauben eine Funktionalisierung der Nanopartikel durch Umsetzung mit Triorganochlorsilanen oder Organotrialkoxysilanen.

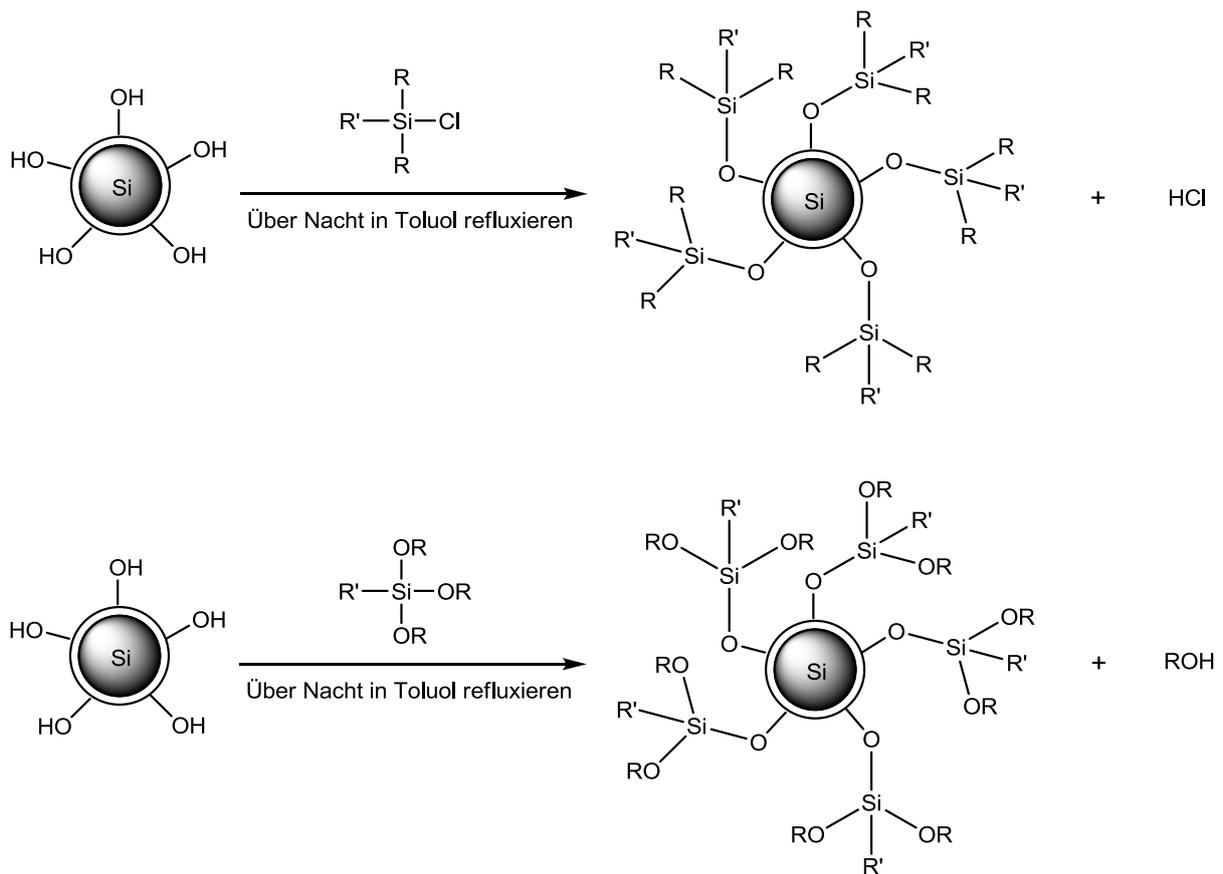
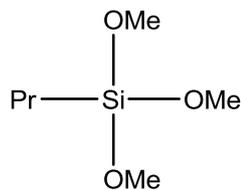


Abb. 4.5: Syntheschema der Funktionalisierung kommerzieller SiNP

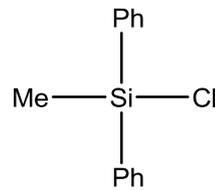
Da die Funktionalisierungen immer auf dieselbe Art und Weise durchgeführt werden wird in weiterer Folge eine allgemeine Arbeitsvorschrift angeben, wobei die Ansatzmengen der jeweiligen Funktionalisierungsversuche anschließend in Form einer Tabelle dargestellt werden.

Arbeitsvorschrift:

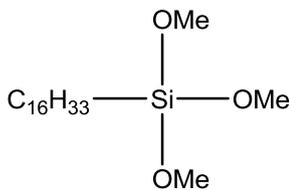
Die Synthese wird unter N₂-Atmosphäre durchgeführt. Ein 250 mL 2-Hals-Kolben wird mit einem Rückflusskühler versetzt und 3x ausgeheizt. Das braune Silicium-Nanopulver wird mittels Glastrichter in den Kolben überführt und trockenes Toluol hinzugefügt. Anschließend werden ca. 5-7 mol% (bezogen auf Si-Atome) des jeweiligen Silans hinzugefügt und die braune Dispersion über Nacht auf Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und der braune pulverförmige Rückstand mit einer Ölpumpe (ca. 0,1 mbar) über mehrere Stunden trocken gesaugt. Das Evakuieren muss hierbei sehr vorsichtig erfolgen um kein Pulver in den Rechen, die Kühlfallen oder gar in die Pumpe zu saugen.



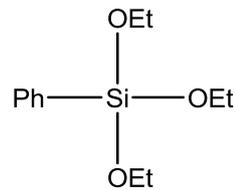
Trimethoxy(propyl)silan **(9)**



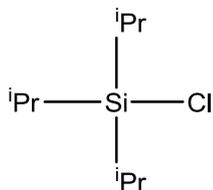
Chlor(methyl)diphenylsilan **(12)**



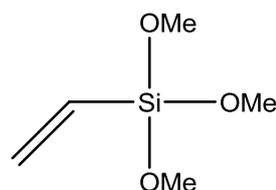
Hexadecyltrimethoxysilan **(10)**



Triethoxy(phenyl)silan **(13)**



Chlortriisopropylsilan **(11)**



Trimethoxy(vinyl)silan **(14)**

Abb. 4.6: Liste der zur Funktionalisierung verwendeten Silane

Tab. 4.2: Ansatzmengen der jeweiligen Funktionalisierungsansätze

Ansatz Nr.	SiNP (30-50 nm)	Toluol	Silan	Ausbeute
20	1,50 g („53,4 mmol“)	125 mL	0,7 mL (3,97 mmol) (9)	1,32 g
21	1,66 g („59,1 mmol“)	125 mL	1,2 mL (3,08mmol) (10)	1,43 g
22	1,60 g („57,0 mmol“)	125 mL	0,7 mL (3,27 mmol) (11)	1,57 g
24	1,76 g („62,7 mmol“)	125 mL	0,8 mL (3,72 mmol) (12)	1,60 g
27	1,50 g („53,4 mmol“)	125 mL	0,7 mL (3,97 mmol) (9)	1,25 g
28	1,88 g („66,9 mmol“)	75 mL	0,5 mL (2,07 mmol) (13)	1,61 g
29	1,98 g („70,5 mmol“)	75 mL	0,3 mL (1,96 mmol) (14)	1,70 g

Anmerkungen

- Bei Ansatz Nr. 20 wurde nach 12 Stunden 1 Tropfen destilliertes Wasser hinzugefügt und für einen weiteren Tag auf Rückfluss gekocht.
- Die Ansätze Nr. 24, 28 und 29 werden beim Evakuieren mit einem Heizpilz (Stufe 1) erhitzt um allenfalls vorhandenes überschüssiges Silan zu entfernen.
- Bei den Ansätzen Nr. 28 und 29 werden statt 250 mL 2-Hals-Kolben, 100 mL PFA-Rundkolben verwendet und das Silicium-Nanopulver vorgetrocknet.

4.1.3 Synthese mittels Reduktion von SiCl₄ mit Lithium

Diese Synthese stellt eine modifizierte Variante zur Synthese von Tetrakis(trimethylsilyl)silan dar.

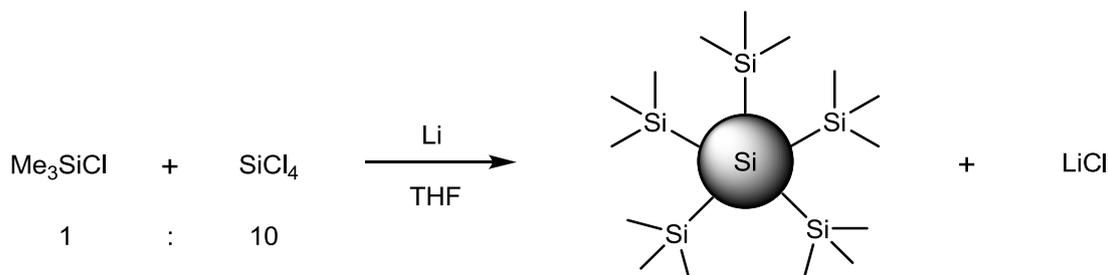


Abb. 4.7: Syntheschema zur Reduktion von SiCl₄ mit Li

Arbeitsvorschrift:

Die Synthese wird unter N₂-Atmosphäre durchgeführt. Ein 500 mL 3-Halskolben wird mit einem 100 mL Tropftrichter versehen und 3x ausgeheizt. Danach werden 3,14 g (452 mmol) feingeschnittenes Li im Kolben vorgelegt und mit 100 mL trockenem THF versetzt. In weiterer Folge werden 1,07 g (9,85 mmol) Me₃SiCl hinzugefügt und für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Es bildet sich dabei eine Trübung aus. Anschließend werden 16,30 g (95,9 mmol) SiCl₄ im Tropftrichter mit 100 mL trockenem THF versetzt und die Lösung über 30 min zum Reaktionsansatz unter Eiskühlung zugetropft. Der Ansatz färbt sich zunächst orange und wird mit der Zeit zunehmend brauner. Der Ansatz wird anschließend für einen Tag bei Raumtemperatur gerührt.

Die Reaktionslösung wird auf 200 mL einer eisgekühlten 3% H₂SO₄ kanüliert. Dabei fällt ein flockiger oranger Rückstand aus (Teil A). Im Kolben verbleibt ein brauner Rückstand (Teil B), welcher mit ca. 200 mL trockenem Toluol versetzt wird. Anschließend werden 10 mL H₂O (destilliert) hinzugefügt, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten ist. Nach 30 min werden 100 mL H₂O (destilliert) sowie einige mL HCl (conc.) hinzugefügt und für ca. 1 Stunde gerührt. Die Rückstände aus beiden Kolben werden separat abfiltriert und je 3x mit H₂O (destilliert), sowie 1x mit Aceton nachgewaschen und an der Ölpumpe (ca. 0,1 mbar) trocken gesaugt. Man erhält 0,81 g (Teil A) und 2,88 g (Teil B) eines orangen Pulvers.

4.2 Analytische Charakterisierung der Silicium-Nanopartikel

4.2.1 Analytische Charakterisierung der in 4.1.1 beschriebenen SiNP

Es handelt sich hierbei um die analytische Charakterisierung der selbstsynthetisierten SiNP.

NMR-Spektroskopie

Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie soll abgeklärt werden ob eine Funktionalisierung der Silicium-Nanopartikel stattgefunden hat. Dies beruht einerseits auf dem Verschwinden des Signals des aciden Protons im $^1\text{H-NMR}$, andererseits auf einer größeren Verschiebungsänderung des C-1 des jeweiligen Alkohols bzw. Glykols im Vergleich zu den anderen C-Atomen im $^{13}\text{C-NMR}$. Dies wird nun in weiterer Folge anhand von mit 1-Octanol funktionalisierten Silicium-Nanopartikeln dargestellt.

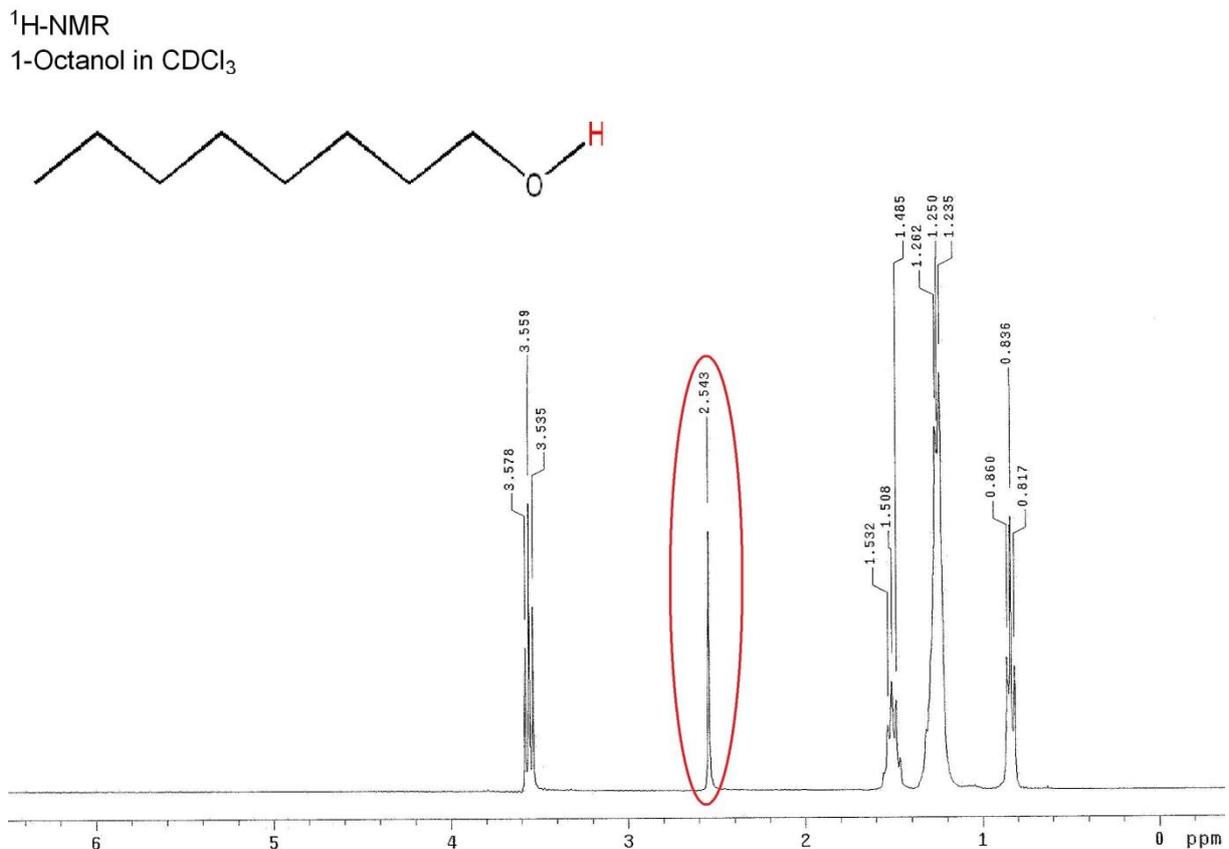


Abb. 4.8: $^1\text{H-NMR}$ von 1-Octanol

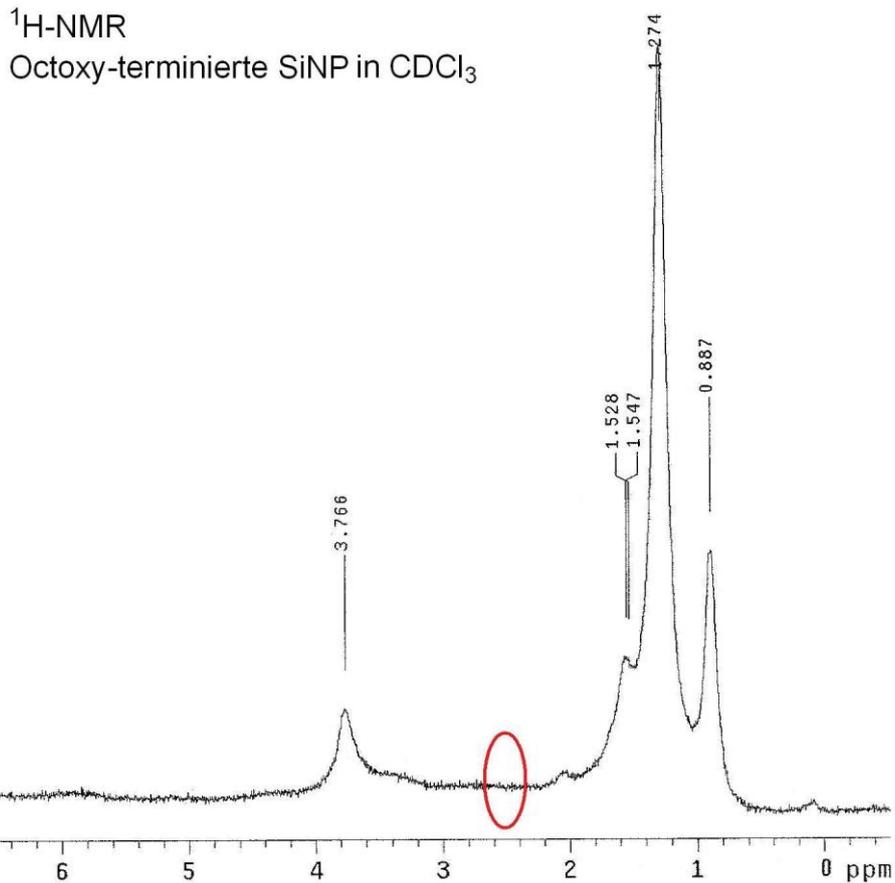


Abb. 4.9: $^1\text{H-NMR}$ von Octoxy-terminierten SiNP

Vergleicht man die beiden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren fällt auf, dass das Signal des aciden Protons (rot eingezeichnet) bei 2.534 ppm bei den funktionalisierten Partikeln fehlt. Die breiten Signale indizieren das Vorhandensein von Partikeln in der Lösung. Dies ist faszinierend, da es sehr ungewöhnlich ist, dass ein NMR-Spektrum von Partikeln in flüssiger Phase aufgenommen werden kann, da hierfür üblicherweise Festkörper-NMR-Spektren aufgenommen werden müssen. Neben ^1H -Spektren können auch ^{13}C -Spektren aufgenommen werden, jedoch ist hier im Vergleich zum $^1\text{H-NMR}$ nur ein marginaler Unterschied feststellbar, wie in den nachfolgenden Abbildungen ersichtlich ist. Um den Vergleich der ^{13}C -Spektren zu erleichtern, wird in weiterer Folge auch eine Tabelle der jeweiligen chemischen Verschiebungen sowie deren Differenz angegeben.

^{13}C -NMR
1-Octanol in CDCl_3

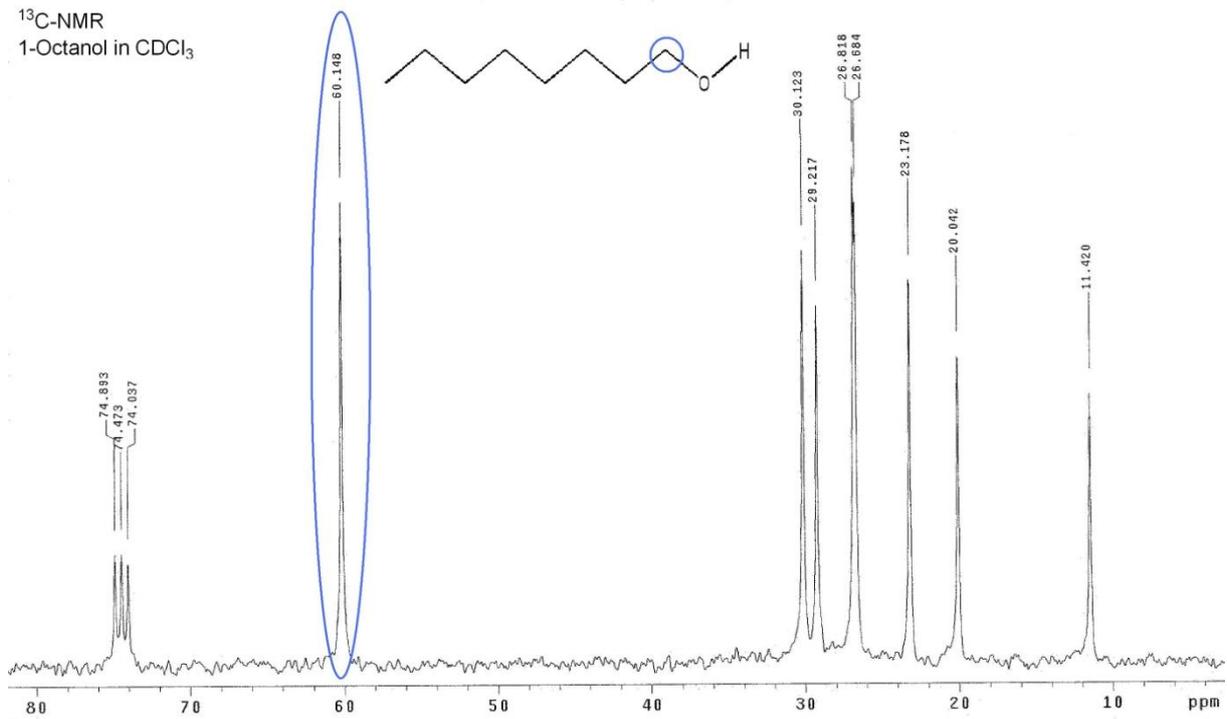


Abb. 4.10: ^{13}C -NMR von 1-Octanol

^{13}C -NMR
Octoxy-terminierte SiNP in CDCl_3

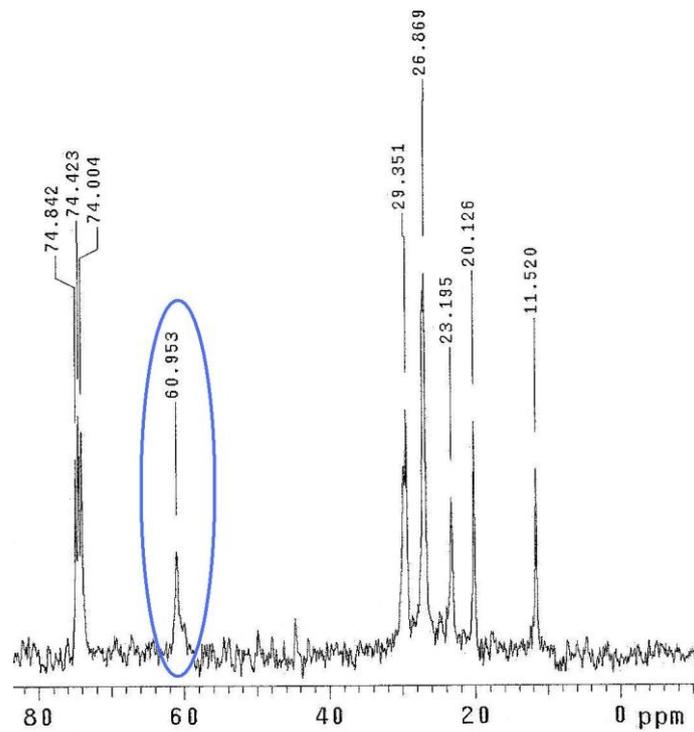


Abb. 4.11: ^{13}C -NMR von Octoxy-terminierten SiNP

Tab. 4.3: Vergleich der ^{13}C -NMR-Verschiebungen

Verschiebungen von 1-Octanol in ppm	Verschiebungen von Octoxy-terminierten SiNP in ppm	Δ in ppm
11.42	11.52	0.10
20.04	20.13	0.09
23.18	23.20	0.02
26.68	26.87	0.19
26.82	*	*
29.22	29.35	0.13
30.12	*	*
60.15	60.95	0.80

Für mit * gekennzeichnete Felder konnte keine Verschiebung angegeben werden, da sich diese nicht stark genug vom Nachbarsignal abheben.

Wie aus der Tabelle und den Spektren ersichtlich ist, hat das ^{13}C -NMR, im Vergleich zum ^1H -NMR, geringere Aussagekraft, da kein Signal verschwindet und lediglich das Signal des C-1 (blau gekennzeichnet) eine etwas stärkere Veränderung der chemischen Verschiebung aufweist.

ATR-IR-Spektroskopie

Die ATR-IR-Spektroskopie stellt eine sehr wichtige Methode zur Charakterisierung von SiNP dar, da die Probe ohne Probenvorbereitung zerstörungsfrei binnen weniger Sekunden vermessen werden kann. Es müssen auch, wie bei der üblichen auf Transmission basierenden IR-Spektroskopie, keine KBr-Presslinge hergestellt werden. Desweiteres können mit einer Messung simultan eine Vielzahl von funktionellen Gruppen durch ihre charakteristischen Schwingungen erfasst werden. Dies ermöglicht auf der einen Seite die Absicherung, dass tatsächlich funktionalisierte Partikel vorliegen, auf der anderen Seite kann durch Messungen in verschiedenen Zeitabständen abgeklärt werden, welche Veränderungen bei der Lagerung der Partikel an der Luft eintreten. Die Zuordnung der Banden erfolgt durch Spektrenvergleich, den Büchern *Schwingungsspektroskopie*^[106] und

Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie,^[107] sowie, falls vorhanden, mit wissenschaftlichen Publikationen.

Zunächst wird überprüft ob tatsächlich funktionalisierte Partikel vorliegen, dazu werden die IR-Spektren von 1-Octanol und mit 1-Octanol funktionalisierten SiNP verglichen.

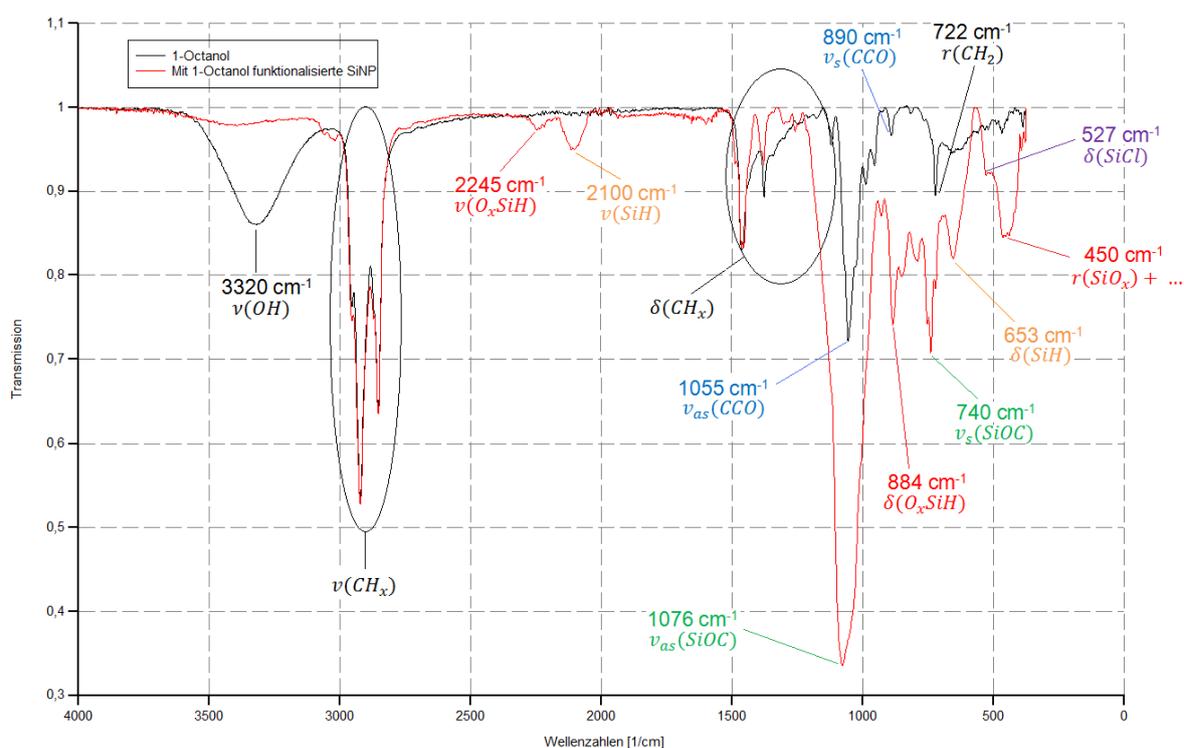


Abb. 4.12: Vergleich 1-Octanol und damit funktionalisierten SiNP

Auf den ersten Blick fällt sofort auf, dass bei den funktionalisierten SiNP (rot) die Valenzschwingung der OH-Gruppe fehlt und der Peak bei 1055 cm^{-1} deutlich stärker und breiter geworden ist und sein Maximum nun bei einer höheren Wellenzahl (1076 cm^{-1}) liegt. Dieser Peak ist charakteristisch für mit Alkoholen funktionalisierte SiNP und wird in der Literatur als Si-O-C Valenzschwingung angegeben.^[50,52,108] Desweiteren wird in der Literatur auch der Peak bei 740 cm^{-1} als Si-O-C Valenzschwingung angegeben und durch quantenmechanische Berechnungen konnte auch bestimmt werden, dass es sich dabei um die symmetrische und bei jenem Peak bei 1076 cm^{-1} um die asymmetrische Valenzschwingung handelt.^[109] Es kann somit die aus den NMR-Spektren getroffene Annahme, dass die Partikel tatsächlich oberflächlich modifiziert sind, verifiziert werden.

Die Zuordnung der für 1-Octanol typischen Peaks erfolgt anhand des Papers „Dampfdruck- und Schwingungsverhalten der stellungsisomeren *n*-Octanole und hydroxydeutერიerten *n*-Octanole“^[110] und dient dazu, neu hinzugekommene Peaks zu identifizieren.

Tab. 4.4: Zuordnung der Peaks für 1-Octanol

$\tilde{\nu}$ in cm^{-1}	Zuordnung	$\tilde{\nu}$ in cm^{-1}	Zuordnung
3320 cm^{-1} (breit)	$\nu(\text{OH})$	1231 cm^{-1}	$\tau(\text{CH}_2)$
2954 cm^{-1}	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	1208 cm^{-1}	$\omega(\text{CH}_2)$
2922 cm^{-1}	$\nu_s(\text{CH}_2)$	1120 cm^{-1}	$r(\text{CH}_3)$ (<i>i.pl.</i>)
2870 cm^{-1}	$\nu_s(\text{CH}_3)$	1072 cm^{-1}	$r(\text{CH}_3)$ (<i>o.pl.</i>)
2852 cm^{-1}	$\nu_s(\text{CH}_2)$	1055 cm^{-1}	$\nu_{as}(\text{CCO})$
1464 cm^{-1}	$\delta(\text{CH}_2)$	1026 cm^{-1}	$\nu(\text{CC})$
1456 cm^{-1}	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	987 cm^{-1}	$r(\text{CH}_2)$
1431 cm^{-1}	$\delta(\text{OH})$ (<i>i.pl.</i>)	955 cm^{-1}	$r(\text{CH}_2)$
1377 cm^{-1}	$\delta_s(\text{CH}_3)$	890 cm^{-1}	$\nu_s(\text{CCO})$
1340 cm^{-1}	$\delta(\text{OH})$ (<i>i.pl.</i>)	817 cm^{-1}	Gerüstschwingung
1300 cm^{-1}	$\omega(\text{CH}_2)$	765 cm^{-1}	Gerüstschwingung
1273 cm^{-1}	$\delta(\text{CH}_2)$	722 cm^{-1}	$r(\text{CH}_2)$
1249 cm^{-1}	$\tau(\text{CH}_2)$	650 cm^{-1} (breit)	$\delta(\text{OH})$ (<i>o.pl.</i>)

Die Zuordnung der in Abb. 4.12 bereits eingezeichneten Banden erfolgt durch weitere Spektrenvergleiche (gealterte Proben), sowie einschlägiger Literatur und wird nun in weiterer Folge behandelt.

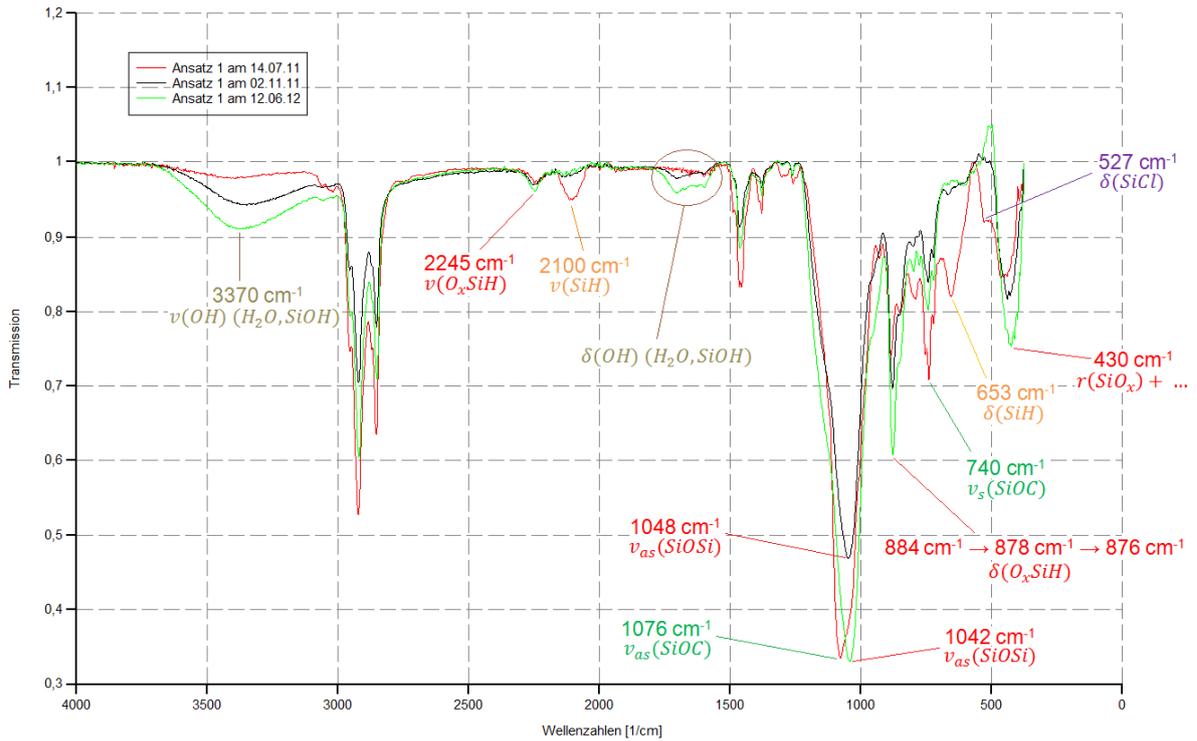


Abb. 4.13: Alterung der mit 1-Octanol funktionalisierten SiNP

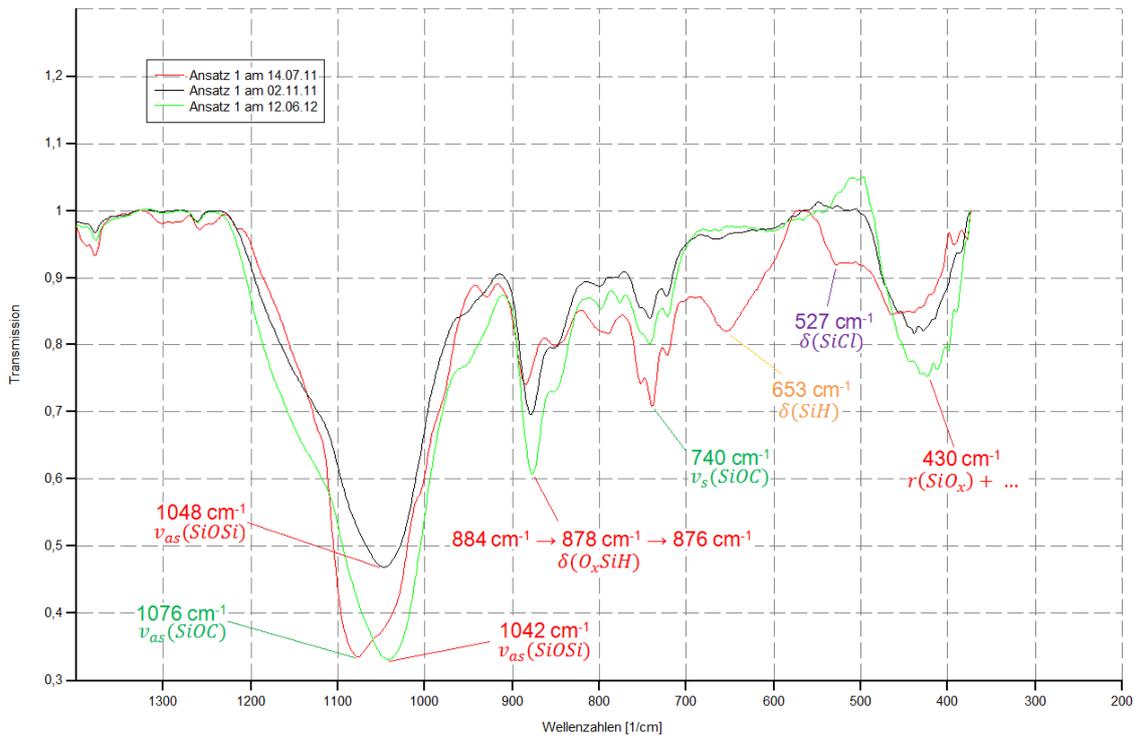


Abb. 4.14: Alterung der mit 1-Octanol funktionalisierten SiNP (Fingerprint-Bereich)

Betrachtet man nochmals Abb. 4.12 sieht man, dass durch die Funktionalisierung noch eine Reihe weiterer Peaks auftritt, welche im Spektrum von 1-Octanol nicht vorhanden sind. Auffällig hierbei sind die beiden Peaks bei 2100 cm^{-1} und 653 cm^{-1} , welche in der Literatur als Si-H Valenz- und Deformationsschwingungen deklariert werden.^[111,112] Mit der Zeit verschwinden diese Peaks jedoch, wobei es gleichzeitig zu einer Zunahme der Peaks bei 2245 cm^{-1} und 884 cm^{-1} kommt. Es handelt sich hierbei um die Si-H Valenz- und Deformationsschwingungen, bei welchen das Si-Atom nicht mehr ausschließlich zu weiteren Si-Atomen, sondern zum Teil oder vollständig zu O-Atomen Bindungen eingeht.^[28,113,114] Dass diese Peaks bereits bei der ersten Messung vorhanden sind, ist nicht weiter wunderlich, da dieser Ansatz an der Luft aufgearbeitet wurde und daher bereits über mehrere Tage Kontakt mit Sauerstoff hatte. Weiters wird in manchen Publikationen auch erwähnt, dass es sich bei der $\text{O}_x\text{-Si-H}$ Valenzschwingung nur um einen sehr schwachen Peak handelt und dessen Intensität auch nur geringfügig zunimmt, je länger die Partikel der Luft ausgesetzt sind.^[115,116]

Desweiteren verschiebt sich die Lage des Peaks bei 1076 cm^{-1} im Laufe der Alterung hin zu niedrigeren Wellenzahlen. Dies lässt sich darauf zurückzuführen, dass anfänglich noch die asymmetrische Si-O-C Valenzschwingung überwiegt, jedoch die asymmetrische Si-O-Si Valenzschwingung durch oberflächliche Oxidation zunehmend ausschlaggebender wird.^[117,118] Ein weiteres Zeichen für die zunehmende Oxidation ist die Zunahme und Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen des breiten Peaks bei ca. 430 cm^{-1} , da in diesem Bereich unter anderem die Rocking-Schwingungen von SiO_2 und SiO_x liegen.^[119,120] Die Oxidation der Partikel lässt sich auch optisch verfolgen durch eine merkliche Farbveränderung von orange bzw. gelb hin zu ocker bis braun mit der Zeit.



Abb. 4.15: Zunehmende Oxidation von mit 2-Methoxyethanol funktionalisierten SiNP

Eine weitere Auffälligkeit ist die Zunahme der breiten Peaks bei 3370 cm^{-1} und im Bereich von $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$. Es handelt sich hierbei um die O-H Valenzschwingungen von oberflächlichem Wasser und Silanol-Gruppen (sind mit dem Wasser durch H-Brücken verknüpft). Diese stehen in Verbindung mit einer Abnahme des Peaks bei 527 cm^{-1} , welcher in der Literatur als Si-Cl Deformationsschwingung beschrieben wird.^[121,122] Die Lage der Si-Cl Valenzschwingung kann leider nicht bestimmt werden, da diese für vollständig chlorierte Oberflächen gewöhnlich bei 586 cm^{-1} liegt. Jedoch verändert sich die Lage dieses Peaks stark wenn noch andere Funktionalitäten, wie z.B. Si-H, vorliegen (Deformationsschwingung bleibt unverändert).^[111] Auch die symmetrische Si-O-C Valenzschwingung bei 740 cm^{-1} wird mit der Zeit schwächer, worauf man auf eine eventuelle Hydrolyse der Alkoxy-Funktionalität schließen könnte. Die Veränderung fällt jedoch im Vergleich zu den anderen Veränderungen relativ gering aus, daher müsste noch eine Gasraumanalyse durchgeführt werden, um eine Hydrolyse der Funktionalität mit der Zeit bestätigen zu können.

Da die Partikel mit der Zeit oxidieren werden in weiterer Folge unter N_2 -Atmosphäre aufgearbeitete SiNP behandelt, um vor allem die Veränderungen während der Alterung noch zu verdeutlichen.

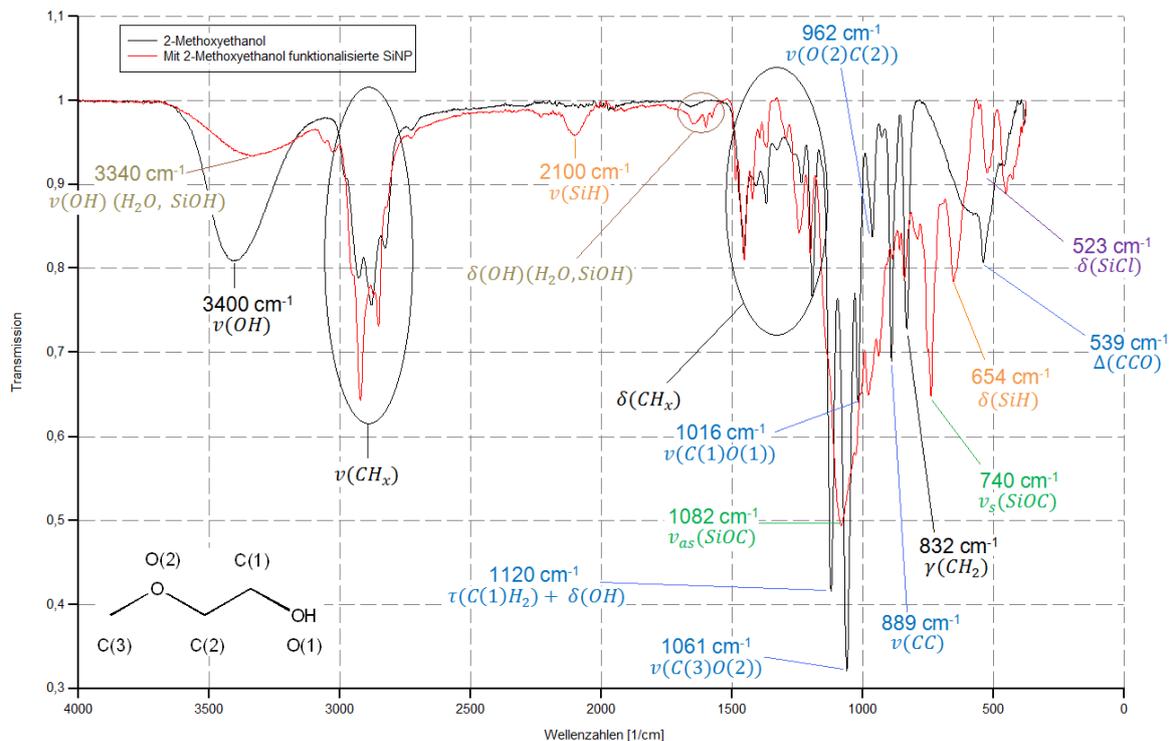


Abb. 4.16: Vergleich 2-Methoxyethanol und damit funktionalisierten SiNP

Auffällig bei mit 2-Methoxyethanol funktionalisierten SiNP (Abb. 4.16) ist, dass bereits zu Beginn Valenz- und Deformationsschwingungen von Wasser und Silanol-Gruppen vorhanden sind. Dies lässt sich auf darauf zurückführen, dass das zur Funktionalisierung eingesetzte 2-Methoxyethanol einen geringen Anteil Wasser enthält. Weitere charakteristische Merkmale sind hierbei das Fehlen der $O_x\text{-Si-H}$ Valenzschwingung bei ca. 2250 cm^{-1} sowie der Deformationsschwingung bei ca. 875 cm^{-1} . Das Fehlen dieser beiden Banden, lässt sich dadurch begründen, dass die Aufarbeitung unter Schutzgasatmosphäre erfolgte und somit noch keine Oxidation der Partikel erfolgte. Die Zuordnung des IR-Spektrums von 2-Methoxyethanol erfolgt anhand der Paper „*Molecular aggregation in neat 2-methoxyethanol and in 2-methoxyethanol/acrylamide solutions—A study by Raman spectroscopy and ab initio calculations*“^[123] und „*Structures and Vibrational Spectra of $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$: The Hydrogen-bonded Conformers*“^[124].

Tab. 4.5: Zuordnung der Peaks für 2-Methoxyethanol

$\tilde{\nu}$ in cm^{-1}	Zuordnung	$\tilde{\nu}$ in cm^{-1}	Zuordnung
3400 (breit)	$\nu(\text{OH})$	1271	$\omega(\text{CH}_2)$
2980	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	1233	$\omega(\text{CH}_2)$
2927	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	1195	$\tau(\text{CH}_2)$
2890 (Schulter)	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	1120	$\tau(\text{CH}_2) + \delta(\text{OH})$
2878	$\nu_s(\text{CH}_2)$	1061	$\nu(\text{C}(3)\text{O}(2))$
2828	$\nu_s(\text{CH}_3)$	1016	$\nu(\text{C}(1)\text{O}(1))$
1471	$\delta_{sci}(\text{CH}_2)$	962	$\nu(\text{O}(2)\text{C}(2))$
1454	$\delta(\text{CH}_2)$	889	$\nu(\text{CC})$
1410	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	832	$\gamma(\text{CH}_2)$
1368	$\delta_s(\text{CH}_3)$	539	$\Delta(\text{CCO})$
1330	$\omega(\text{CH}_2)$	461	$\gamma(\text{OH})$

In weiterer Folge wird die Alterung der mit 2-Methoxyethanol funktionalisierten und unter Schutzgasatmosphäre aufgearbeiteten SiNP betrachtet um die Vorgänge während der Oxidation zu verdeutlichen.

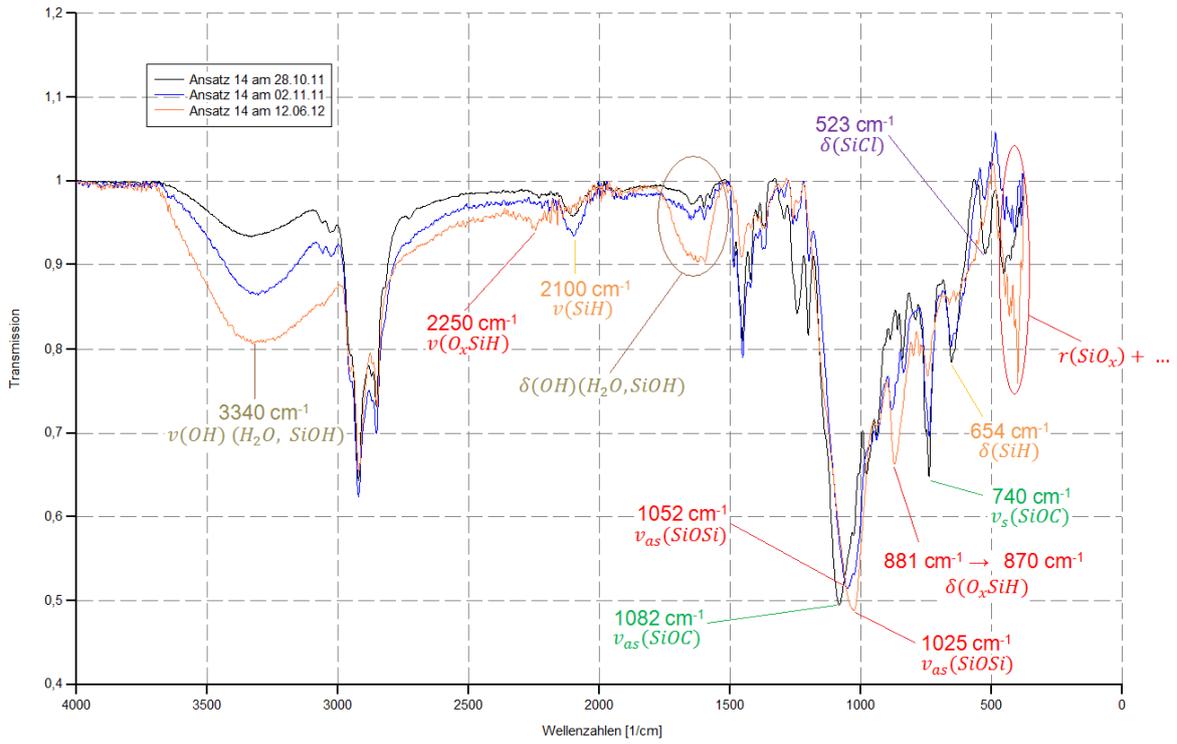


Abb. 4.17: Alterung der mit 2-Methoxyethanol funktionalisierten SiNP

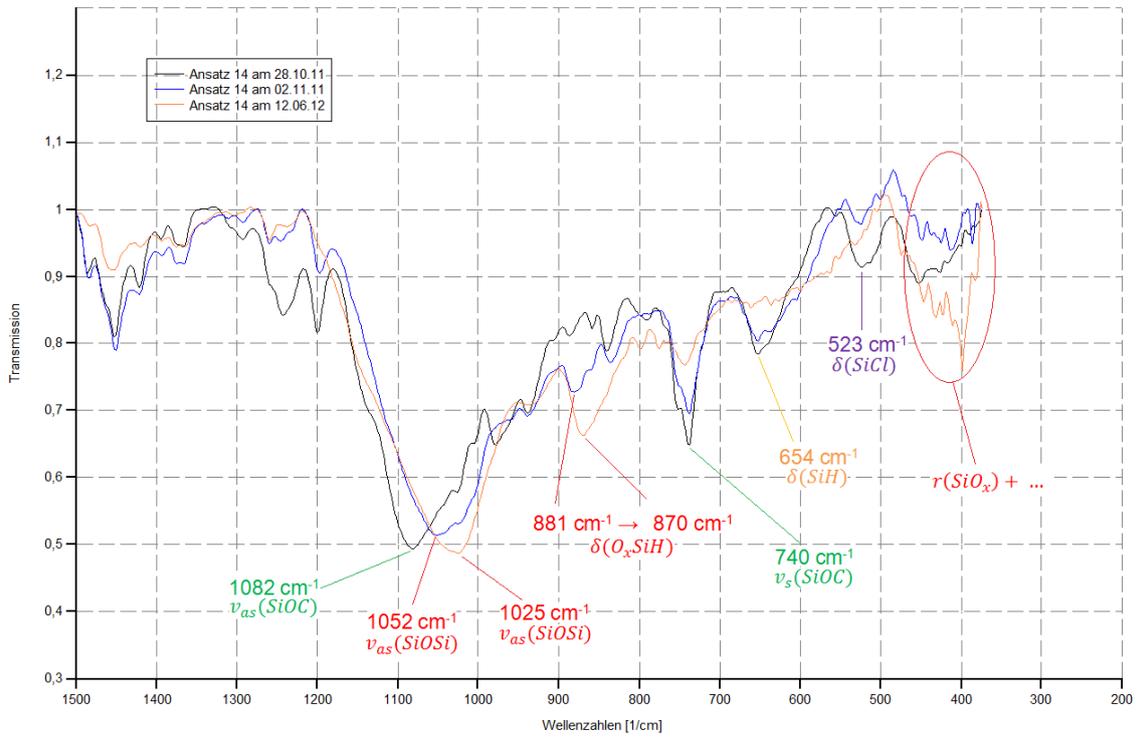


Abb. 4.18: Alterung der mit 2-Methoxyethanol funktionalisierten SiNP (Fingerprintbereich)

Wie bereits bei den mit 1-Octanol funktionalisierten SiNP, kommt es auch hier während der Alterung zu einer Zunahme der Valenz- und Deformationsschwingungen von Wasser und Silanol-Gruppen. Die Veränderung fällt jedoch stärker aus und ist wahrscheinlich auf der deutlich größeren Hydrophilie des Glykolrests, sowie auf die von Beginn an vorhandenen Silanol-Gruppen zurückzuführen. Weiters ist ebenfalls die Abnahme der Si-H Valenz-, sowie der Si-H und Si-Cl Deformationsschwingung zu beobachten.

Durch die Aufarbeitung unter N₂-Atmosphäre ist die Entstehung und Zunahme der O_x-Si-H Valenz- und Deformationsschwingung ebenfalls gut zu beobachten, sowie die Veränderung der asymmetrischen Si-O-C Valenzschwingung hin zur asymmetrischen Si-O-Si Valenzschwingung und deren Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen. Desweiteren ist auch eine Abnahme der symmetrischen Si-O-C Valenzschwingung bei 740 cm⁻¹ zu beobachten.

In weiterer Folge wird nun der Einfluss der Kettenlänge auf die Stabilität der SiNP diskutiert. Dies erfolgt durch Vergleich von an der Luft und unter N₂-Atmosphäre aufgearbeiteten Ansätzen mit unterschiedlich langer Funktionalisierung.

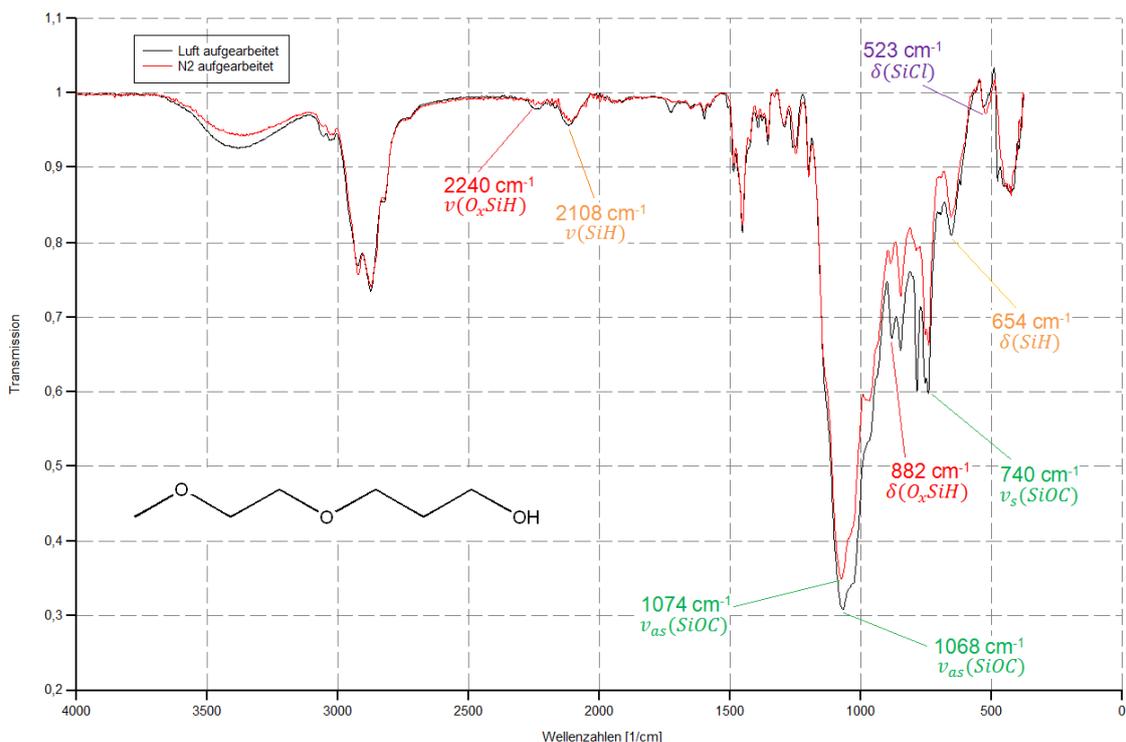


Abb. 4.19: Vergleich Aufarbeitung Luft/N₂ mit 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol funktionalisieren SiNP

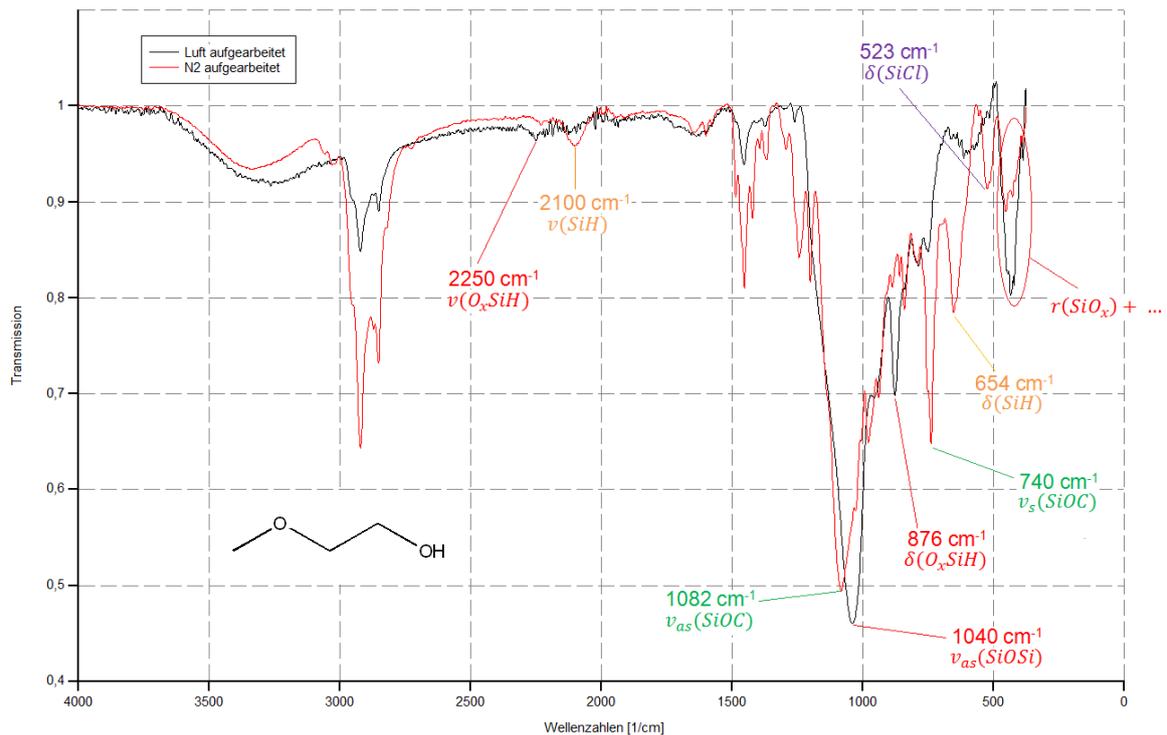


Abb. 4.20: Vergleich Aufarbeitung Luft/N₂ mit 2-Methoxyethanol funktionalisierten SiNP

Betrachtet man zunächst Abb. 4.19 sieht man, dass die mit 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol funktionalisierten SiNP nur geringfügige Anzeichen von Oxidation aufweisen.

Betrachtet man hingegen Abb. 4.20 sieht man, dass bei der kürzeren Kette sich die an der Luft aufgearbeiteten SiNP stark von jenen, die unter Schutzgasatmosphäre aufgearbeitet wurden unterscheiden. Bei den an der Luft aufgearbeiteten fehlen die Si-H Valenz- sowie die Si-Cl und Si-H Deformationsschwingungen komplett bzw. sind kaum ersichtlich. Auch die symmetrische Si-O-C Valenzschwingung ist deutlich schwächer beim an der Luft aufgearbeiteten Ansatz. Desweiteren ist die O_x-Si-H Deformationsschwingung gut zu erkennen und der Peak bei ca. 430 cm⁻¹ ist bei den an der Luft aufgearbeiteten SiNP deutlich stärker ausgeprägt, was auf einen hohen Anteil der SiO_x- Rockingschwingung zurückzuführen ist.

Die Stabilität der Partikel ist also stark von der Kettenlänge der Funktionalisierung abhängig. Dass sich die an der Luft aufgearbeiteten SiNP mit kurzer Kette so stark von jenen, welche unter Schutzgasatmosphäre aufgearbeitet wurden unterscheiden, lässt sich vermutlich auch darauf zurückführen, dass bei der Filtration über Celite

kein absolutes THF verwendet wurde und dass nach Entfernung des Naphthalins der noch heiße Kolben mit Luft geflutet wurde.

Zur Vervollständigung werden nun in weiterer Folge auch mit Lithiumorganylen funktionalisierte SiNP besprochen.

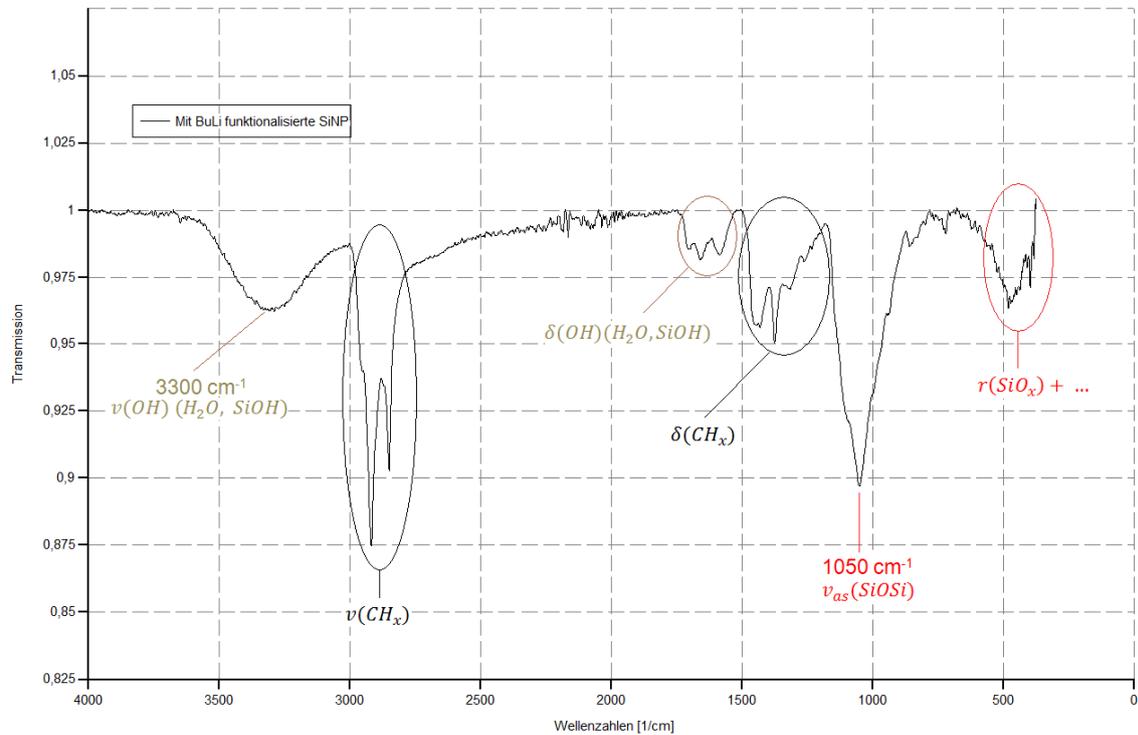


Abb. 4.21: Mit BuLi funktionalisierte SiNP

Charakteristisches Merkmal für mit Lithiumorganylen funktionalisierten SiNP ist, dass die Funktionalisierung unvollständiger erfolgt als mit diversen Alkoholen oder Glykolen. Bei diesem Ansatz wurde der Überschuss an BuLi mit H₂O gequench und man erhielt wasserlösliche SiNP. Dies ist auf die Reaktion der restlichen Si-Cl Gruppen mit H₂O unter der Bildung von Si-OH Gruppen zurückzuführen, wobei die Silanol-Gruppen für die Wasserlöslichkeit der SiNP verantwortlich sind. Desweiteren fällt auf, dass keine Si-H Valenz- und Deformationsschwingungen zu sehen sind. Da jedoch auch keine Schwingungen bei ca. 2245 cm⁻¹ und ca. 875 cm⁻¹ zu beobachten sind, wird durch das Spektrum verifiziert, dass es sich bei den anderen Spektren tatsächlich um die O_x-Si-H Valenz- und Deformationsschwingung handelt.

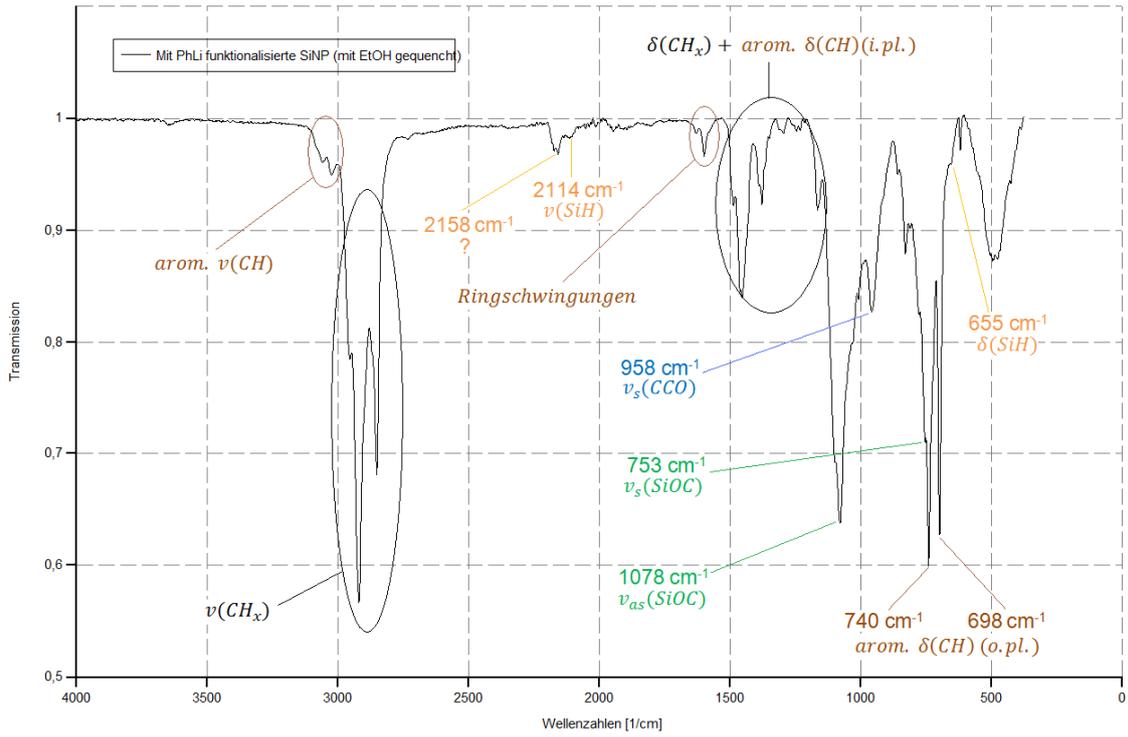


Abb. 4.22: Mit PhLi funktionalisierte SiNP

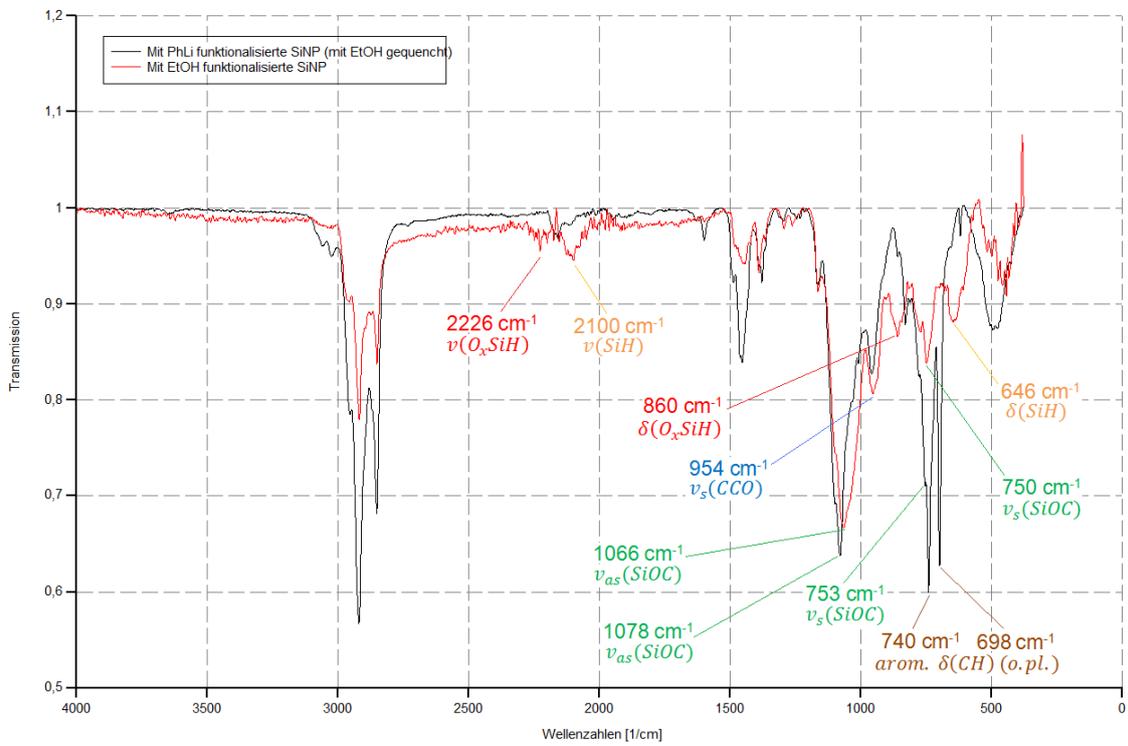


Abb. 4.23: Vergleich mit PhLi und EtOH funktionalisierte SiNP

Bei mit PhLi funktionalisierten wurde der Überschuss nicht mit Wasser sonder mit Ethanol gequencht. Auch hier ist wiederum ersichtlich, dass die Funktionalisierung mit Lithiumorganylen nicht vollständig erfolgt, da sich auf der Oberfläche der Partikel auch viele Ethoxygruppen befinden (siehe Abb. 4.23). Desweiteren weisen diese Partikel auch geringe Si-H Funktionalität auf der Oberfläche auf. Da bei mit Wasser gequenchten Ansatz diese fehlt, könnte es sein, dass für die Ausbildung der Si-H Funktionalität Alkohole nötig sind, da Wasser bzw. Hydroxid-Ionen vermutlich mit den Si-H Gruppen weiterreagieren und Alkohole bzw. Alkoxide dafür nicht reaktiv genug sind.

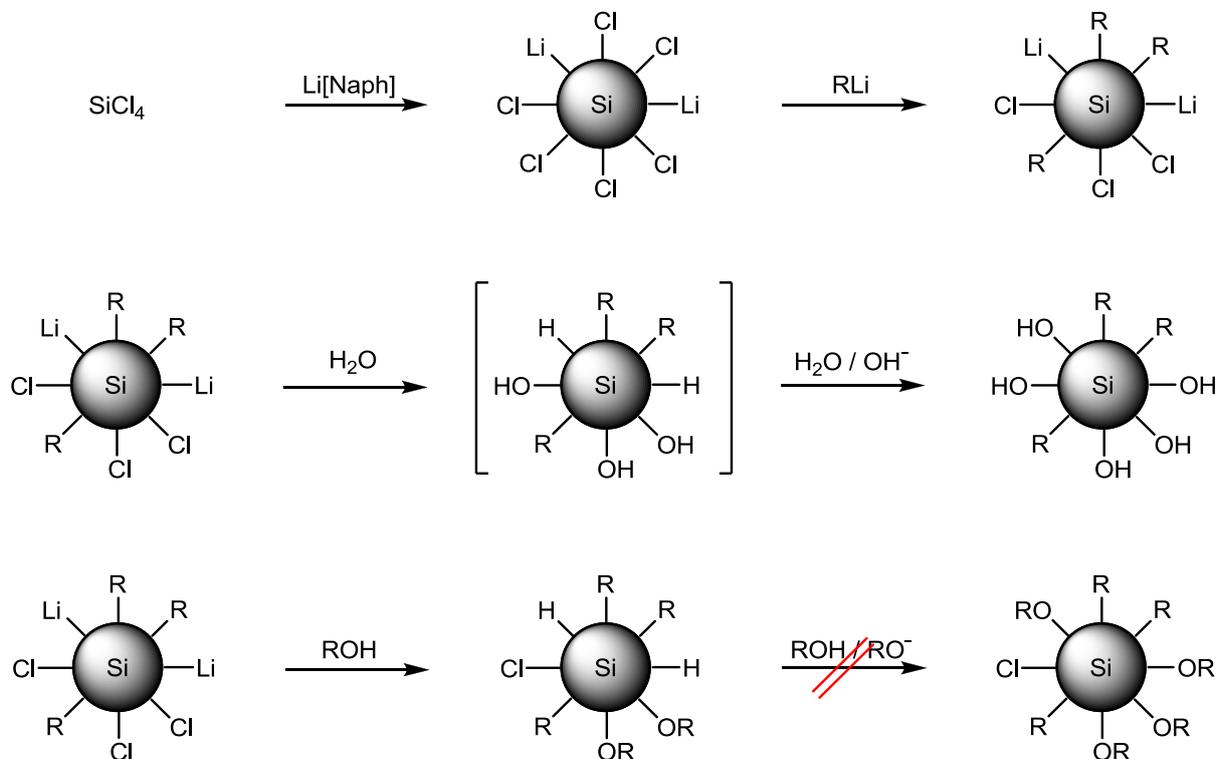


Abb. 4.24: Eventuelle Reaktion der Si-H Funktionalität

Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) soll die Beschaffenheit der SiNP auf mikroskopischer Ebene bestimmt werden. Hierzu muss das zu untersuchende Material, aufgrund der geringen Leitfähigkeit von Si, mittels Kathodenzerstäubung (*Sputtern*) oberflächlich mit Gold beschichtet werden, um eine ausreichende Auflösung gewährleisten zu können. Für die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) darf das Material hingegen nicht gesputtert werden, da hierbei die Elementzusammensetzung qualitativ bestimmt wird.

In weiterer Folge werden nun die REM sowie die EDX-Bilder von mit 2-Methoxyethanol funktionalisierten SiNP präsentiert.

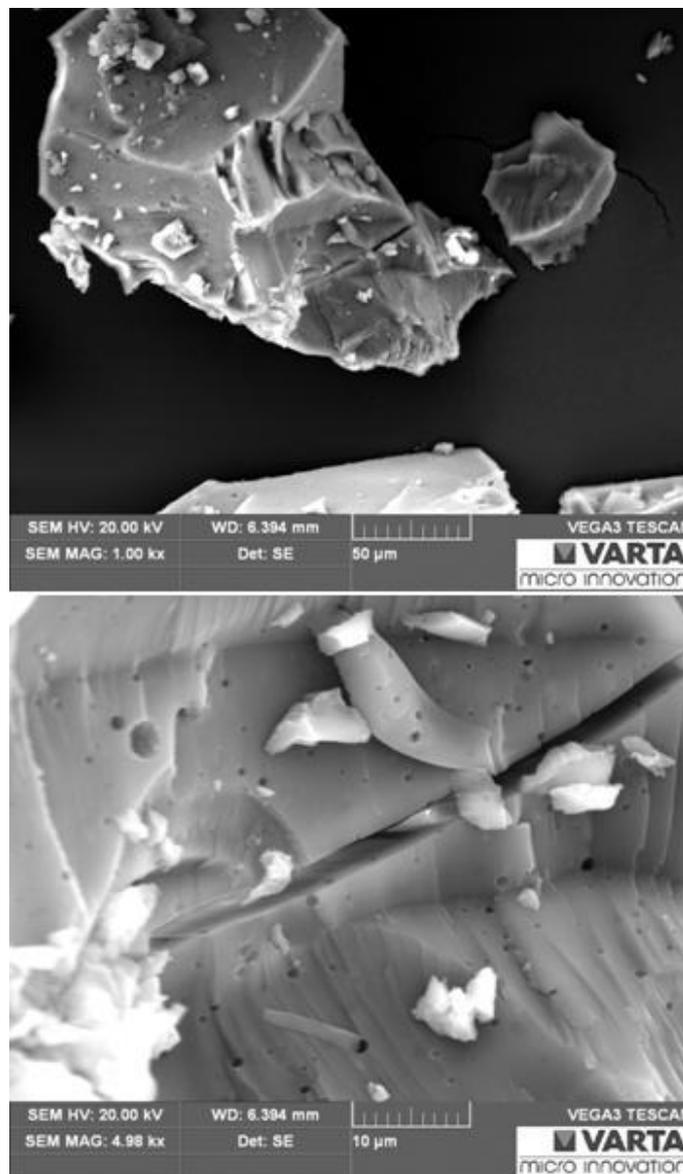


Abb. 4.25: REM-Aufnahmen von mit 2-Methoxyethanol funktionalisierten SiNP

Auf den REM-Aufnahmen ist zu sehen, dass der Brocken aus einer relativ kompakten Masse besteht. Dies spiegelt die wachsartige Konsistenz des erhaltenen Produkts wieder, welche auf die oberflächliche Funktionalisierung und die damit verbundene Wechselwirkung der oberflächlichen 2-Methoxyethoxy-Gruppen zwischen den Partikeln zustande kommt. Desweiteren sind auch keine einzelnen Partikel zu sehen, was darauf zurückzuführen ist, dass die Partikel sehr klein sind und diese nicht mehr mit dem Rasterelektronenmikroskop aufgelöst werden können.

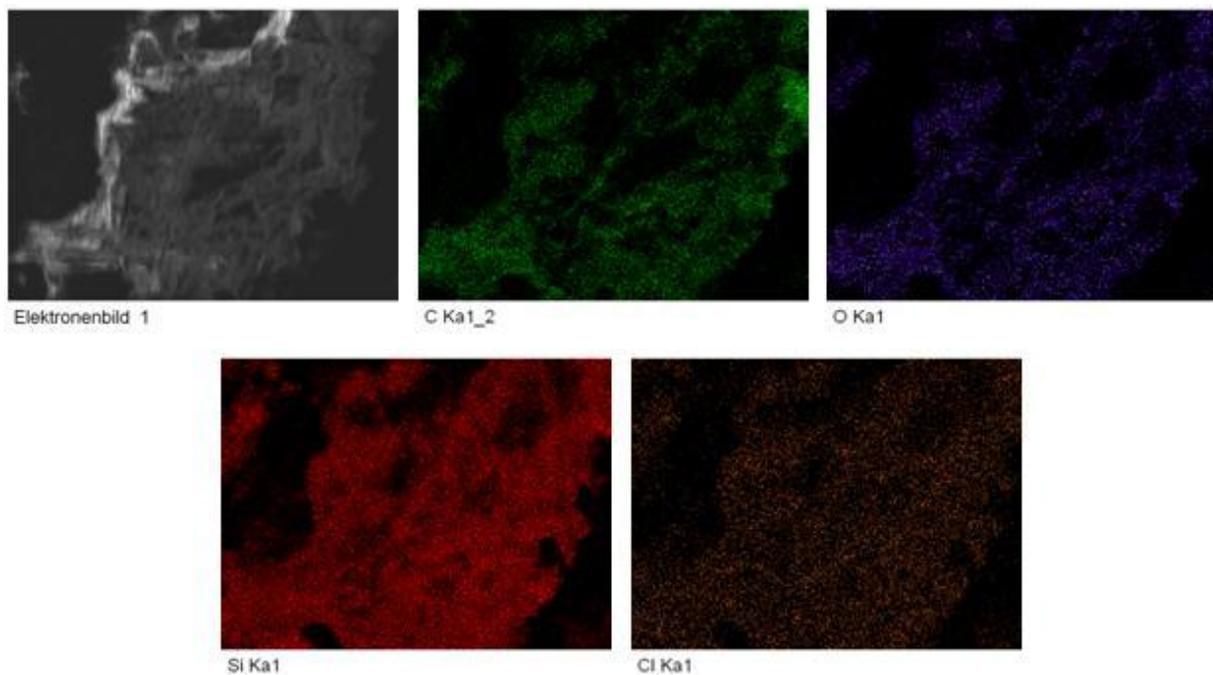


Abb. 4.26: EDX-Aufnahmen von mit 2-Methoxyethanol funktionalisierten SiNP

Aus den EDX-Aufnahmen ist ersichtlich, dass das untersuchte Objekt tatsächlich aus SiNP aufgebaut ist. Die Signale für Kohlenstoff und Sauerstoff lassen sich auf die oberflächliche Funktionalisierung zurückführen. Desweiteren ist zu sehen, dass die Probe auch Chlor enthält. Dies lässt sich auf die unvollständige Funktionalisierung der SiNP zurückführen, jedoch könnte ein Teil des Signals auch von eventuell unvollständig entfernten NaCl herrühren.

Dynamische Lichtstreuung

Mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung (DLS) lässt sich die Größe der Partikel in Lösung bestimmen. Die Messungen wurden vom Institut für Physikalische Chemie der Karl Franzens Universität in der Arbeitsgruppe von Prof. Otto Glatter durchgeführt und die Ergebnisse übermittelt. Die Proben wurden hierbei vor der Messung 30 min bei 12000 U/min zentrifugiert.

- Ansatz Nr. 2: 12,7 nm ± 9,2 nm
- Ansatz Nr. 13: 15,7 nm ± 8,6 nm
- Ansatz Nr. 14: 4,3 nm ± 3,0 nm
- Ansatz Nr. 17: 3,9 nm ± 2,9 nm

Betrachtet man nun die Größe und Größenverteilung der SiNP fallen zwei Dinge besonders auf. Einerseits erhält man ein sehr breite Größenverteilung, andererseits unterscheiden sich die Ansätze 2 und 13 deutlich von den Ansätzen 14 und 17. Dies lässt sich darauf zurückzuführen, dass bei 2 und 13 die Zugabegeschwindigkeit des Reduktionsmittels ca. 20 min und bei den beiden letzteren ca. 4 min betrug. Der Grund dafür liegt darin, dass bei langsamer Zugabe weniger Nukleationskeime gebildet werden und daher das zur Verfügung stehende SiCl_4 eher dem Wachstum als der Neubildung von weiteren Nukleationskeimen dient.

Röntgenbeugung

Anhand der Röntgenbeugung (XRD) kann bestimmt werden ob sich bei den synthetisierten Partikeln um amorphe oder kristalline SiNP handelt. Bei kristallinen Materialien kommt es aufgrund ihres Kristallgitters bei definierten Winkeln zu einer Beugung des Signals. Amorphe Partikel hingegen liefern nur sehr breite Signale.

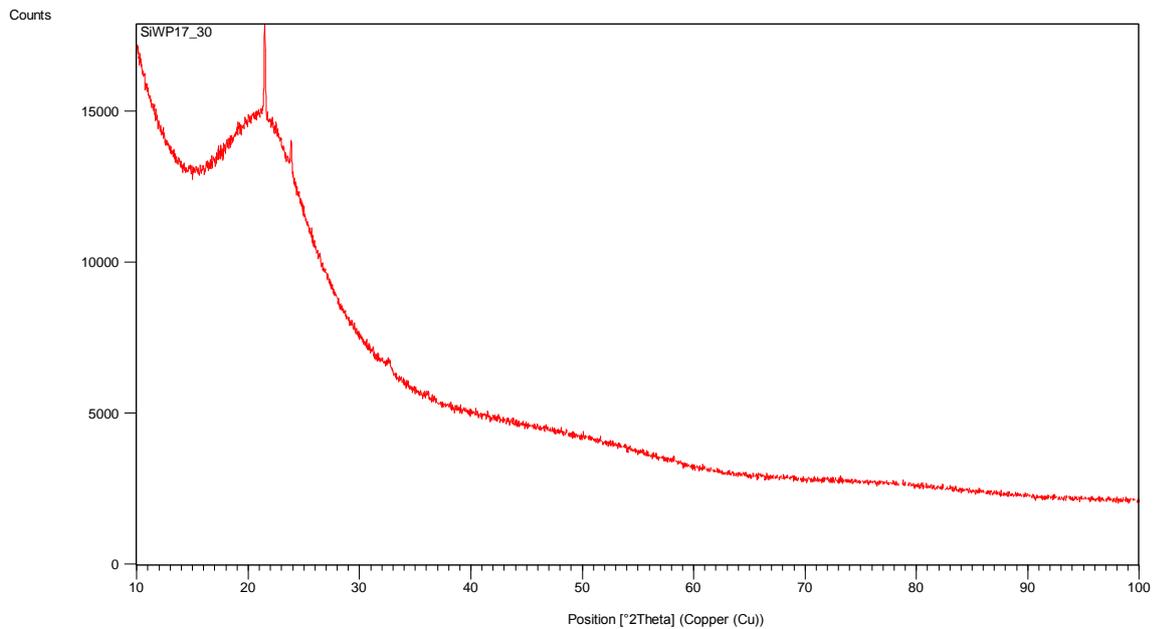


Abb. 4.27: XRD-Aufnahme Ansatz 17

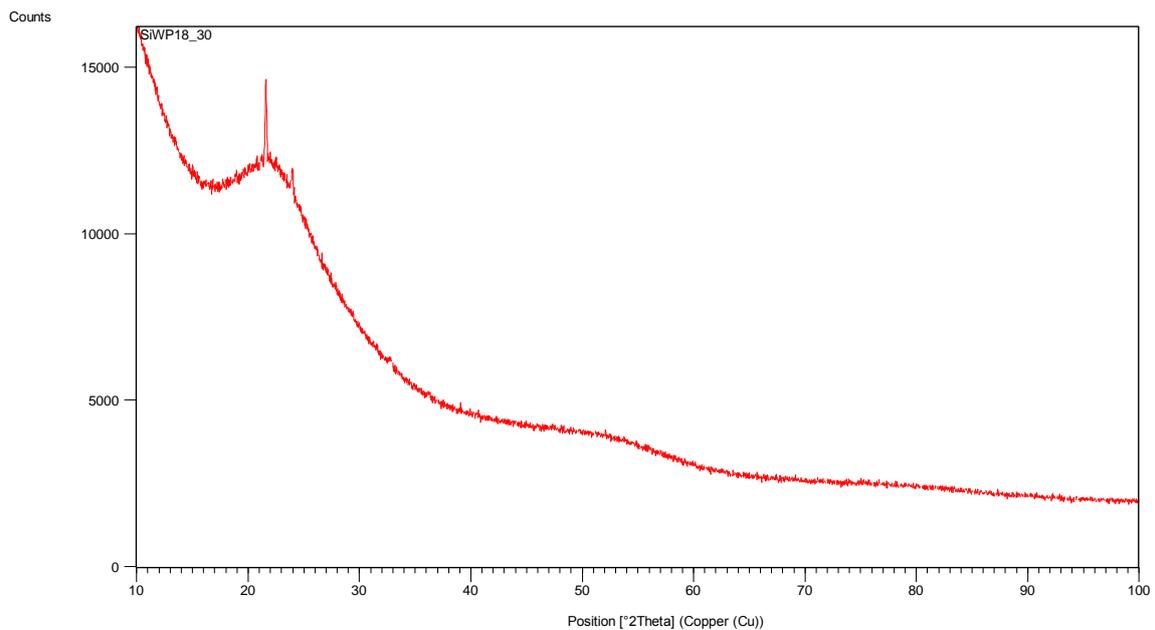


Abb. 4.28: XRD-Aufnahme Ansatz 18

Aus den breiten, schwach ausgeprägten Reflexen kann der Schluss gezogen werden, dass es sich bei den synthetisierten Partikeln um sehr kleine, **amorphe** Partikel handeln muss. Wären die Partikel noch kleiner, wären keine XRD-Messungen mehr möglich. Bei den 2 nicht weiter zuordnungsbaaren Peaks könnte es sich eventuell um LiCl handeln. Die Messbedingungen sind dem Anhang zu entnehmen.

4.2.2 Analytische Charakterisierung der in 4.1.2 beschriebenen SiNP

Es handelt sich hierbei um die analytische Charakterisierung der oberflächlich funktionalisierten, kommerziellen SiNP.

ATR-IR-Spektroskopie

Zur Zuordnung der Peaks dient die in Kapitel 4.2.1 genannte Literatur, sowie die aus den Vergleichs- und Alterungsspektren getroffene Zuordnung diverser Banden.

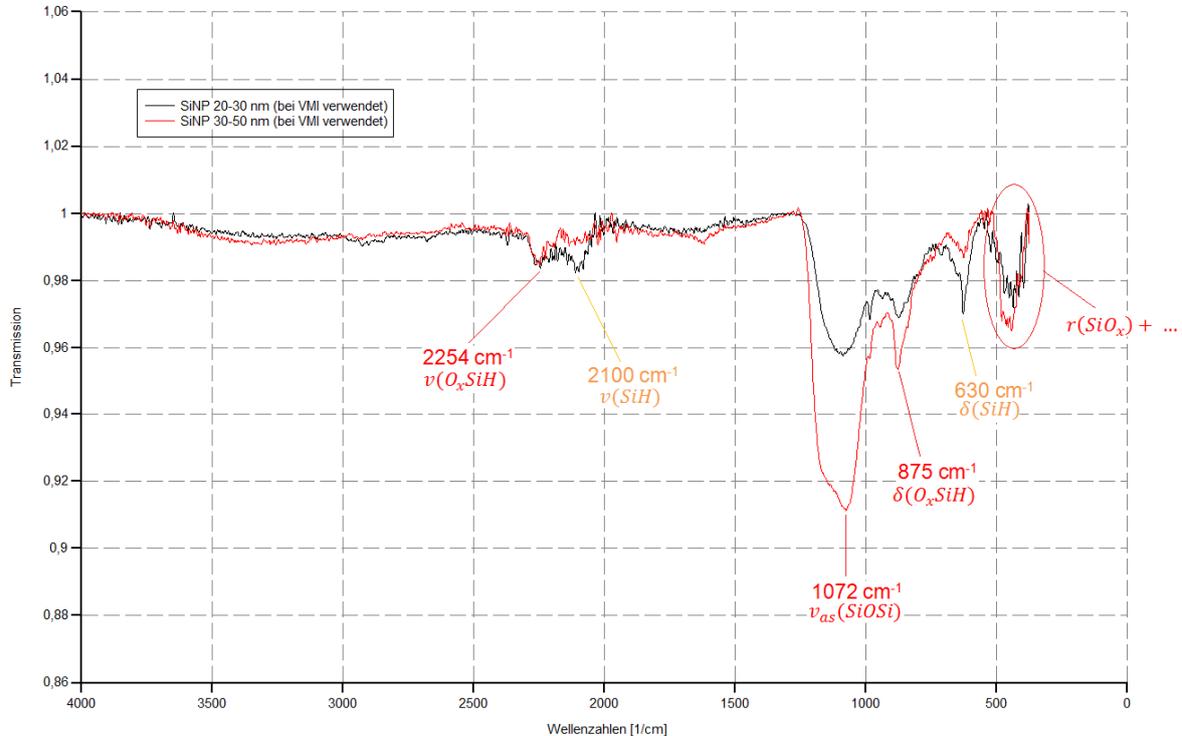


Abb. 4.29: Vergleich von kommerziell erhältlichen SiNP unterschiedlicher Größe

Das hier gezeigte Spektrum ist sehr interessant, da es Rückschlüsse über den Syntheseweg der zur Funktionalisierung verwendeten kommerziell erhältlichen SiNP

erlaubt. Aufgrund des Vorhandenseins von Si-H Bindungen können anhand der in Kapitel 2.3 beschriebenen Synthesewege für SiNP die Möglichkeiten auf die Pyrolyse von Silanen, die Reduktion von SiCl_4 mit LiAlH_4 und die Oxidation von Siliciden mit NH_4Br eingeschränkt werden. Da jedoch die Reduktion von SiCl_4 mit LiAlH_4 nur Partikel im Bereich von 1-3 nm liefert kann diese Methode ausgeschlossen werden.

In weiterer Folge werden nun die IR-Spektren der diversen Funktionalisierungsansätze abgebildet.

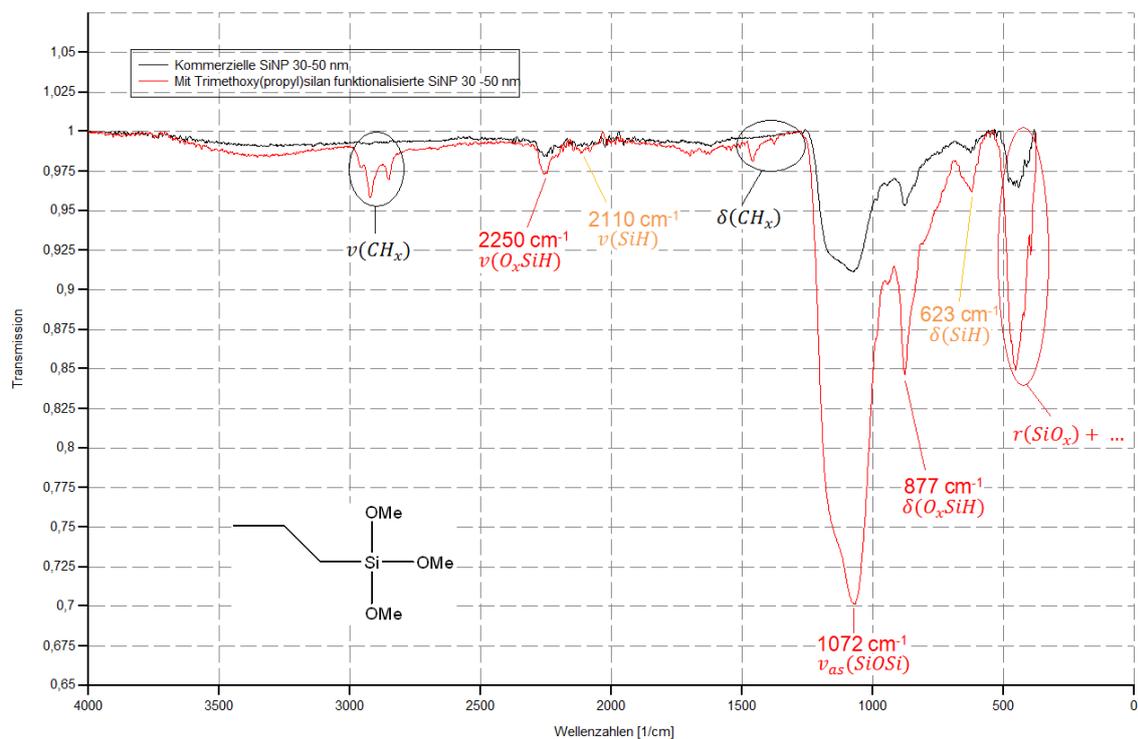


Abb. 4.30: Mit Trimethoxy(propyl)silan funktionalisierte SiNP (30-50 nm)

Anhand der C-H Valenz- und Deformationschwingungen lässt sich der Schluss ziehen, dass eine oberflächliche Funktionalisierung stattgefunden hat. Durch Funktionalisierung wird aus dem braunen, feinen Pulver eine deutlich kompaktere Masse, wodurch diese im Vergleich zum Pulver, deutlich besser auf die Messoberfläche aufgetragen werden kann. Dies würde erklären warum neben der Si-O-Si asymmetrischen Valenzschwingung auch die anderen Signale deutlich zu genommen haben.

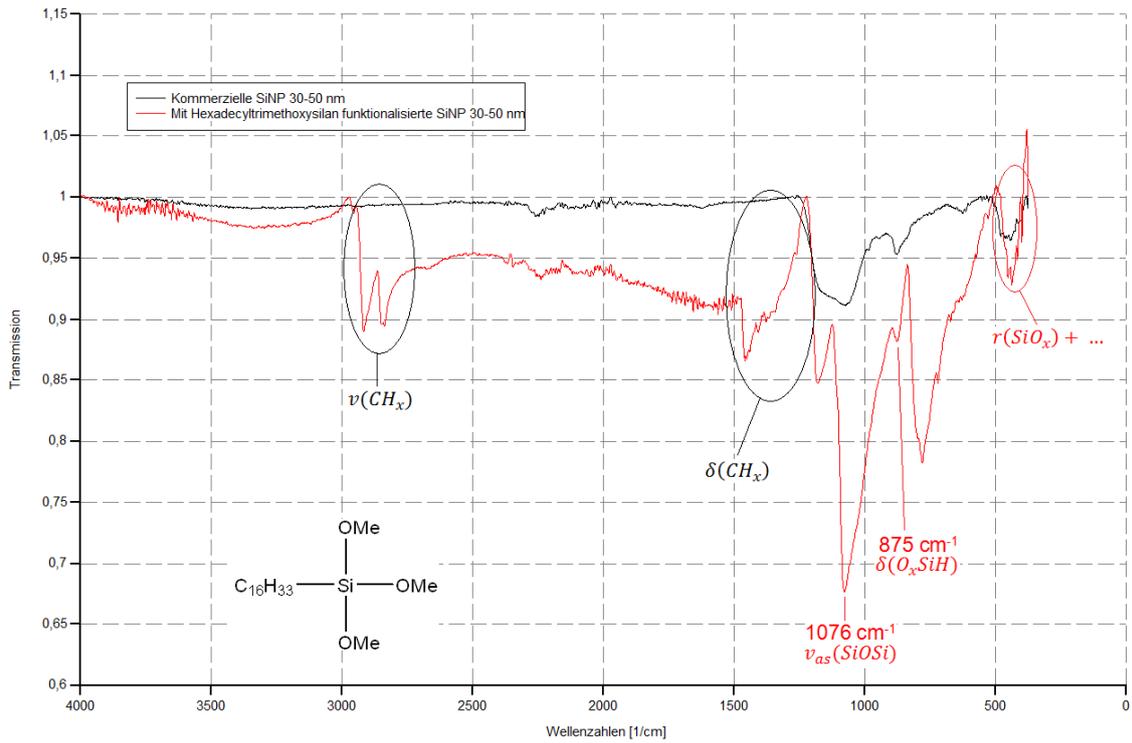


Abb. 4.31: Mit Hexadecyltrimethoxysilan funktionalisierte SiNP (30-50 nm)

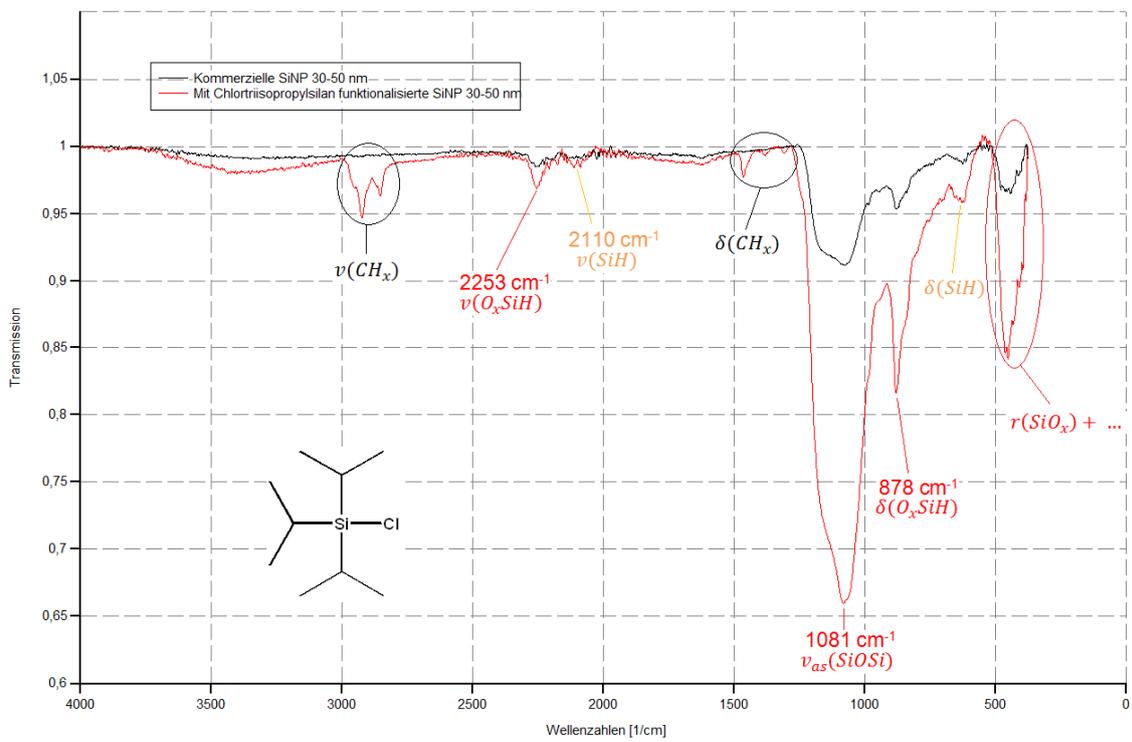


Abb. 4.32: Mit Chlortriisopropylsilan funktionalisierte SiNP (30-50 nm)

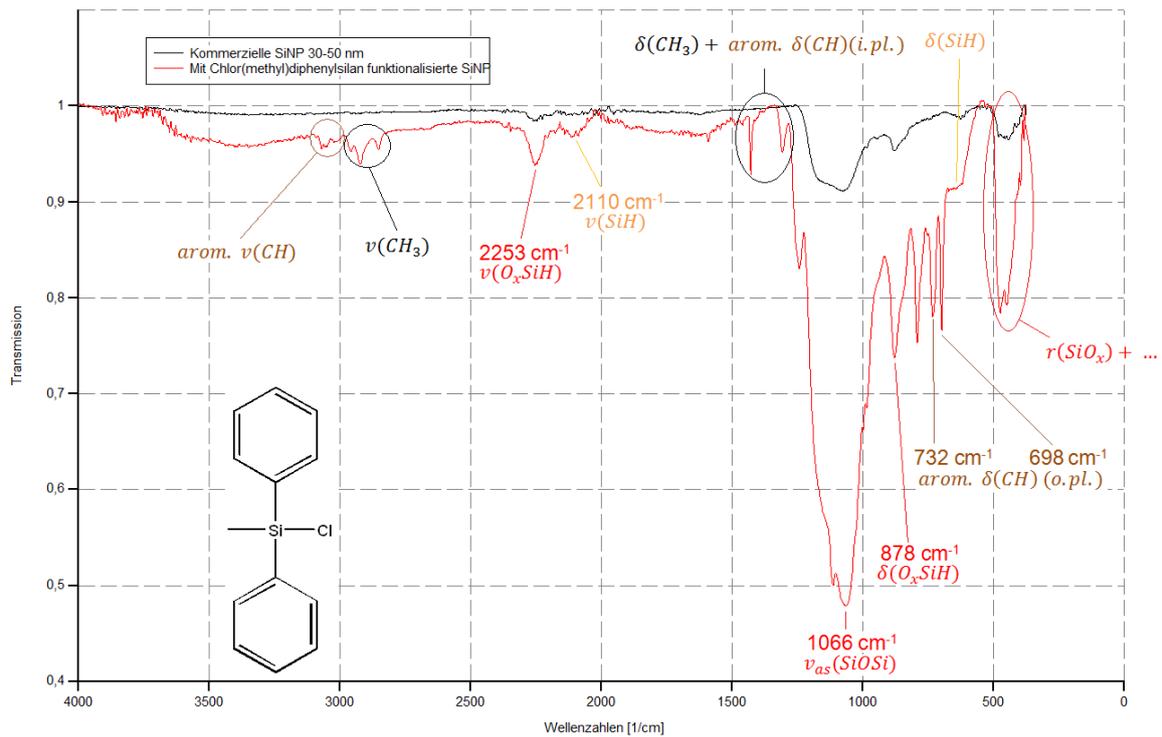


Abb. 4.33: Mit Chlor(methyl)diphenylsilan funktionalisierte SiNP (30-50 nm)

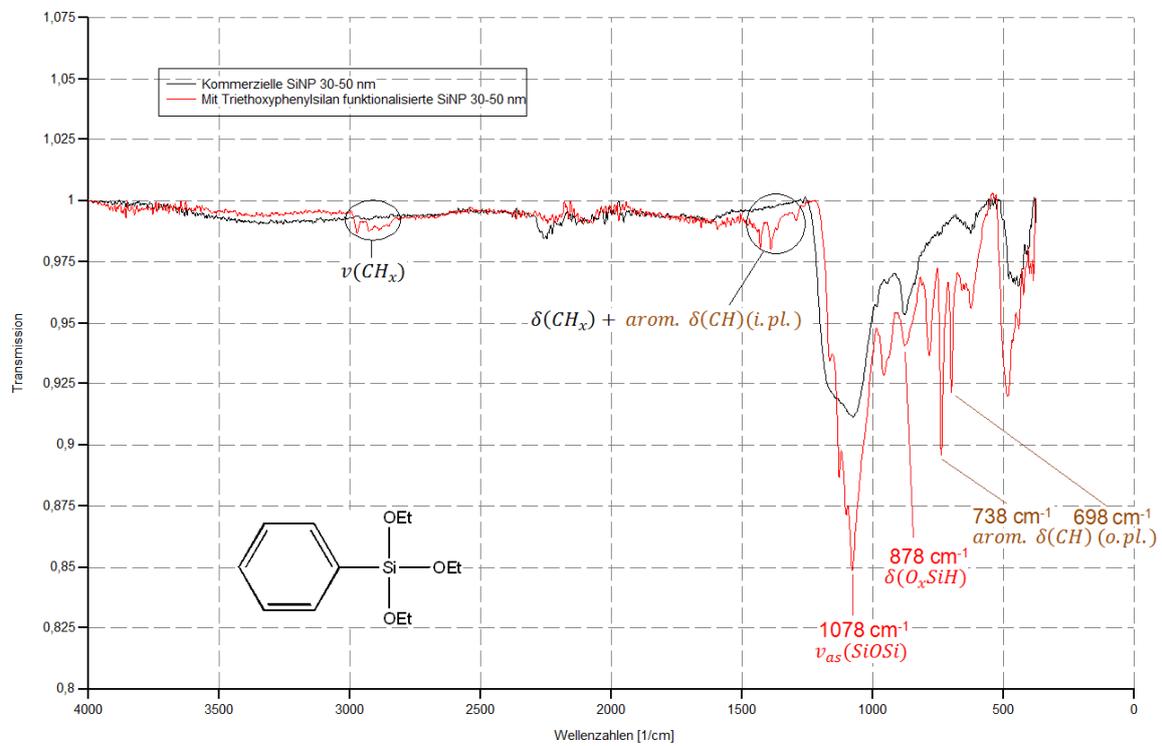


Abb. 4.34: Mit Triethoxyphenylsilan funktionalisierte SiNP (30-50 nm)

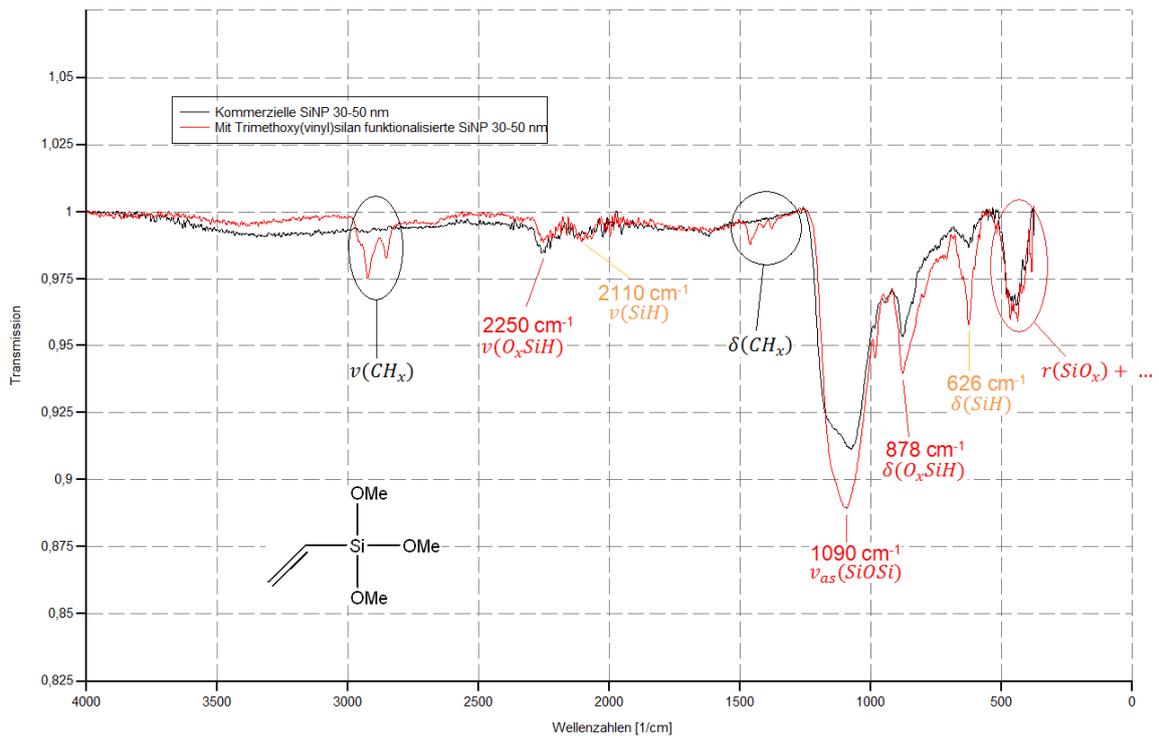


Abb. 4.35: Mit Trimethoxy(vinyl)silan funktionalisierte SiNP (30-50 nm)

Röntgenbeugung

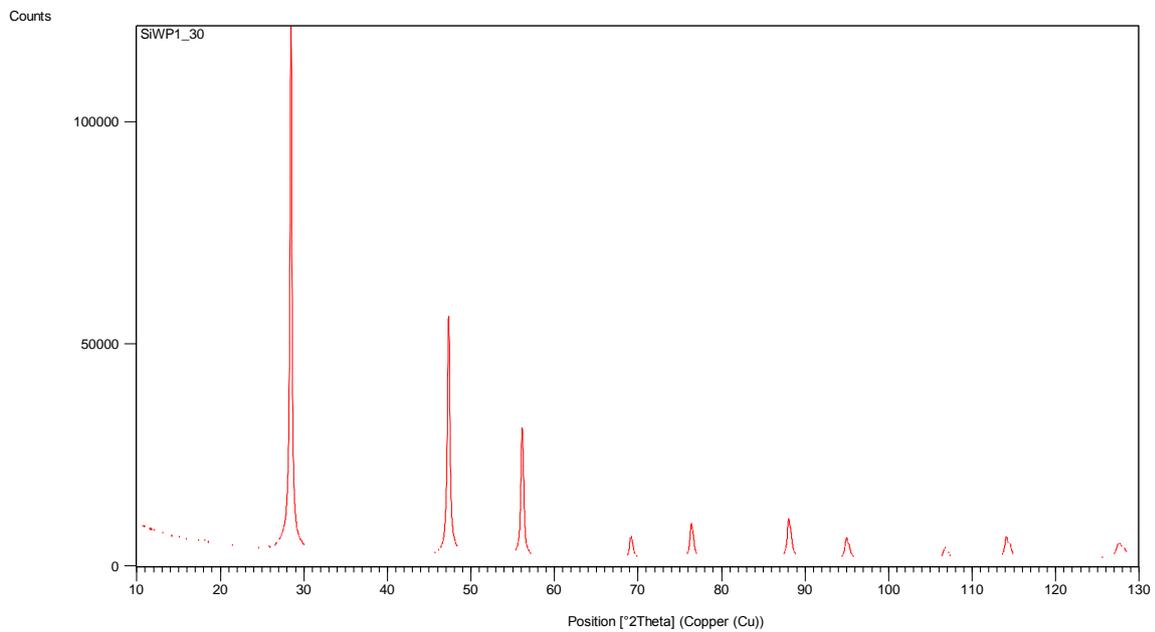


Abb. 4.36: XRD-Aufnahme von mit Trimethoxy(propyl)silan funktionalisierten SiNP (30-50 nm)

Anhand der XRD-Aufnahme ist ersichtlich, dass es sich bei den verwendeten kommerziellen SiNP, um **kristalline SiNP** handelt.

4.2.3 Analytische Charakterisierung der in 4.1.3 beschriebenen SiNP

Es handelt sich hierbei um die analytische Charakterisierung des modifizierten Tetrakis(trimethylsilyl)silan-Ansatzes

ATR-IR-Spektroskopie

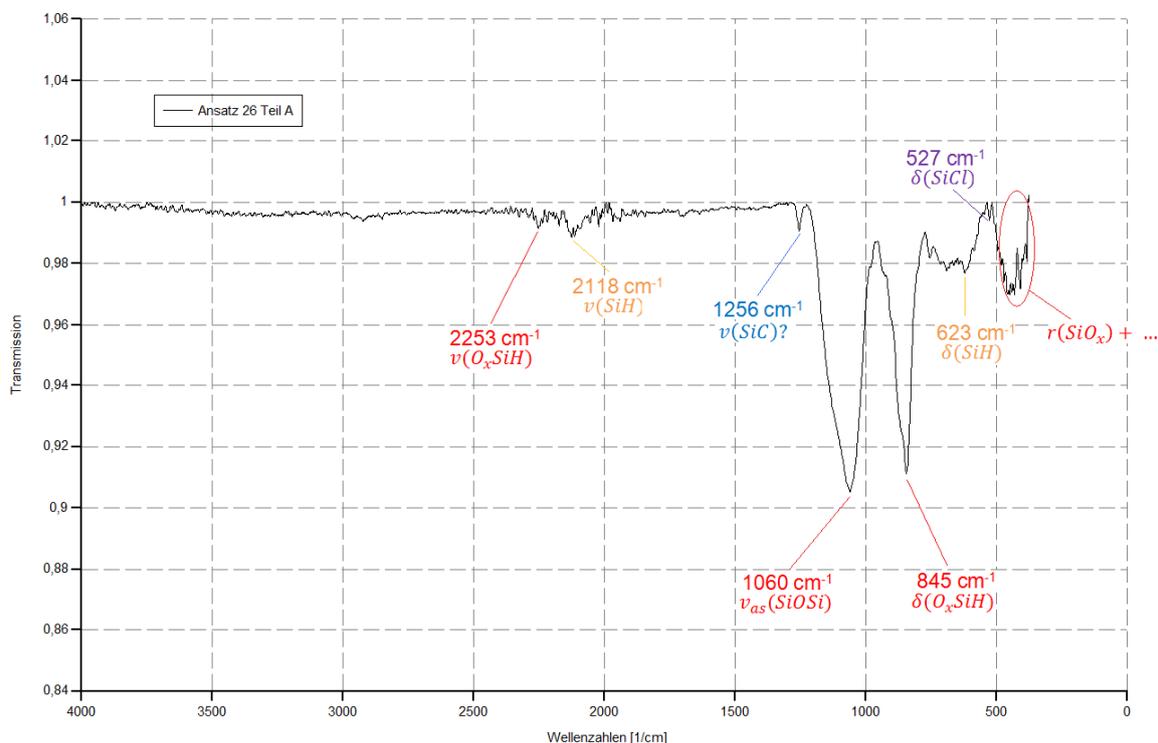


Abb. 4.37: Modifizierter Tetrakis(trimethylsilyl)silan Ansatz Teil A

Der modifizierte Tetrakis(trimethylsilyl)silan Ansatz sollte eigentlich zu oberflächlich mit Trimethylsilyl-Gruppen funktionalisierten SiNP führen, jedoch sind im IR-Spektrum keine C-H Valenz- und Deformationsschwingungen ersichtlich. Auffällig hierbei ist aber der Peak bei 1256 cm^{-1} , denn dieser wird in der Literatur als Si-C Valenzschwingung angegeben.^[125,126] Es kann daher nicht 100%-ig ausgeschlossen werden, dass sich doch Trimethylsilyl-Gruppen auf der Oberfläche der Partikel befinden. Eine weitere Auffälligkeit stellt das Vorhandensein von Si-H Schwingungen sowie Schwingungen, die durch Oxidation der Partikel hervorgerufen werden. Desweiteren dürften auch eine geringe Anzahl von Si-Cl Bindungen vorhanden sein, da ein kleiner Peak bei 527 cm^{-1} beobachtet werden kann.

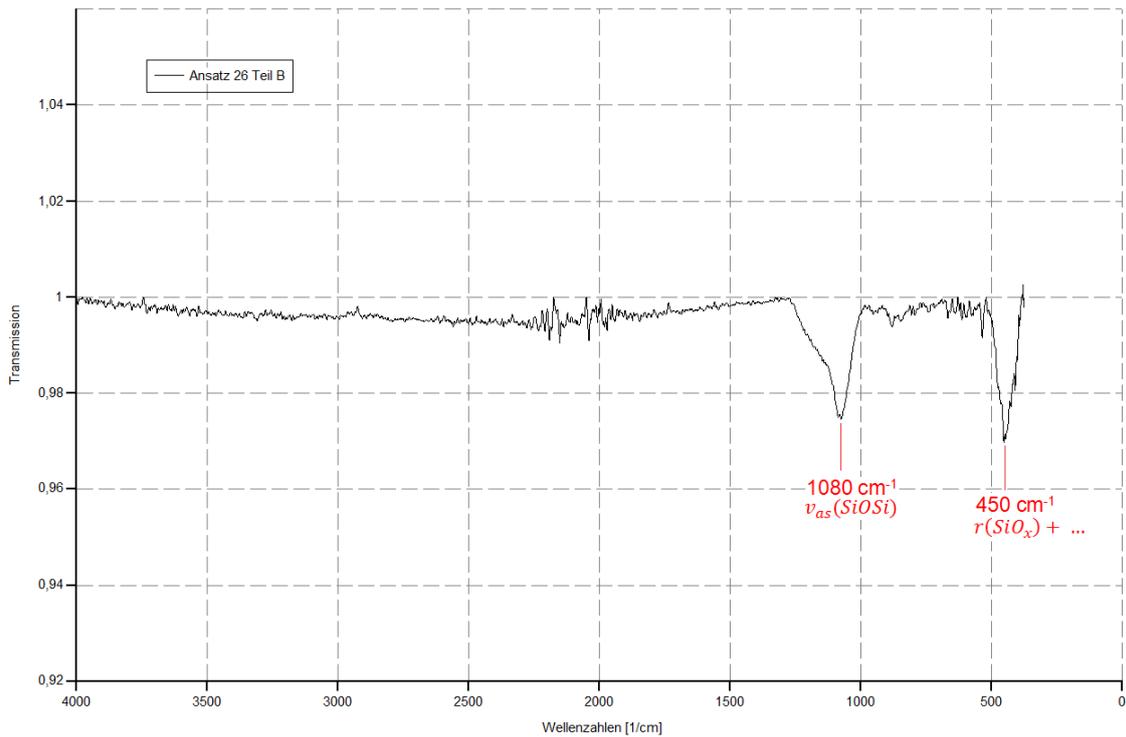


Abb. 4.38: Modifizierter Tetrakis(trimethylsilyl)silan Ansatz Teil B

Bei Teil B handelt es sich um den unlöslichen Rückstand aus der Synthese. Dieser zeigt keine Anzeichen einer Funktionalisierung. Desweiteren dürften diese Partikel nur geringe Menge an Si-H Bindungen enthalten haben, da hierbei die typische O_xSiH Deformationsschwingung bei 845 cm^{-1} nur sehr schwach ausgeprägt ist. Da das Signal/Rauschverhältnis generell sehr schlecht ist können lediglich die Si-O-Si Valenz- und Rockingschwingung eindeutig als Signal zugeordnet werden.

4.3 Elektrochemische Charakterisierung der Silicium-Nanopartikel

Die Elektrochemische Charakterisierung erfolgt durch Cyclovoltammetrie sowie Konstantstromzyklisierungen. Die Daten für den Bau der Elektroden, das Messzellensetup, sowie das verwendete Zyklierprogramm sind dem Anhang zu entnehmen.

4.3.1 Elektrochemische Charakterisierung der in 4.1.1 beschriebenen SiNP

Um die Charakterisierung der selbstsynthetisierten, oberflächlich funktionalisierten SiNP zu erleichtern wird ein Cyclovoltammogramm (CV) von kommerziell erhältlichen SiNP herangezogen:

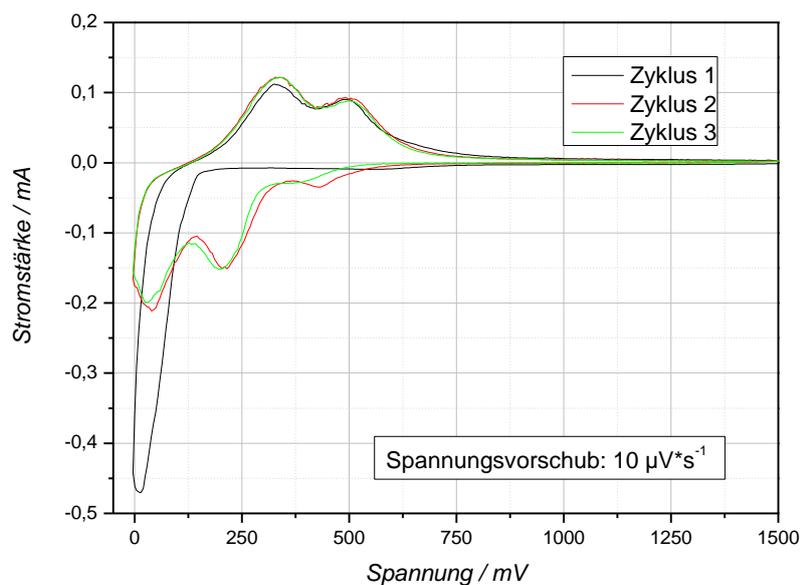


Abb. 4.39: CV einer nano-Si-Anode bestehend aus nicht funktionalisierten SiNP

Tab. 4.6: CV-Auswertung der nano-Si-Anode

Elektrolyt:	Ladekapazität in mAh*g⁻¹		Entladekapazität in mAh*g⁻¹	Reversibilität in %
EC/DEC 3:7 1M LiPF ₆	1.	3704,2	2405,3	64,93
	2.	3261,6	2470,6	75,75
Elektroden- gewicht [mg]: 0,57	3.	3007,0	2350,4	78,17
Filmbildungskapazität Q^{500mV} in mAh*g⁻¹: 240,2 (7,3 % der Ladekapazität im 1. Zyklus)				

Auffällig beim CV ist, dass beim 1. Laden die Peaks bei ca. 400 und 200 mV, welche beim 2. und 3. Ladezyklus auftreten, fehlen und ist auf eine kinetische Hemmung der Li-Ionen Insertion in diesem Spannungsbereich im 1. Ladezyklus zurückzuführen. Die Erhöhung der Entladekapazität im 2. Zyklus ist auf eine erhöhte Leitfähigkeit zurückzuführen, welche durch eine bessere Kontaktierung der SiNP zum Leiterfuß entsteht.

- Mit 2-Methoxyethanol funktionalisierte SiNP:

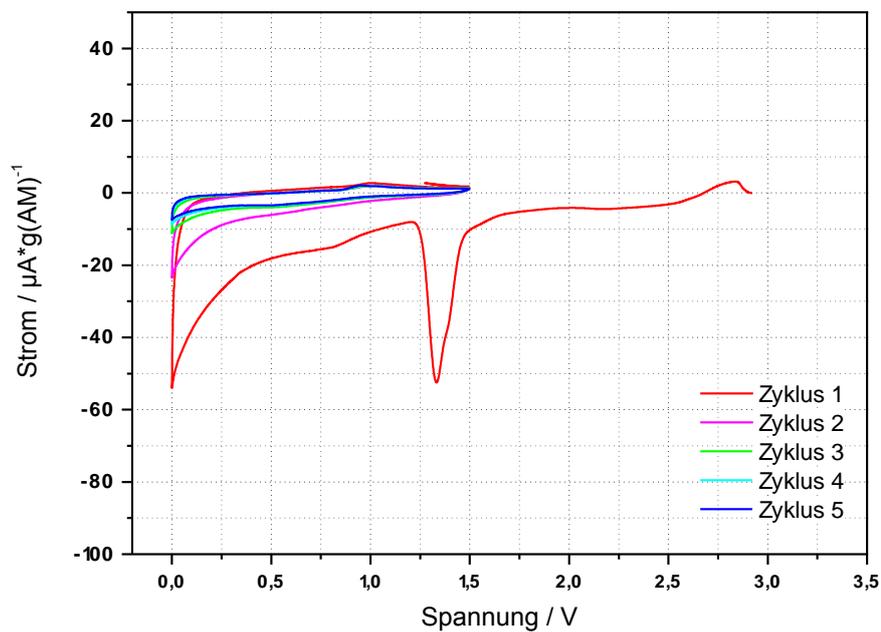


Abb. 4.40: 1. CV von Ansatz 14

Tab. 4.7: Auswertung des 1. CV's von Ansatz 14

	$Q_{\text{delith.}}$ in $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	$Q_{\text{lith.}}$ in $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	Reversibilität in %
1.	19,3	357,4	5,40
2.	10,3	83,6	12,31
3.	10,3	46,3	22,22
4.	10,3	39,9	25,81
5.	10,3	36,0	28,57

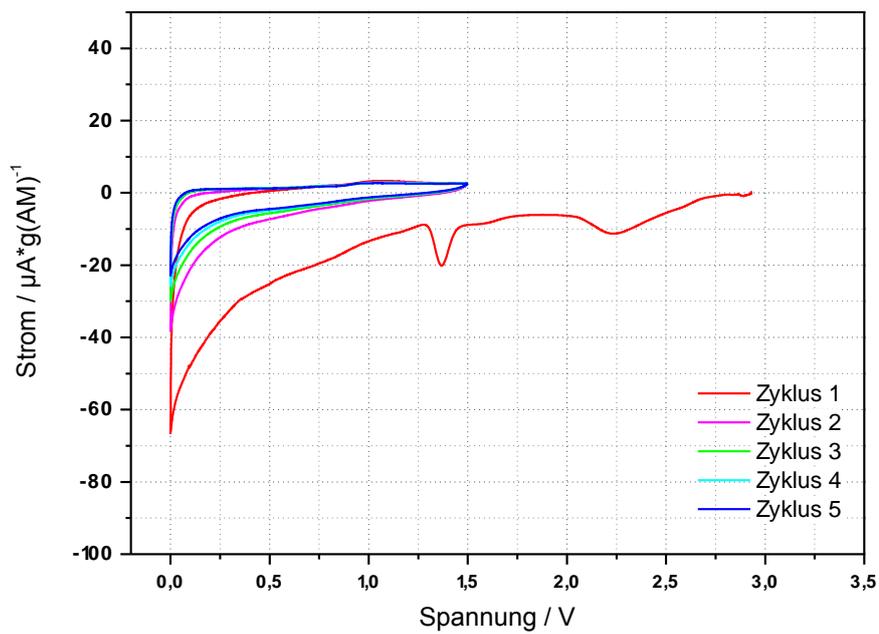


Abb. 4.41: 2. CV von Ansatz 14

Tab. 4.8: Auswertung des 2. CV's von Ansatz 14

	$Q_{\text{delith.}}$ in $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	$Q_{\text{lith.}}$ in $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	Reversibilität in %
1.	21,5	421,3	5,10
2.	24,8	100,8	24,59
3.	26,4	76,0	34,78
4.	26,4	64,4	41,03
5.	26,4	57,8	45,71

- Mit 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol funktionalisierte SiNP:

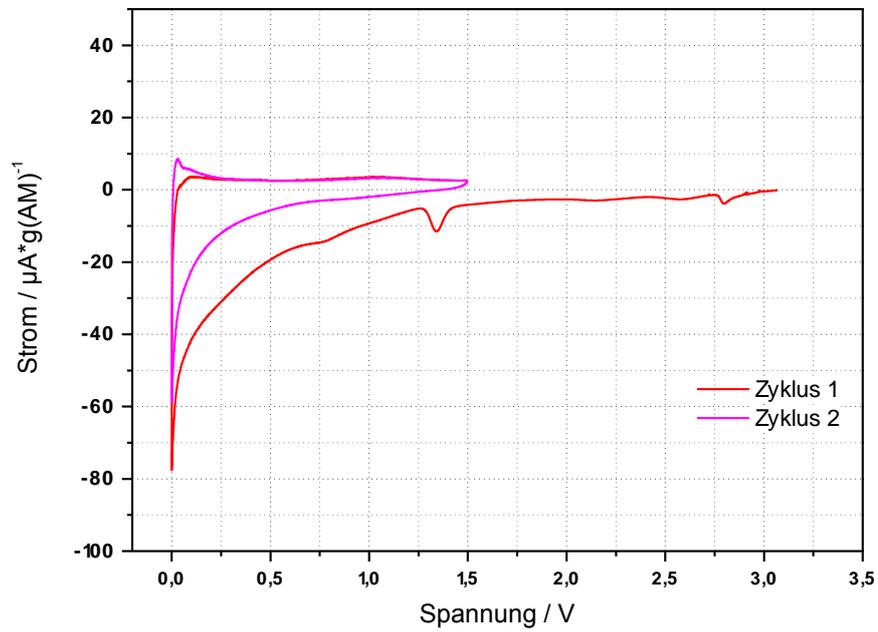


Abb. 4.42: 1. CV von Ansatz 15

Tab. 4.9. Auswertung des 1. CV's von Ansatz 15

	$Q_{\text{delith.}}$ in $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	$Q_{\text{lith.}}$ in $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	Reversibilität in %
1.	40,2	289,6	13,89
2.	44,2	90,5	48,89

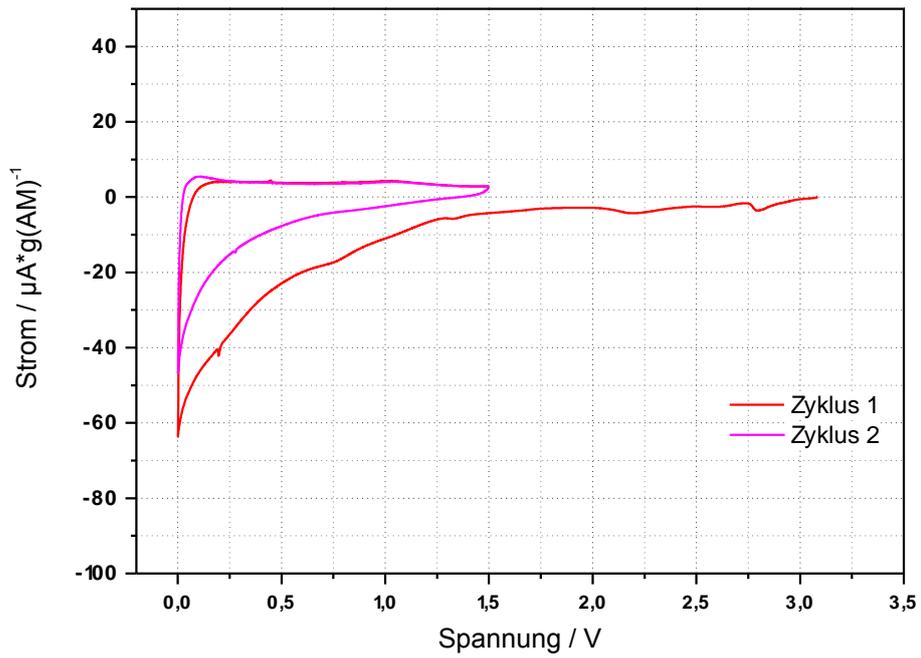


Abb. 4.43: 2. CV von Ansatz 15

Tab. 4.10: Auswertung des 2. CV's von Ansatz 15

	$Q_{\text{delith.}}$ in $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	$Q_{\text{lith.}}$ in $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	Reversibilität in %
1.	48,0	333,9	14,38
2.	52,6	109,8	47,92

- Mit Ethanol funktionalisierte SiNP:

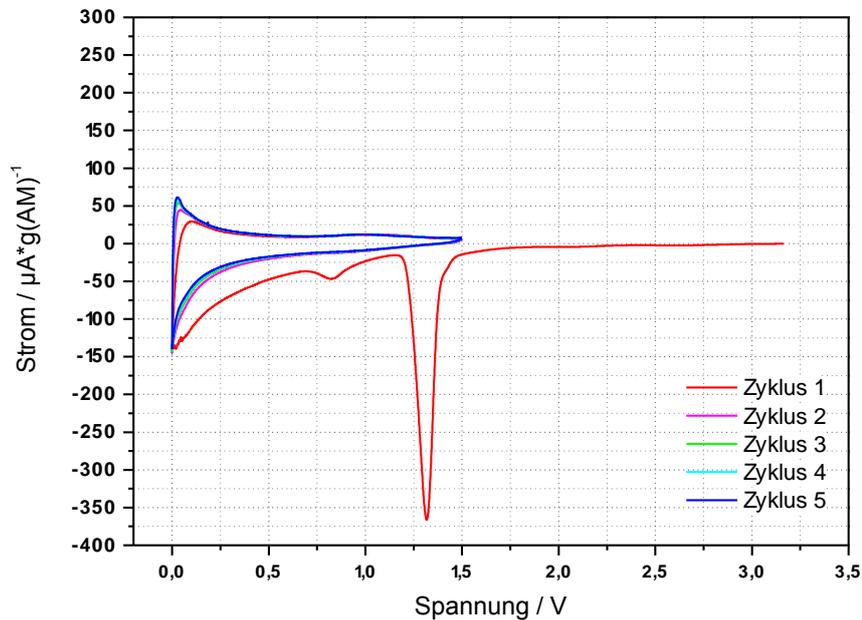


Abb. 4.44: 1. CV von Ansatz 18

Tab. 4.11: Auswertung des 1. CV's von Ansatz 18

	$Q_{\text{delith.}}$ in $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	$Q_{\text{lith.}}$ in $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	Reversibilität in %
1.	161,6	1030,3	15,69
2.	191,9	313,1	61,29
3.	202,0	286,2	70,59
4.	205,4	269,4	76,25
5.	208,8	262,6	79,49

Vergleicht man nun die Auswertungen der CV's der jeweiligen Ansätze untereinander und mit jenem von unfunktionalisierten SiNP sieht man, dass die selbstsynthetisierten SiNP extrem niedrige Kapazitäten aufweisen. Dies lässt sich vermutlich auf die geringe Größe und die Oxidationsempfindlichkeit (siehe Abb. 4.14 und 4.18) der SiNP zurückführen. Um dies besser veranschaulichen zu können wurde mit **Näherungsformeln** (siehe Anhang) berechnet wieviele Si-Atome sphärische Partikel bei diversen Größen enthalten, wieviele sich davon auf der

Oberfläche befinden und wieviel Si bei Ausbildung einer 0,5 und 1 nm dicken Oxidschicht oxidiert worden ist.

Tab. 4.12: Berechnung der gesamten sowie oberflächlichen Si-Atomanzahl bei diversen Größen

Ø in nm	Si (gesamt)	Si (Oberfläche)	Si (Oberfläche) in %
1	≈ 26	≈ 25	≈ 95
2	≈ 210	≈ 100	≈ 48
3	≈ 710	≈ 220	≈ 30
4	≈ 1.700	≈ 400	≈ 24
5	≈ 3.300	≈ 620	≈ 19
10	≈ 26.000	≈ 2.500	≈ 9,6
30	≈ 710.000	≈ 22.000	≈ 3,1
50	≈ 3.300.000	≈ 62.000	≈ 1,9

Tab. 4.13: Berechnung des oxidierten Si bei zwei unterschiedlichen Oxidschichtdicken

Ø in nm	Oxidiertes Si in % bei 0,5 nm Oxidschichtdicke	Oxidiertes Si in % bei 1,0 nm Oxidschichtdicke
1	≈ 100	≈ 100
2	≈ 88	≈ 100
3	≈ 70	≈ 96
4	≈ 58	≈ 88
5	≈ 49	≈ 78
10	≈ 27	≈ 49
30	≈ 10	≈ 19
50	≈ 5,9	≈ 12

Dass die Oxidation hierbei eine zentrale Rolle spielt zeigt sich vor allem wenn man die Kapazitäten der Delithierung im 2. Zyklus vergleicht. Diese spiegelt wieder wieviel Lithium tatsächlich insertiert wurde und liegt für mit 2-Methoxyethanol funktionalisierte SiNP bei 10,3 und 24,8 mAh g⁻¹, sowie bei 44,2 und 52,6 mAh g⁻¹ für mit 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol funktionalisierte SiNP. Das bedeutet, dass jene Partikel mit längerer Kette weniger oxidiert wurden, als jene mit kürzerer Kette. Dies

ist im Einklang mit den IR-spektroskopischen Untersuchungen, welche eine deutlich höhere Oxidationsempfindlichkeit von mit 2-Methoxyethanol funktionalisierten SiNP zeigten (siehe Abb. 4.19 und 4.20). Wie stark der Einfluss der Oxidation ist, zeigt sich besonders gut an den mit Ethanol funktionalisierten SiNP. Diese weisen mit einer Delithierungskapazität von $313,3 \text{ mAh g}^{-1}$ im 2. Zyklus eine deutlich höhere Kapazität auf, als die beiden anderen Ansätze. Dass dieser Ansatz, trotz der kürzeren Kette, eine höhere Kapazität aufweist, liegt daran, dass bei diesem die Herstellung des Leitruß-SiNP-Gemisches unter Schutzgas und mit Toluol (absolut) erfolgte und nicht, wie bei den beiden anderen Ansätzen, an der Luft und mit wässrigen Slurries. Die Partikel waren, daher bis zur Fertigstellung der Elektroden, deutlich kürzer der Luft ausgesetzt. Einen weiteren Beitrag dürfte hierbei auch die, im Vergleich zur Herstellung mit wässrigen Slurries, bessere Anbindung der SiNP an den Leitruß darstellen.

Neben der Oxidation spielt auch die Funktionalisierung selbst eine große Rolle, da durch die hohe Anzahl der Si-Oberflächenatome auch viel oberflächliche Funktionalisierung vorliegt und deren Masse die spezifische Kapazität von vornherein senkt. Betrachtet man nun die CV's lässt sich ein relativ scharfer Peak bei ca. 1,3 V beobachten, welcher bei SiNP ohne Funktionalisierung fehlt. Es handelt sich hierbei um eine reduktive Reaktion, bei welcher es vermutlich zur Bildung von Lithiumalkoxiden kommt.

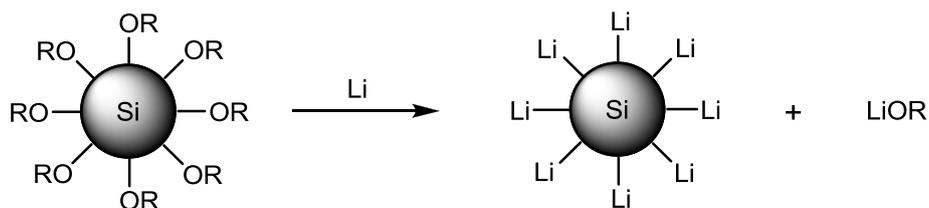


Abb. 4.45: Eventuell stattfindender reduktiver Prozess

Dass es sich bei dem betreffenden reduktiven Prozess um einen mit der oberflächlichen Funktionalisierung handeln wird, lässt sich auch damit begründen, dass dieser mit kürzer werdender Kettenlänge immer stärker ausgeprägt ist. Dies ist auf eine verstärkte Funktionalisierung bei kleineren Alkoholen zurückzuführen, da diese anhand einer S_N2 -Reaktion erfolgt und daher bei sterisch weniger anspruchsvollen Molekülen vollständiger erfolgen wird, als bei großen Molekülen. Dies zeigt sich anhand der Lithierungskapazität im 1. Zyklus, welche für mit

2-(2-Methoxyethoxy)ethanol funktionalisierte SiNP bei 333,9 und 289,6 mAh g⁻¹, für mit 2-Methoxyethanol funktionalisierte SiNP bei 357,4 und 421,3 mAh g⁻¹, sowie bei 1030,3 mAh g⁻¹ für mit Ethanol funktionalisierte SiNP liegt. Die besonders starke Ausprägung bei SiNP mit Ethoxy-Funktionalität ist neben einer verstärkten Funktionalisierung vermutlich wiederum darauf zurückzuführen, dass die Herstellung, im Vergleich zu den beiden anderen Ansätzen, nicht an der Luft und mit wässrigen Slurries erfolgte, sondern das SiNP-Leitruß-Gemisch unter Schutzgas und mit Toluol (absolut) hergestellt wurde. Dies legt auch den Schluss nahe, dass es sich bei dem betreffenden Peak bei ca. 1,3 V auch nicht um die Reduktion eines Oxids handeln kann.

Die generelle Erhöhung der spezifischen Kapazität mit steigender Zyklenzahl ist auf eine Aktivierung des Elektrodenmaterials zurückzuführen, welche vermutlich durch eine Entfernung der Funktionalisierung im 1. Ladeschritt und einer besseren Anbindung der Si-Oberfläche zum Leitruß entsteht. Die Entladekapazität setzt sich hierbei aus einer Doppelschichtkapazität (ca. 0-0,2 V) und den insertierten Li-Ionen im Silicium zusammen. Da im Bereich von ca. 0,25-0,6 V keine Peaks für Phasenübergänge beobachtet werden können, kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei den synthetisierten SiNP um amorphe Partikel handelt. Dies würde auch gut mit XRD-Messungen übereinstimmen.

4.3.2 Elektrochemische Charakterisierung der in 4.1.2 beschriebenen SiNP

Die kommerziell erhältlichen SiNP werden nach ihrer oberflächlichen Funktionalisierung nach einer von der VMI entwickelten Methode weiterverarbeitet und anschließend elektrochemisch analysiert. Diese Methode basiert auf der Herstellung und anschließenden Calcinierung eines Komposits aus SiNP, Ruß, Graphit und Epoxidharz.

Um die Charakterisierung der funktionalisierten SiNP zu erleichtern wird ein CV, sowie eine Konstantstromzyklisierung von mit der gleichen Methode verarbeiteten SiNP ohne Funktionalisierung herangezogen.

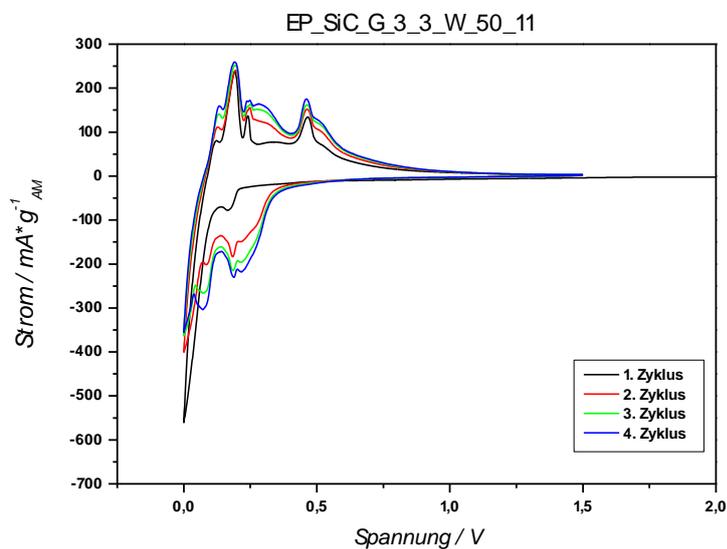


Abb. 4.46: CV des SiNP-Komposits ohne Funktionalisierung

Tab. 4.14: Auswertung des CV's des SiNP-Komposits ohne Funktionalisierung

	$Q_{\text{delith.}}$ in $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	$Q_{\text{lith.}}$ in $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	Reversibilität in %
1.	515	674	76
2.	656	700	94
3.	734	767	96
4.	781	808	97

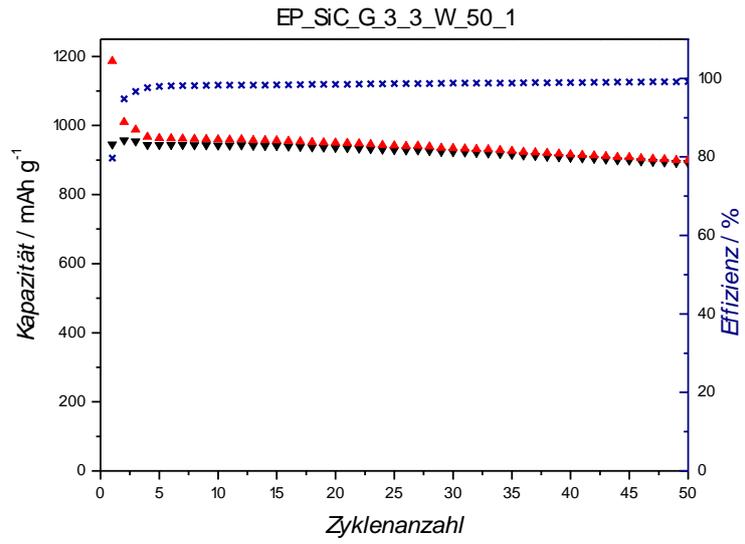


Abb. 4.47: Konstantstromzyklisierung des SiNP-Komposits ohne Funktionalisierung

- Mit Trimethoxy(propyl)silan funktionalisierte SiNP:

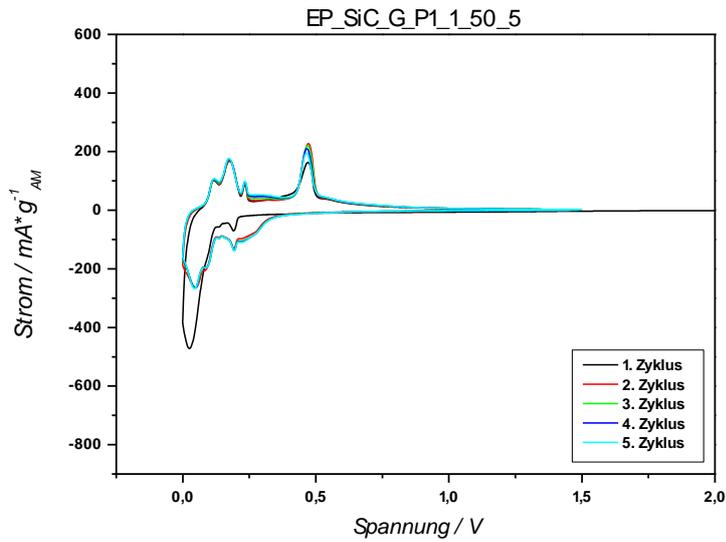


Abb. 4.48: CV von Ansatz 21

Tab. 4.15: Auswertung des CV's von Ansatz 21

	$Q_{\text{delith.}}$ in $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	$Q_{\text{lith.}}$ in $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	Reversibilität in %
1.	391	542	72
2.	424	460	92
3.	435	460	94
4.	441	461	96
5.	445	463	96

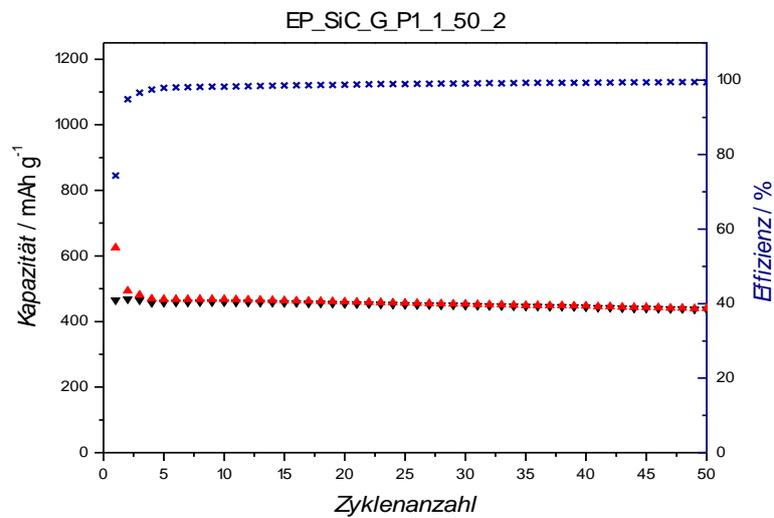


Abb. 4.49: Konstantstromzyklisierung von Ansatz 21

- Mit Hexadecyltrimethoxysilan funktionalisierte SiNP:

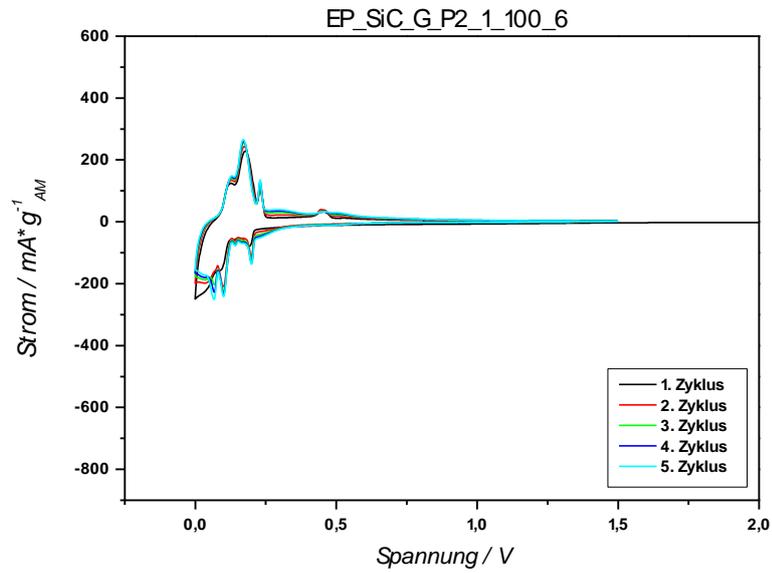


Abb. 4.50: CV von Ansatz 21

Tab. 4.16: Auswertung des CV's von Ansatz 21

	$Q_{\text{delith.}}$ in $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	$Q_{\text{lith.}}$ in $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	Reversibilität in %
1.	275	424	65
2.	308	343	90
3.	328	354	93
4.	343	366	94
5.	355	375	95

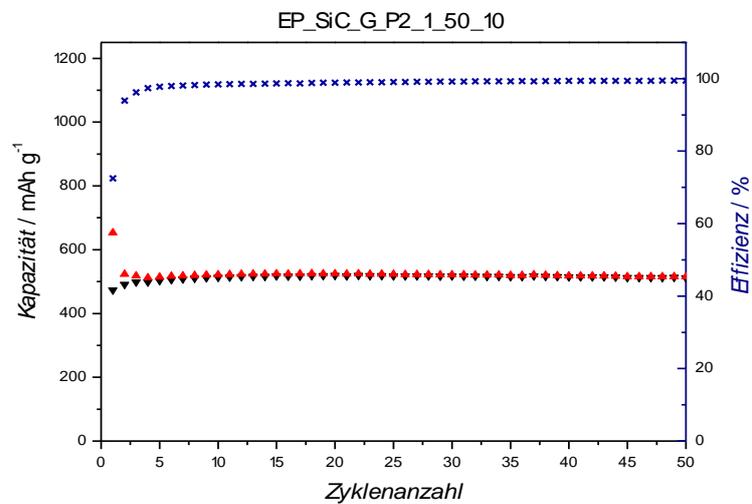


Abb. 4.51: Konstantstromzyklisierung von Ansatz 21

- Mit Chlortriisopropylsilan funktionalisierte SiNP:

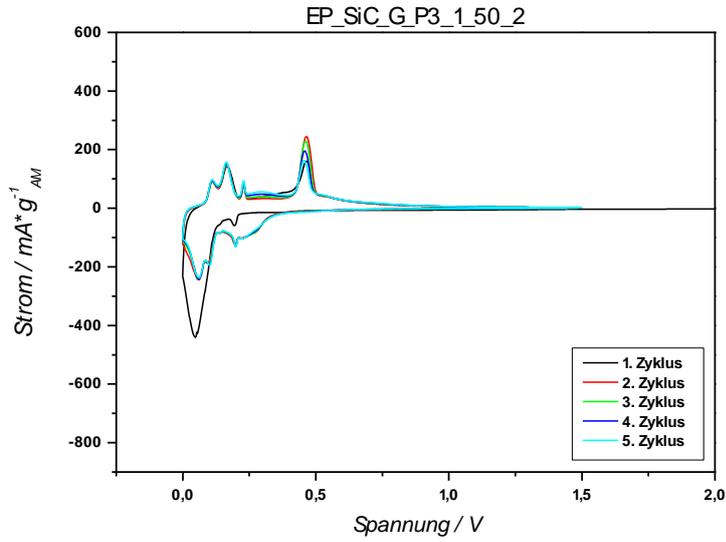


Abb. 4.52: CV von Ansatz 22

Tab. 4.17: Auswertung des CV's von Ansatz 22

	$Q_{\text{delith.}}$ in $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	$Q_{\text{lith.}}$ in $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	Reversibilität in %
1.	372	519	72
2.	385	416	92
3.	388	410	95
4.	389	407	96
5.	390	407	96

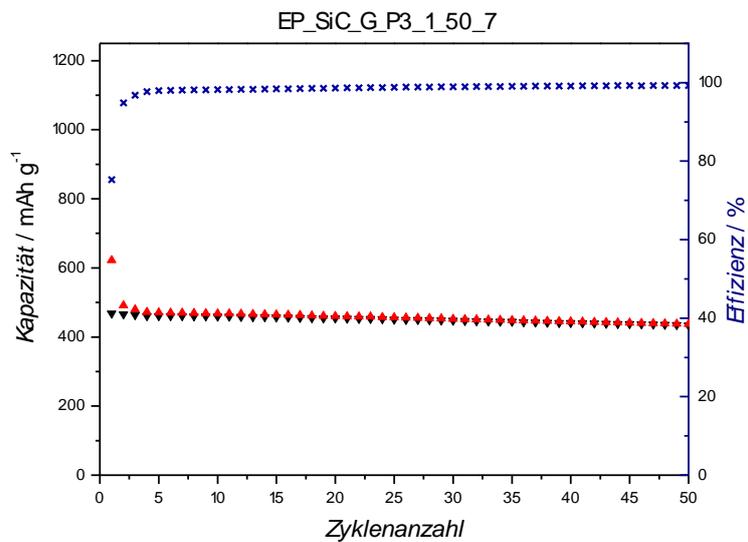


Abb. 4.53: Konstantstromzyklisierung von Ansatz 22

- Mit Chlor(methyl)diphenylsilan funktionalisierte SiNP:

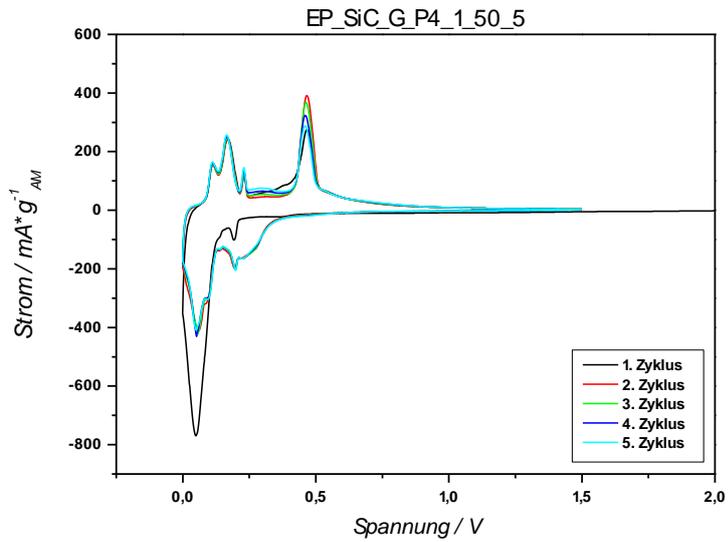


Abb. 4.54: CV von Ansatz 24

Tab. 4.18: Auswertung des CV's von Ansatz 24

	$Q_{\text{delith.}}$ in $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	$Q_{\text{lith.}}$ in $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	Reversibilität in %
1.	620	831	75
2.	635	679	93
3.	638	669	95
4.	638	665	96
5.	640	664	96

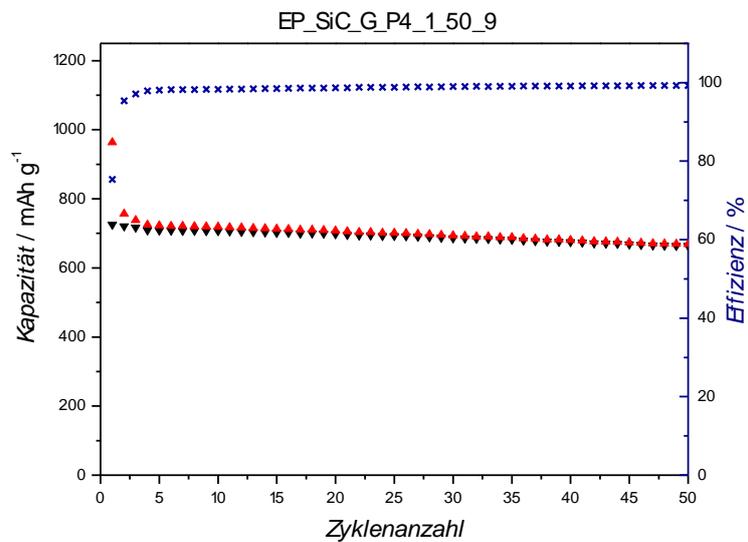


Abb. 4.55: Konstantstromzyklisierung von Ansatz 24

- Mit Triethoxy(phenyl)silan funktionalisierte SiNP:

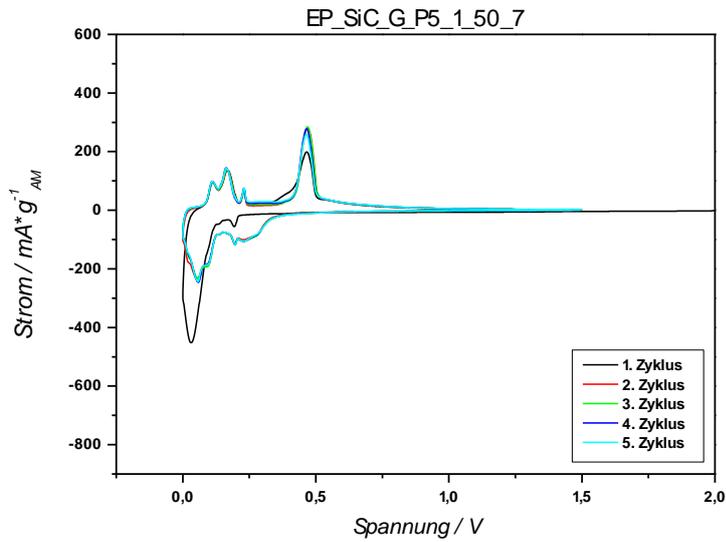


Abb. 4.56: CV von Ansatz 28

Tab. 4.19: Auswertung des CV's von Ansatz 28

	$Q_{\text{delith.}}$ in $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	$Q_{\text{lith.}}$ in $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	Reversibilität in %
1.	362	496	73
2.	384	412	93
3.	389	409	95
4.	390	408	96
5.	392	407	96

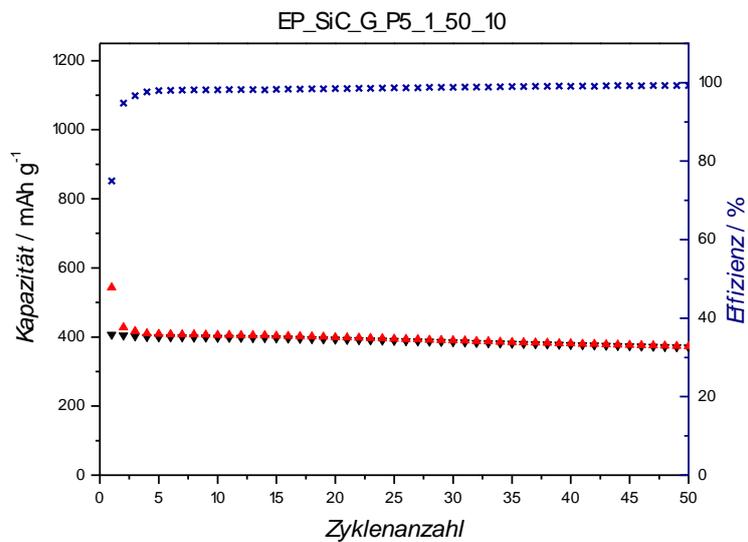


Abb. 4.57: Konstantstromzyklisierung von Ansatz 28

- Mit Trimethoxy(vinyl)silan funktionalisierte SiNP:

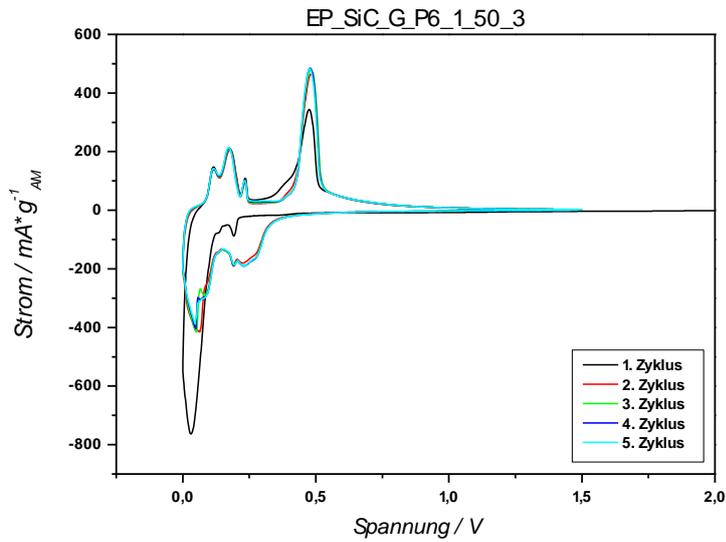


Abb. 4.58: CV von Ansatz 29

Tab. 4.20: Auswertung des CV's von Ansatz 29

	$Q_{\text{delith.}}$ in $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	$Q_{\text{lith.}}$ in $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	Reversibilität in %
1.	629	781	80
2.	666	697	95
3.	671	695	97
4.	672	692	97
5.	672	691	97

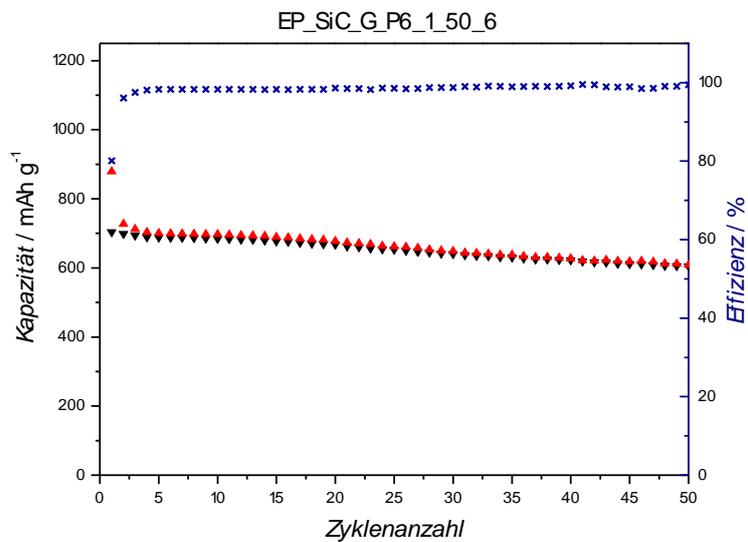


Abb. 4.59: Konstantstromzyklisierung von Ansatz 29

Vergleicht man nun CV's der funktionalisierten SiNP untereinander und mit jenem von nicht funktionalisierten SiNP fällt auf, dass jediglich die mit Chlor(methyl)diphenylsilan und Trimethoxy(vinyl)silan funktionalisierten SiNP zufriedenstellende Ergebnisse liefern. Diese liefern mit Delithierungskapazitäten (2. Zyklus) von 635 und 666 mAh g⁻¹ deutlich höhere Werte, als die anderen Ansätze, welche im Bereich von 343-460 mAh g⁻¹ liegen, sowie vergleichbare Werte mit dem unfunktionalisierten Ansatz (656 mAh g⁻¹). Dies bedeutet, dass bei den anderen Ansätzen großteils nur Graphit (372 mAh g⁻¹) elektrochemisch aktiv ist bzw. ein größerer, elektrochemisch inaktiver Anteil vorliegt. Zur Abschätzung wieviel Silicium elektrochemisch aktiv ist, kann der Peak bei ca. 0,5 V herangezogen werden, da dieser für eine Delithierung von Si steht. Betrachtet man nun jene CV's von SiNP, welche durch die Funktionalisierung Alkylketten auf der Oberfläche besitzen, erkennt man, dass der für die Delithierung charakteristische Peak schwächer ausgeprägt und im Falle einer Funktionalisierung mit Hexadecyltrimethoxysilan kaum noch vorhanden ist. Dies legt den Schluss nahe, dass die oberflächlichen Alkylketten die SiNP elektrisch isolieren und daher für eine gute elektrische Kontaktierung der Partikel ungesättigte Verbindungen zur Funktionalisierung eingesetzt werden müssen.

Dies spiegelt sich in den niedrigen spezifischen Kapazitäten (siehe oben) der mit Alkylketten funktionalisierten SiNP wieder und ist, neben der teilweisen vorhandenen elektrochemischen Isolation der Partikel, vermutlich auf noch eventuell vorhandenes, überschüssiges Silan zurückzuführen, da diese Ansätze beim Trockensaugen am Vakuum nicht mit einem Heizpilz aufgeheizt wurden und somit zum Teil elektrochemisch inaktives Material enthalten könnten. Eine weitere Möglichkeit wäre auch, dass keine Monolage sondern eine Bulkschicht ausgebildet wurde, da die Partikel bei diesen Ansätzen nicht vorgetrocknet wurden. Dass diese Ansätze weniger elektrochemisch aktives Si enthalten zeigt sich auch an den Konstantstromzyklisierungen, da die Kapazität mit steigender Zyklenzahl geringfügiger abnimmt als jene Ansätze, bei welchen die Partikel mit Chlor(methyl)diphenylsilan und Trimethoxysilan funktionalisiert wurden.

Eine weitere Auffälligkeit ist, dass bei diesen beiden Ansätzen, im Gegensatz zum nicht funktionalisierten Ansatz, die Lithierungskapazität abnimmt. Das bedeutet, dass die funktionalisierten Partikel bereits eine deutlich bessere elektrochemische

Kontaktierung aufweisen. Dies spiegelt sich auch in der geringeren Zunahme der Delithierungskapazität vom 1. zum 4. Zyklus wieder. Diese beträgt für mit Chlor(methyl)diphenylsilan funktionalisierte SiNP 20 mAh g^{-1} , für mit Trimethoxy(vinyl)silan funktionalisierte SiNP 43 mAh g^{-1} und für die nicht funktionalisierten SiNP 266 mAh g^{-1} .

4.3.3 Elektrochemische Charakterisierung der in 4.1.3 beschriebenen SiNP

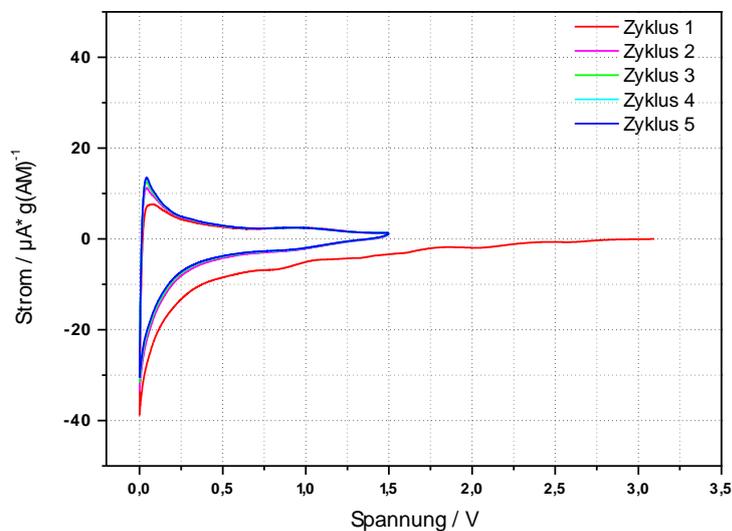


Abb. 4.60: 1. CV des modifizierten Tetrakis(trimethylsilyl)silan-Ansatzes (Ansatz 26 Teil A)

Tab. 4.21: Auswertung des 1. CV's von Ansatz 26 Teil A

	$Q_{\text{delith.}}$ in $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	$Q_{\text{lith.}}$ in $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	Reversibilität in %
1.	39,7	144,5	27,50
2.	44,6	68,7	64,91
3.	45,8	65,0	70,37
4.	47,0	62,6	75,00
5.	47,0	62,6	75,00

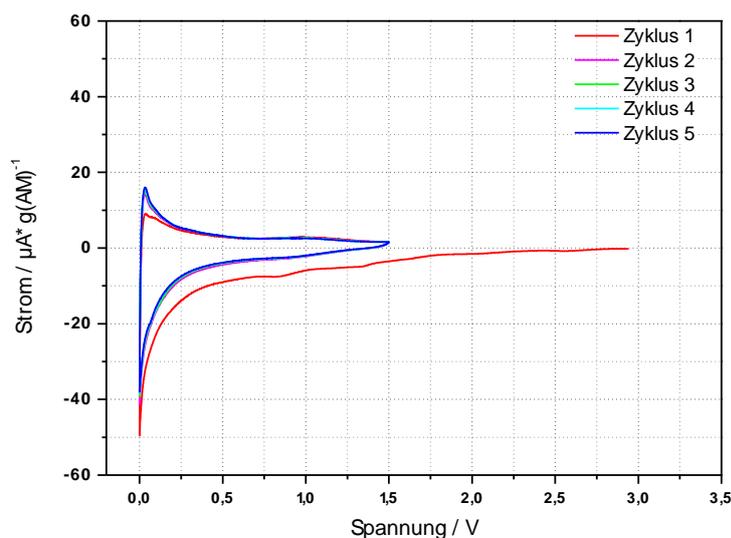


Abb. 4.61: 2. CV von Ansatz 26 Teil A

Tab. 4.22: Auswertung des 2. CV's von Ansatz 26 Teil A

	$Q_{\text{delith.}}$ in $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	$Q_{\text{lith.}}$ in $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	Reversibilität in %
1.	46,2	155,0	29,84
2.	51,2	72,5	70,69
3.	51,2	68,7	74,55
4.	51,2	66,2	77,36
5.	51,2	65,0	78,85

Auch die SiNP ohne Alkoxy-Funktionalisierung zeigen kaum elektrochemische Aktivität. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass diese an der Luft aufgearbeitet wurden und durch das Fehlen einer oberflächlichen Funktionalisierung stark oxidiert sind. Charakteristisches Merkmal hierbei ist, dass jener typische Peak bei ca. 1,3 V fehlt, welcher bei mit Alkoholen funktionalisierten SiNP auftritt. Dies untermauert nochmals die in Kapitel 4.3.1 getroffene Aussage, dass dieser Peak auf einen reduktiven Prozess der oberflächlichen Funktionalisierung zurückzuführen ist.

5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten erfolgreich amorphe, oberflächlich modifizierte Silicium-Nanopartikel synthetisiert, sowie kommerziell erhältliche Silicium-Nanopartikel oberflächlich funktionalisiert werden. Durch die spektroskopischen und elektrochemischen Untersuchungen konnte wichtige Informationen bezüglich ihrer chemischen und elektrochemischen Eigenschaften gewonnen werden.

Es konnte einerseits gezeigt werden, dass die Funktionalisierung der selbstsynthetisierten Nanopartikeln unvollständig erfolgt, andererseits anhand von Alterungsversuchen, dass die Partikel mit der Zeit oxidieren und dies stark von der Kettenlänge der Partikel abhängig ist. Außerdem konnte eindeutig gezeigt werden, dass die Partikel, neben Alkoxy-Gruppen und restlichen Si-Cl Bindungen, auch Si-H Bindungen besitzen. Eine weiterer wichtiger Informationsgewinn ist, dass die Partikelgröße stark von der Zutropfgeschwindigkeit des Reduktionsmittels abhängig ist, da dies in Publikationen bisher nicht erwähnt wurde, sondern das Augenmerk hierbei bei in der Variation des Reduktionsmittels, der Reaktionstemperatur oder der Konzentration der SiCl_4 -Lösung lag.

Bezüglich der elektrochemischen Aktivität konnten nicht die gewünschten Erfolge bei den selbstsynthetisierten SiNP erzielt werden. Diese zeigen kaum Insertion von Lithium-Ionen, was auf die geringe Größe und die Oxidationsempfindlichkeit zurückzuführen ist. Jedoch konnte die Information gewonnen werden, dass die Funktionalisierung (oberflächliche Silylether) im 1. Zyklus reaktiv zersetzt wird. Dies könnte später einmal eine wichtige Information bezüglich der SEI-Bildung oder der durch die SEI beeinflussten Zyklenstabilität darstellen.

Bei den kommerziell erhältlichen SiNP konnte festgestellt werden, dass oberflächliche Alkylketten elektrochemisch isolierend wirken und hierfür ungesättigte Verbindungen besser geeignet sind. Diese bieten auch, im Vergleich zu nicht funktionalisierten SiNP, den Vorteil einer besseren elektrochemischen Kontaktierung. Jedoch müssen bei diesen Ansätzen noch weitere Informationen gewonnen werden um eine Optimierung der Performance durch eine vergrößerte Oberfläche gewährleisten zu können.

6. Literaturverzeichnis

- [1] Riedel, E.; Meyer, H.-J. *Moderne Anorganische Chemie*; de Gruyter: Berlin, **2007**; pp 199-200
- [2] Daniel, M.-C.; Astruc, D. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 293
- [3] Evanoff Jr., D. D.; Chumanov, G. *ChemPhysChem* **2005**, 6, 1221
- [4] http://www.britishmuseum.org/explore/highlights/highlight_objects/pe_mla/t/the_lycurgus_cup.aspx
- [5] Brust, M.; Kiely, C. J. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2002**, 202, 175
- [6] Faraday, M. *Philos. Trans. R. Soc.* **1857**, 147, 145
- [7] Graham, T. *Philos. Trans. R. Soc.* **1861**, 151, 183
- [8] <http://www.flickr.com/photos/67474303@N06/6194767262/in/photostream/>
- [9] Ostwald, W. Z. *Phys. Chem. Stoechiom. Verwandtschaftsl.* **1900**, 34, 495
- [10] Mie, G. *Ann. Physik IV* **1908**, 25, 377
- [11] Duonghong, D.; Ramsden, J.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2979
- [12] Rossetti, R.; Brus, L. *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 4470
- [13] Henglein, A. *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 2291
- [14] Rossetti, R.; Nakahara, S.; Brus, L. *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 1086
- [15] Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L.; O'Connor, C. J. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3893
- [16] Raab, C.; Simkó, M.; Fiedeler, U.; Nentwich, M.; Gázsó, A. *NanoTrust-Dossier* **2008**, Nr. 006
- [17] Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8706
- [18] Jiang, G.; Niederhauser, T. L.; Fleming, S. A.; Asplund, M. C.; Linford, M. R. *Langmuir* **2004**, 20, 1772
- [19] Heintz, A. S.; Fink, M. J.; Mitchell, B. S. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 3984
- [20] Verdoni, L. P.; Fink, M. J.; Mitchell, B. S. *Chemical Engineering Journal* **2011**, 172, 591
- [21] Jariwala, B. N.; Kramer, N. J.; Petcu, M. C.; Bobela, D. C.; van de Sanden, M. C. M.; Stradins, P.; Ciobanu, C. V.; Agarwal, S. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 20375
- [22] Calder, S.; Boies, A.; Lei, P.; Girshick, S.; Roberts, J. *Chem. Mater* **2011**, 23, 2917
- [23] Mangolini, L.; Thimsen, E.; Kortshagen, U. *Nano Lett.* **2005**, 5, 655

- [24] Anderson, I. E.; Shircliff, R. A.; Macauley, C.; Smith, D. K.; Lee, B. G.; Agarwal, S.; Stradins, P.; Collins, R. T. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 3979
- [25] He, Y.; Su, Y.; Yang, X.; Kang, Z.; Xu, T.; Zhang, R.; Fan, C.; Lee, S.-T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 4434
- [26] Kang, Z.; Tsang, C. H. A.; Zhang, Z.; Zhang, M.; Wong, N.; Zapien, J. A.; Shan, Y.; Lee, S.-T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 5326
- [27] Liu, S.; Yang, Y.; Sato, S.; Kimura, K. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 637
- [28] Gupta, A.; Swihart, M. T.; Wiggers, H. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 696
- [29] Li, X.; He, Y.; Talukdar, S. S.; Swihart, M. T. *Langmuir* **2003**, 19, 8490
- [30] Neiner, D.; Kauzlarich, S. M. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 487
- [31] Bley, R. A.; Kauzlarich, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12461
- [32] Zhang, X.; Neiner, D.; Wang, S.; Louie, A. Y.; Kauzlarich, S. M. *Nanotechnology* **2007**, 18, 095601
- [33] Bux, S. K.; Rodriguez, M.; Yeung, M. T.; Yang, C.; Makhluף, A.; Blair, R. G.; Fleurial, J.-P.; Kaner, R. B. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 2534
- [34] Witte, J.; Schnering, H. G. *Z. anorg. allg. Chem.* **1964**, 327, 260
- [35] Saravanan, R.; Robert, M. C. *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, 479, 26
- [36] Cuervo Reyes, E.; Nesper, R. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 2536
- [37] Loison, C.; Rosner, H. *Solid State Communications* **2010**, 150, 2076
- [38] Neiner, D.; Chiu, H. W.; Kauzlarich, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 11016
- [39] Mayeri, D.; Phillips, B. L.; Augustine, M. P.; Kauzlarich, S. M. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 765
- [40] Tilley, R. D.; Warner, J. H.; Yamamoto, K.; Matsui, I.; Fujimori, H. *Chem. Commun.* **2005**, 1833
- [41] Rosso-Vasic, M.; Spruijt, E.; Popovic, Z.; Overgaag, K.; van Lagen, B.; Grandidier, B.; Vanmaekelbergh, D.; Domínguez-Gutiérrez, D.; De Cola, L.; Zuilhof, H. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 5926
- [42] Rosso-Vasic, M.; Spruijt, E.; van Lagen, B.; De Cola, L.; Zuilhof, H. *small* **2008**, 4, 1835
- [43] Lee, D. C.; Pietryga, J. M.; Robel, I.; Werder, D. J.; Schaller, R. D.; Klimov, V. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3436
- [44] Sudeep, P. K.; Page, Z.; Emrick, T. *Chem. Commun.* **2008**, 6126
- [45] Warner, J. H.; Rubinsztein-Dunlop, H.; Tilley, R. D. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 19064

- [46] Prabakar, S.; Shiohara, A.; Hanada, S.; Fujioka, K.; Yamamoto, K.; Tilley, R. D. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 482
- [47] Yus, M.; Herrera, R. P.; Guijarro, A. *Tetrahedron Letters* **2001**, 42, 3455
- [48] Baldwin, R. K.; Pettigrew, K. A.; Ratai, E.; Augustine, M. P.; Kauzlarich, S. M. *Chem. Commun.* **2002**, 1822
- [49] Baldwin, R. K.; Pettigrew, K. A.; Garno, J. C.; Power, P. P.; Liu, G.; Kauzlarich, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1150
- [50] Shirahata, N.; Furumi, S.; Sakka, Y. *Journal of Crystal Growth* **2009**, 311, 634
- [51] Shirahata, N.; Nakanishi, T.; Furumi, S.; Sakka, Y. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, 6, 1823
- [52] Pan, X.-W.; Shi, M.-M.; Zheng, D.-X.; Liu, N.; Wu, G.; Wang, M.; Chen, H.-Z. *Materials Chemistry and Physics* **2009**, 117, 517
- [53] Zou, J.; Baldwin, R. K.; Pettigrew, K. A.; Kauzlarich, S. M. *Nano Lett.* **2004**, 4, 1181
- [54] Kornowski, A.; Giersig, M.; Vogel, R.; Chemseddine, A.; Weller, H. *Adv. Mater.* **1993**, 5, 634
- [55] Liu, S.-H.; Yang, Y.; Sato, S.; Kimura, K. *Chem. Mater* **2006**, 18, 637
- [56] Hua, F.; Swihart, M. T.; Ruckenstein, E. *Langmuir* **2005**, 21, 6054
- [57] Shirahata, N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 7284
- [58] Kang, Z.; Liu, Y.; Tsang, C. H. A.; Ma, D. D. D.; Fan, X.; Wong, N.-B.; Lee, S.-T. *Adv. Mater* **2009**, 21, 661
- [59] Zhou, Z.; Brus, L.; Friesner, R. *Nano Lett.* **2003**, 3, 163
- [60] Liu, S. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2008**, 8, 1110
- [61] Scrosati, B. *J Solid State Electrochem* **2011**, 15, 1623
- [62] http://www.grs-batterien.de/fileadmin/user_upload/Download/Wissenswertes/Infomaterial_2010/GRS_welt_der_batterien.pdf
- [63] Nishi, Y. *Journal of Power Sources* **2001**, 100, 101
- [64] Whittingham, M. S. *Prog. Solid State Chem.* **1978**, 12, 41-99
- [65] Brandt, K. *Solid State Ionics* **1994**, 69, 173
- [66] Verma, P.; Maire, P.; Novák, P. *Electrochimica Acta* **2010**, 55, 6332
- [67] Wang, W.; Kumta, P. N. *Journal of Power Sources* **2007**, 172, 650
- [68] Li, H.; Wang, Z.; Chen, L.; Huang, X. *Adv. Mater.* **2009**, 21, 4593

- [69] Patil, A.; Patil, V.; Shin, D. W.; Choi, J.-W.; Paik, D.-S.; Yoon, S.-J. *Materials Research Bulletin* **2008**, 43, 1913
- [70] Winter, M.; Besenhard, J. O.; Spahr, M. E.; Novák, P. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 725
- [71] Yu, Y. G.; Ross, N. L. *J. Phys.: Condens. Matter* **2011**, 23, 055401
- [72] Whittingham, M. S. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4271
- [73] Ohzuku, T.; Brodd, R. J. *Journal of Power Sources* **2007**, 174, 449
- [74] Cabana, J.; Monconduit, L.; Larcher, D.; Palacín, R. M. *Adv. Mater.* **2010**, 22, E170
- [75] Thomas, M. G. S. R.; Brus, P. G.; Goodenough, J. B. *Solid State Ionics* **1986**, 18-19, 794
- [76] Whittingham, M. S. *Solid State Ionics* **2000**, 134, 169
- [77] Li, W.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 54, 146
- [78] Flandrois, S.; Simon, B. *Carbon* **1999**, 37, 165
- [79] Fitzer, E.; Müller, K.; Schaefer W. *Chemistry and physics of carbon*; Walker PC: New York, **1971**; pp 193
- [80] Franklin, R. E. *Proc. R. Soc. London A* **1951**, 209, 196
- [81] Arrebola, J. C.; Caballero, A.; Gómez-Cámer, J. L.; Hernán, L.; Sánchez, L. *Electrochemistry Communications* **2009**, 11, 1061
- [82] Wang, S.; Matsumura, Y.; Maeda, T. *Synth. Met.* **1995**, 71, 1759
- [83] Mabuchi, A. *Tanso* **1994**, 165, 298
- [84] Koch, V. R. *J. Electrochem. Soc.* **1979**, 126, 181
- [85] Guyomard, D.; Tarascon, J. M. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140, 3071
- [86] Fong, R.; von Sacken, U.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, 137, 2009
- [87] Tarascon, J. M.; Guyomard, D. *Solid State Ionics* **1994**, 69, 293
- [88] Xu, K. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4303
- [89] Linden, D.; Reddy, T. B. *Handbook of Batteries*; McGraw-Hill: New York, **2002**
- [90] Arora, P.; Zhang, Z. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4419
- [91] Tanba, H. *Molding Process* **1999**, 11, 759
- [92] Ng, S.-H.; Wang, J.; Wexler, D.; Konstantinov, K.; Guo, Z.-P.; Liu, H.-K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6896
- [93] Chan, C. K.; Zhang, X. F.; Cui, Y. *Nano Lett.* **2008**, 8, 307
- [94] Kwon, Y.; Kim, H.; Doo, S.-G.; Cho, J. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 182
- [95] Du, C.; Chen, M.; Wang, L.; Yin, G. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 15692

- [96] Kang, Y.-M.; Lee, S.-M.; Kim, S.-J.; Jeong, G.-J.; Sung, M.-S.; Choi, W.-U.; Kim, S.-S. *Electrochemistry Communications* **2007**, 9, 959
- [97] Lee, J.-K.; Kung, M. C.; Trahey, L.; Missaghi, M. N.; Kung, H. H. *Chem. Mater.* **2009**, 21, 6
- [98] Kim, H.; Seo, M.; Park, M.-H.; Cho, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2146
- [99] Park, M.; Kim, M.; Joo, J.; Kim, K.; Kim, J.; Ahn, S.; Cui, Y.; Cho, J. *Nano Lett.* **2009**, 9, 3844
- [100] Lee, B.-S.; Son, S.-B.; Park, K.-M.; Seo, J.-H.; Lee, S.-H.; Choi, I.-S.; Oh, K.-H.; Yu, W.-R. *Journal of Power Sources* **2012**; 206, 267
- [101] Choi, H. S.; Lee, J. G.; Lee, H. Y.; Kim, S. W.; Park, C. R. *Electrochimica Acta* **2010**, 56, 790
- [102] Zhou, X.; Yin, Y.-X.; Wan, L.-J.; Guo, Y.-G. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2198
- [103] Sethuraman, V.; Kowolik, K.; Srinivasana, V. *J. Power Sources* **2011**, 196, 393
- [104] Kwon, Y.-J.; Cho, J. *Chem. Commun.* **2008**, 1109
- [105] Olsson, L.-F.; Olsson, A. *Acta Chemica Scandinavica* **1989**, 43, 938
- [106] Weidlein, J.; Müller, U.; Dehnicke, K. *Schwingungsspektroskopie*; Georg Thieme Verlag: Stuttgart · New York, **1982**
- [107] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*; Georg Thieme Verlag: Stuttgart · New York, **2005**; pp 40-58
- [108] Pettigrew, K. A.; Liu, Q.; Power, P. P.; Kauzlarich, S. M. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 4005
- [109] Bateman, J. E.; Eagling, R. D.; Horrocks, B. R.; Houlton, A. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 5557
- [110] Geiseler, G.; Fruwert, J.; Hüttig, R. *Chemische Berichte* **1966**, 99, 1594
- [111] Ferguson, G. A.; Rivillon, S.; Chabal, Y.; Raghavachari, K. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 21713
- [112] Webb, L. J.; Rivillon, S.; Michalak, D. J.; Chabal, Y. J.; Lewis, N. S. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 7349
- [113] Kusová, K.; Cibulka, O.; Dohnalová, K.; Pelant, I.; Valenta, J.; Fucíková, A.; Zidek, K.; Lang, J.; Englich, J.; Matejka, P.; Stepánek, P.; Bakarjieva, S. *ACS NANO* **2010**, 4, 4495
- [114] Gupta, P.; Dillon, A. C.; Bracker, A. S.; George, S. M. *Surface Science* **1991**, 245, 360

- [115] Llansalo Portolés, M. J.; Rodriguez Nieto, F.; Soria, D. B.; Amalvy, J. I.; Peruzzo, P. J.; Mártire, D. O.; Kotler, M.; Holub, O.; Gonzalez, M. C. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 13694
- [116] Tsu, D. V.; Lucovsky, G.; Davidson, B. N. *Physical Review B* **1989**, 40, 1795
- [117] Lucovsky, G. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, 227-230, 1
- [118] Osswald, J.; Fehr, K. T. *J Mater Sci* **2006**, 41, 1335
- [119] Luna-Lopéz, J. A.; Carrillo-Lopéz, J.; Aceves-Mijares, M.; Morales-Sánchez, A.; Falcony, C. *Superficies y Vacío* **2009**, 22, 11
- [120] Das, G.; Ferraioli, L.; Bettotti, P.; De Angelis, F.; Mariotto, G.; Pavesi, L.; Di Fabrizio, E.; Soraru, G. D. *Thin Solid Films* **2008**, 516, 6804
- [121] Rivillon, S.; Chabal, Y. J.; Webb, L. J.; Michalak, D. J.; Lewis, N. S.; Halls, M. D.; Raghavachari, K. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2005**, 23, 1100
- [122] Li, Y.; Galli, G. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 100, 071605
- [123] Amorim da Costa, A. M.; Duarte, A. S. R.; Amado, A. M. *Vibrational Spectroscopy* **2006**, 42, 302
- [124] Gil, F. P. S. C.; Fausto, R.; Amorim da Costa, A. M.; Teixeira-Dias, J. J. C. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, 90, 689
- [125] Klingbeil, C.; Klingebiel, U. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 2527
- [126] Wang, J.; Sun, S.; Peng, F.; Cao, L.; Sun, L. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 4941
- [127] Wilcoxon, J. P.; Samara, G. A.; Provencio, P. N. *Physical Review B* **1999**, 60, 2704
- [128] Wilcoxon, J. P.; Samara, G. A. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74, 3164

6. Anhang

Chemikalien

Die für Schutzgassynthesen verwendeten Lösungsmittel (DME, THF und Toluol) wurden mit einem Lösungsmitteltrockensystem der Firma Innovative Technology über Molekularsieb bzw. Kupfer-Kolonnen getrocknet. Bei den für die Synthesen und Funktionalisierung verwendeten Chemikalien wird der Hersteller und die Reinheit angegeben, sofern diese Daten verfügbar sind. Alle anderen Chemikalien wurden entweder selbst oder von anderen Personen synthetisiert oder waren so abgefüllt, dass eine Zuordnung des Herstellers nicht möglich war.

- 1-Octanol: Riedel-de Häen, $\geq 99,5\%$
- 1-Pentanol: Fluka, $\geq 98\%$
- 2-Methoxyethanol: Sigma-Aldrich, $\geq 99,0\%$
- 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol: Sigma-Aldrich, $\geq 99,0\%$
- Hexadecyltrimethoxysilan: Degussa, Dynasilan® 9116
- Lithiumband (0,38 mm x 23 mm): Sigma-Aldrich, $\geq 99,9\%$
- Naphthalin: Merck-Schuchardt, $\geq 99\%$
- Natriumstangen in Paraffinöl: Fluka
- Triethoxy(phenyl)silan: Sigma-Aldrich, 98 %
- Trimethoxy(propyl)silan: Degussa, Dynasilan® PTMO
- Trimethoxy(vinyl)silan: Sigma-Aldrich, 98%
- Silicium-Nanopulver: Silicon Nanopowder, 30-50 nm APS, 99 %, 70-80 m²/g SSA, Stock #0141JS, CAS #7440-21-3, Lot #0141-061410

Analytik

Die in dieser Arbeit verwendeten NMR Spektren wurden mit einem Varian Inova 300 bei Raumtemperatur aufgenommen.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte auf einem ATR-IR-Spektrometer der Firma Bruker (Model Alpha).

Die REM- und EDX-Aufnahmen erfolgen mit einem ESEM Tescan 500 PA und EDX von Oxford Instruments.

XRD-Messparamter

Raw Data Origin	BRUKER-binary V4 (.RAW)
Scan Axis	Gonio
Start Position [°2Th.]	10,0000
End Position [°2Th.]	130,0000
Step Size [°2Th.]	0,0200
Scan Step Time [s]	573,0000
Scan Type	Pre-set time
Offset [°2Th.]	0,0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [°]	9999,0000
Specimen Length [mm]	10,00
Receiving Slit Size [mm]	0,1000
Measurement Temperature [°C]	25,00
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [Å]	1,54060
K-Alpha2 [Å]	1,54443
K-Beta [Å]	1,39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0,50000
Generator Settings	40 mA, 40 kV
Diffraction Type	Theta/Theta
Diffraction Number	0
Goniometer Radius [mm]	240,00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	91,00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	No

Messzellensetup

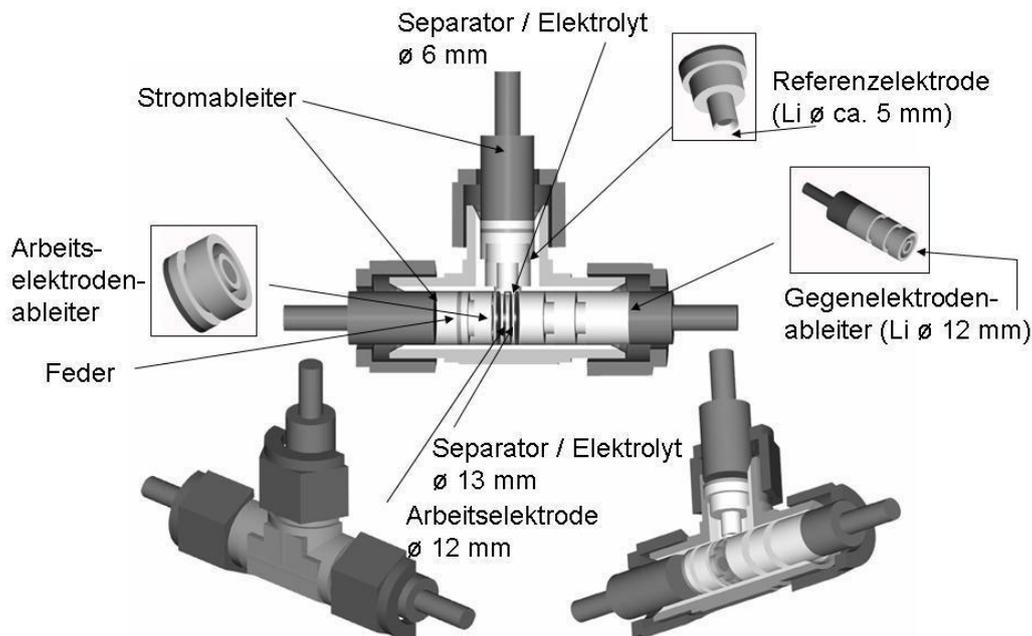


Abb. 4.62: Messzellensetup Typ: Swagelok®

Die elektrochemischen Untersuchungen in Messzellen des Typs Swagelok®. Die Zellen werden hierzu in einer Glovebox (Ar , ≤ 1 ppm O_2 , ≤ 1 ppm H_2O) zusammengesetzt. Die verwendeten Stromableitern bestehen aus mit Polypropylen ummantelten Edelstahl (Spezifikation 1.4301). Die Ummantelung soll Elektrolytkontakt und eine damit verbundene Mischpotentialbildung unterbinden. Um einen Kurzschluss zu vermeiden wird der Kontakt der Elektroden durch eine dünne Mylar®-Folie (PET 75 μm) verhindert. 6 Freudenberg-Vliese FS2190 (PP, 230 μm) mit einem Durchmesser von 12 mm dienen als Separatoren. Desweiteren wurden 3 Freudenberg-Vliese FS2190 mit einem Durchmesser von 5 mm an der Referenzelektrode angebracht. Für die Referenzmessungen wurde ein Elektrolyt der Zusammensetzung EC/DEC (3:7), 1 M LiPF_6 + 2% Vinylencarbonat verwendet. Die Separatoren wurden hierbei mit 120 μl (12 mm \varnothing) und 30 μl (5 mm \varnothing) Elektrolyt getränkt. Als Referenzelektrode wird eine Li/Li^+ Elektrode verwendet.

Cyclovoltammetrie

Die Messungen erfolgen auf einem Gerät der Marke Biologic mit einem Spannungsvorschub von $50 \mu\text{V s}^{-1}$.

Konstantstromzyklisierungen

Diese Messungen erfolgten auf einem Gerät der Marke Maccor-Test Series 4000.

Tab. 4.23: Das verwendete Zyklierprogramm

Zyklus 1	Konstantstromladen	Lithierung der Anode	0.1 C → 0.005 V
	Konstantspannungsladen	Lithierung der Anode	4 h @ 0.005 V
	Konstantstromentladen	Delithierung der Anode	0.1 C → 1.5 V
Zyklus 2	Konstantstromladen	Lithierung der Anode	0.2 C → 0.005 V
	Konstantspannungsladen	Lithierung der Anode	3 h @ 0.005 V
	Konstantstromentladen	Delithierung der Anode	0.2 C → 1.5 V
Zyklus 3	Konstantstromladen	Lithierung der Anode	0.3 C → 0.005 V
	Konstantspannungsladen	Lithierung der Anode	2 h @ 0.005 V
	Konstantstromentladen	Delithierung der Anode	0.3 C → 1.5 V

Zyklus 4-50	Konstantstromladen	Lithierung der Anode	0.5 C → 0.005 V
	Konstantspannungsladen	Lithierung der Anode	1 h @ 0.005 V
	Konstantstromentladen	Delithierung der Anode	0.5 C → 1.5 V

Elektrodenherstellung

Tab. 4.24: Elektrodenherstellung Ansatz 14

Bezeichnung:	V14
Anmerkung:	Materialien wurden vor der Verarbeitung mit dem Mörser vermahlt
Zusammensetzung:	10% Na-CMC (5760125/32168305 6/462 Walocel CRT 2000PPA12, Wolff Celluloses GmbH & Co. KG) 75 % Elektrodenmaterial V14 15 % Leitfähigkeitsadditiv Leitruß (Leitruß+CNTs; Nstr.A.Mat.) Für einen 1 Gramm Ansatzmenge: 4,3 Gramm Lösungsmittel entionisiertes Wasser und 0,05 g Stabilisierungsmittel Tensid (potassium polyarylphenyl ether phosphate; Rhodia)
Nassfilmstärke:	Die Nassfilmstärke betrug 50 µm

Tab. 4.25: Elektrodenherstellung Ansatz 15

Bezeichnung:	V15
Anmerkung:	Materialien wurden vor der Verarbeitung mit dem Mörser vermahlt
Zusammensetzung:	10% Na-CMC (5760125/32168305 6/462 Walocel CRT 2000PPA12, Wolff Celluloses GmbH & Co. KG) 75 % Elektrodenmaterial V15 15 % Leitfähigkeitsadditiv Leitruß (Leitruß+CNTs; Nstr.A.Mat.) Für einen 1 Gramm Ansatzmenge: 4,3 Gramm Lösungsmittel entionisiertes Wasser und 0,05 g Stabilisierungsmittel Tensid (potassium polyarylphenyl ether phosphate; Rhodia)
Nassfilmstärke:	Die Nassfilmstärke betrug 50 µm
Kalandrieren	Es wurden sowohl unkalandrierte als auch kalandrierte Proben hergestellt

Tab. 4.26: Elektrodenherstellung Ansatz 18

Bezeichnung:	V18
Anmerkung:	Materialien wurden vor der Verarbeitung mit dem Mörser vermahlt
Zusammensetzung:	10% Na-CMC (5760125/32168305 6/462 Walocel CRT 2000PPA12, Wolff Celluloses GmbH & Co. KG) 75 % Elektrodenmaterial V18 15 % Leitfähigkeitsadditiv Leitruß (Leitruß+CNTs; Nstr.A.Mat.) Für einen 1 Gramm Ansatzmenge: 7,3 Gramm Lösungsmittel entionisiertes Wasser und 0,05 g Stabilisierungsmittel Tensid (potassium polyarylphenyl ether phosphate; Rhodia)
Nassfilmstärke:	Die Nassfilmstärke betrug 50 µm

Berechnungen zu SiNP anhand von Näherungsformeln

Für die Berechnung wieviele Si-Atome die SiNP enthalten wird zunächst ausgerechnet wieviele Si-Atome sich in einem nm^3 befinden:

$$M(\text{Si}) = 28,085 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\rho(\text{Si}) = 2,336 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = 2,336 \cdot 10^{-21} \text{ g} \cdot \text{nm}^{-3}$$

$$N_A = 6,022141 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\rho_V = \frac{\rho(\text{Si})}{M(\text{Si})} \cdot N_A = 50,09 \text{ nm}^{-3}$$

Durch Einsetzen der Werte in die Formel für ρ_V erhält man als Ergebnis, dass sich 50,09 Si-Atome pro nm^3 befinden. Mit diesem Wert kann nun die Gesamtanzahl von Si-Atomen in SiNP bestimmt werden, in dem man sich das Volumen sphärischer Partikel verschiedener Größen ausrechnet und mit ρ_V multipliziert. Die so erhaltenen Werte stimmen gut mit in der Literatur erwähnten überein.^[42,127,128] Auf diese Weise lässt sich auch bestimmen wieviele Si-Atome oxidiert wurden bei Ausbildung diverser Oxidschichtdicken. Man berechnet hierzu wie groß der restliche sphärische Si-Kern ist, berechnet seine Atomanzahl und zieht diese von der Gesamtanzahl der Si-Atome im ursprünglichen Partikel ab.

Zur Berechnung der oberflächlichen Atome dient das Paper „*Efficient Surface Grafting of Luminescent Silicon Quantum Dots by Photoinitiated Hydrosilylation*“.^[56] Hierbei wird anhand der im Paper angegebenen Werte für die Gesamt-Si-Atomanzahl ($N_{\text{ges.}}$) der Radius einer Kugel berechnet und mit diesem die Oberfläche berechnet.

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot N_{\text{ges}}}{4 \cdot \pi \cdot \rho_V}}$$

Dividiert man die angegebene Anzahl der Oberflächenatome durch die Oberfläche erhält man die Anzahl der Si-Atome pro nm^2 . Dieser Wert liegt bei 7,89 Si-Atomen pro nm^2 .