

Manuel Kaschowitz, BSc

Inherent leitfähige Binder für hochkapazitative Batterieelektroden basierend auf quervernetzenden Biopolymeren

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades
Diplom-Ingenieur
Masterstudium Technische Chemie

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer

Univ.-Prof. Dipl.Ing. Dr.techn. Franz Stelzer

Institut für Chemische Technologie von Materialien

Mag.rer.nat Dr.rer.nat. Stefan Spirk
Dipl.-Ing. Dr.sc.ETH Stefan Freunberger

EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

AFFIDAVIT

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources. The text document uploaded to TUGRAZonline is identical to the present master`s thesis.

Datum/ Date

Unterschrift/ Signature

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mich nicht nur während dieser Diplomarbeit, sondern auch während meines gesamten Studiums unterstützt und begleitet haben.

Besonders bedanken möchte ich mich bei meinen Betreuern Dr. Stefan Freunberger, Dr. Stefan Spirk und Prof. Dr. Franz Stelzer, die mir sowohl mit Rat und Tat zur Seite standen, mich mit ihrem umfangreichen Fachwissen und immer neuen konstruktiven Vorschlägen bei der Erstellung dieser Arbeit begleiteten, als auch des Öfteren für eine sportliche Herausforderung sorgten.

Ebenso möchte ich Herrn Johann Schlegl für die Herstellung der Leitfähigkeitszelle und Prof. Gregor Trimmel für den Zugang zur Glovebox und der Mitbenutzung der Bedampfungsanlage meinen Dank aussprechen.

Auch meinen Kollegen am ICTM möchte ich recht herzlich danken. Durch das angenehme Arbeitsklima, das auch nicht zuletzt von so manchem guten Essen versüßt wurde, ging die Arbeit um vieles leichter von der Hand. Ein besonderer Dank gilt den Kollegen der Arbeitsgruppe Spirk für das freundschaftliche Verhältnis innerhalb und außerhalb der Universität.

Des Weiteren möchte ich mich bei meiner Freundin bedanken, die viel Zeit und Geduld aufbrachte, um mir bei der Korrektur meiner Diplomarbeit zur Seite zu stehen.

Zum Schluss gilt mein herzlicher Dank noch meinen Eltern, die mir mein Studium ermöglichten, mich in vielerlei Hinsicht tatkräftig unterstützten und mir meinen Ausbildungsweg finanzierten.

Kurzfassung

Die Bedeutung von Lithium-Ionen Akkumulatoren als Energiespeicher nimmt immer weiter zu. Durch deren vorwiegenden Einsatz in mobilen elektronischen Geräten steigt die Anforderung nach immer kleineren Energiespeichern mit möglichst hoher Energie. In dieser Arbeit wurden Vorstufen zur Entwicklung von neuartigen inherent leitfähig Bindermaterialien basierend auf Biopolymeren für Hochkapazitäts Elektroden durchgeführt. Die derzeit als Ersatz für Interkalationsmaterialien untersuchten Aktivmaterialien wie Silicium, weisen eine um etwa eine Größenordnung höhere Kapazität auf. Die größte Schwierigkeit beim Einsatz in Elektroden stellt die Volumenänderung von mehreren hundert % beim Zyklisierungsprozess dar. Insbesondere der elektronische Kontakt mit dem üblicherweise verwendeten Leitruß ist unzureichend und führt zu Kapazitätsverlust aufgrund von Kontaktverlust. Das ideale Bindermaterial würde folgende Eigenschaften vereinen: 1. Elektronische und ionische Leitfähigkeit 2. Haftung auf Stomabnehmer und Aktivmaterial 3. Toleranz gegenüber Volumenänderungen. Dieses Ziel sollte durch die Quervernetzung von den Polysacchariden Alginat und Pektin mit mehrprotonigen Säuren erreicht werden. Als Leitfähigkeitsadditiv wurde Polyanilin in der Polymermatrix verankert. Ausgehend von Anilin, wurden in einer in situ Reaktion mit unterschiedlichen Polysacchariden, Quervernetzern und dem Oxidationsmittel Ammoniumperoxodisulfat in ihren Eigenschaften stark differierende Proben hergestellt. Nach diversen Reinigungsschritten wurden die Proben mittels Impedanzmessung, ATR-IR Spektroskopie und Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. Es konnten Zusammenhänge zwischen Quervernetzung, Morphologie und Leitfähigkeit gewonnen werden. Der Einsatz von Alginat mit Phytinsäure lieferte hinsichtlich einer hohen elektrischen Leitfähigkeit die besten Ergebnisse. Ebenfalls einen großen Einfluss hatten die durchgeführten Reinigungsmethoden. Es konnten Leitfähigkeitsunterschiede von bis zu zwei Zehnerpotenzen durch unterschiedliche Aufarbeitungsprozesse gemessen werden. Ausgehend von Bindermaterialien mit hohen elektrischen Leitfähigkeiten, wurde auch die Einlagerung von Aktivmaterialien in die Bindermatrix untersucht. Dies führte bereits nach der Zugabe von 20 wt% SiO₂ Nanopartikel zu einem erheblichen Abfall der Leitfähigkeit. Zum Schluss wurden auch die Hafteigenschaften von Bindersuspensionen auf Kupferfolie betrachtet. Hierbei zeigte sich, dass schlecht vernetzte Proben deutlich homogenere und

elastischere Schichten auf dem Stromabnehmer bildeten als höher vernetzte. Weitere Untersuchungen der Quervernetzungsmechanismen, der Interaktion zwischen Polyanilin und Polysaccharid sowie die Einlagerung von Aktivmaterialien werden im Anschluss an diese Arbeit durchgeführt.

Abstract

The importance of lithium-ion accumulators used as energy storage has been increasing rapidly. The demand for energy storages with decreasing sizes and increasing capacity rises, because of the main field of application in mobile and electronic devices. In the following work the development of novel binder-materials based on biopolymers for the use in highcapacity electrodes has been implemented. Present active materials like silicium which are examined to replace intercalation materials have an one order of magnitude greater capacity. The change in volume of several 100% during the cycling process ist the major difficulty for a use in electrodes. Especially, the electronic contact which is usually made by conductive soot is insufficient and causes capacity loss because of contact loss. The following properties would be united in the ideal binder material: 1. electronic and ionic conductivity 2. good adhesion on current collector and active material 3. tolerance towards change in volume. This target should be reached by crosslinking polysaccharides (alginate and pectin) with different acids. Polyanilin has been inserted into the polymer matrix as additive, providing conductivity. Based on aniline, a plurality of samples has been manufactured by an in situ reaction with different polysaccharides, crosslinkers and the oxidizing agent ammoniumperoxodisulfate. After various treatment stages, the samples have been characterised via impedance measurement, ATR-IR spectroscopy and scanning electron microscopy. Relationships between the crosslink and the morphology with the conductivity could be established. The use of alginate in combination with phytic acid achieved in reference to a high electric conductivity led to the best results. The implemented cleaning methods have also a great influence on the conductivity. The different processing steps differences in conductivity up to two orders of magnitude. The amount of active material, which has been inserted into the binder matrix with high electric conductivity, has been analysed. However after the addition of 20 wt% SiO₂ nanoparticles there was a considerable decrease of the conductivity. At the end the adhesion properties between binder suspensions and copper foil have been investigated. This examination showed that poorly cross-linked samples lead to clearly more homogenous and more elastic layers than higher cross-linked samples. Referring to this work, further investigations of the crosslink

mechanisms, the interaction between polyanilin and polysaccharide as well as the storage of active material will be executed.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Motivation	1
2.	Theoretischer Hintergrund	4
2.1.	Lithium-Ionen Batterien	4
2.1.1.	Anodenmaterialien	8
2.2.	Polyanilin	16
2.2.1.	Struktur und Leitfähigkeit	16
2.2.2.	Synthese von Polyanilin	18
2.3.	Quervernetzung von Alginat und Pektin	21
3.	Durchführung, Ergebnisse und Interpretation	25
3.1.	Charakteristika einer Bindermatrix	25
3.2.	Erlangen der Leitfähigkeit durch Polymerisation von Anilin	26
3.3.	Reinigung der Bindermaterialien	29
3.4.	Charakterisierung der Bindermatrix mittels Impedanzmessung	37
3.5.	Betrachtung der Bindermatrix mittels Rasterelektronenmikroskopie	47
3.6.	Optische Untersuchung der Haftfestigkeit	49
3.7.	Einlagerung von Aktivmaterial in die Matrix	50
4.	Zusammenfassung und Ausblick	53
5.	Experimentelles	55
5.1.	Geräte	55
5.2.	Chemikalien	56
5.3.	Herstellung der Proben	57
5.4.	Probenvorbereitung und Messung	59
6.	Appendix	60
6.1.	Abkürzungsverzeichnis	60
6.2.	Literaturverzeichnis	61
6.3.	Abbildungsverzeichnis	65
6.4.	Tabellenverzeichnis	66

1. Einleitung und Motivation

Seit vielen Jahren nimmt der kommerzielle Einsatz von Lithium-Ionen-Batterien in tragbaren Geräten, wie Mobiltelefonen, Laptops, Camcorder und ähnlichen elektronischen Anwendungen, immer mehr zu. Deren unübertroffene Eigenschaften erwecken nun Hoffnungen auf eine breite Anwendung in der Elektromobilität. Durch den Einsatz als Schlüsseltechnologie in der Fahrzeugindustrie als alternative Energiequelle, steigen die Anforderungen auf Lithium basierende Akkumulatoren hinsichtlich des Gewichts und der Kapazität stetig an. (1) Um langfristig erfolgreich zu sein, braucht es jedoch massive Fortschritte bezüglich Energiedichte, Materialnachhaltigkeit und Kosten. Um dieses Ziel zu erreichen, werden radikal neue Aktivmaterialien untersucht und der Ersatz von Graphit als Interkalationsanode durch Legierungs- oder Konversionsmaterialien erprobt. Der Einsatz solcher neuartigen Materialien erlaubt theoretisch einen großen Sprung in der Energiedichte, bringt jedoch gleichzeitig Probleme mit den viel höheren Anforderungen an Ionen und Elektronenleiter in den Elektroden mit sich. Ansätze die Kosten zu reduzieren beinhalten u.a. den Einsatz von Natrium anstatt von Lithium, da es einerseits sehr ähnliche chemische Eigenschaften aufweist und andererseits aufgrund der Häufigkeit wesentlich besser zugänglich ist.

Eine typische Methode zur Herstellung einer Lithium-Ionen Batterieelektrode beinhaltet die Vermengung von Aktivmaterial mit leitfähigem Kohlenstoffadditiv und der Zugabe eines Polymerbinders in einem Lösungsmittel. Der hergestellte Slurry wird anschließend gleichmäßig auf einen Stromabnehmer aufgebracht und getrocknet. Viele Untersuchungen und Entwicklungen haben sich primär auf die Synthese des Aktivmaterials konzentriert und verbesserten dadurch die Eigenschaften des Speichermaterials. Weniger Forschungsarbeit wurde auf die elektrisch inaktiven Komponenten der Elektrode aufgewandt, wie z.B. den Binder. Einige Studien haben gezeigt, dass wichtige Batterieeigenschaften, wie Zyklenstabilität und irreversibler Kapazitätsverlust, eng mit den Bindereigenschaften verbunden sind. Elektrochemische Aktivmaterialien mit hohen Kapazitäten weisen oft große Volumenexpansionen während des Insertionsprozesses auf. Dies stellt hohe Ansprüche an die Binderstruktur, um die Integrität in der Elektrode zwischen dem Aktivmaterial und dem Leitfähigkeitsadditiv zu gewährleisten. (2) (3) (4) (5)

Ein Beispiel für die Erhöhung der Energiedichte in einer Batterie ist der Einsatz von Silicium als Aktivmaterial in der negativen Elektrode. Solche Elektroden stellen durch die Legierung von Lithium in das Aktivmaterial sehr hohe theoretische Kapazitäten (ca. 3600 mAh g^{-1}) zur Verfügung. Mit dieser, auf Silizium basierenden Hochkapazitätselektrode, ist jedoch auch eine Volumenexpansion (ca. 400%) während des Insertionsprozesses von Lithium in die Elektrode verbunden. Daraus ergibt sich eine hohe mechanische Belastung des Materials und der Binderstruktur und dies führt zu einem irreversiblen Kontaktverlust innerhalb der Kompositelektrode. Um dieses Problem zu lösen, haben sich Forschungen auf die Entwicklung eines neuen Binders als Alternative zu konventionellen Polymerbindern wie Polyvinylidenfluorid (PVDF) konzentriert. Trotz der beachtlichen Verbesserungen der elektrochemischen Eigenschaften von auf Silizium basierenden Anoden und deren Bindern, wirken die große Volumenexpansion und die damit verbundene geringe Zyklenstabilität weiterhin einem kommerziellen Gebrauch entgegen. (6) (7) (8)

Im Zuge dieser Arbeit sollen Vorstudien zur Herstellung eines neuen Bindermaterials für Hochkapazitätselektroden durchgeführt werden. Ausgehend von den Biopolymeren Alginat und Pektin, soll durch die Quervernetzung mit natürlich vorkommenden Carbonsäuren und Phosphorsäurederivaten eine Polymermatrix gebildet werden, in der sich Leitfähigkeitsadditive homogen verteilen. Hierzu wird Anilin in einer in situ Reaktion mit einem Polysaccharid und einem Quervernetzer zu dem leitfähigen Polymer Polyanilin umgewandelt und in die Bindermatrix eingebaut. Die Charakterisierung und die Bestimmung der elektrochemischen Eigenschaften der hergestellten Materialien, soll über ATR-IR Spektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie und Impedanzmessung durchgeführt werden.

Der Vorteil dieser Methode ist der teilweise Einsatz von regenerativen Naturprodukten, die Vermeidung von organischen Lösungsmitteln während der Materialsynthese durch Arbeiten in wässrigen Systemen und der vollständige Verzicht auf fluorierte Binderbestandteile. Das Biopolymer Pektin kann z.B. aus pektinreichen Abfallprodukten wie Apfel- oder Citrusfrüchtetrester, gewonnen werden. Die Darstellung von Alginsäure erfolgt unter anderem durch Extraktion aus der Braunalge. (9) (10) Ebenso bieten die Quervernetzer Phytinsäure und Zitronensäure die Möglichkeit einer Gewinnung aus erneuerbaren Rohstoffen. Durch Vermeidung oder Reduzierung von synthetischen Edukten bei der Elektrodenherstellung, soll aber nicht nur der Nachhaltigkeitscharakter gestärkt werden,

sondern auch die Vorteile, die diesen Naturprodukten innewohnen, auf die Eigenschaften der Anode bestmöglich übertragen werden.

2. Theoretischer Hintergrund

2.1. Lithium-Ionen Batterien

Lithium-Ionen Batterien sind die am weitesten verbreiteten Sekundärbatteriesysteme in transportablen elektronischen Geräten. Verglichen mit konventionellen wässrigen Akkumulatoren, wie Nickel-Cadmium oder Nickel-Metallhydrid Energiespeichern, weisen Lithium-Ionen Zellen eine um den Faktor 2,5 höhere Energiedichte, höhere Betriebsspannungen, weniger Selbstentladung und einen geringeren Wartungsaufwand auf. (11) Durch ihren Einsatz in der Unterhaltungselektronik sowie Anwendungen in der Raumfahrt, im Militär und in der Automobilindustrie, steigen die Ansprüche hinsichtlich der spezifischen Energie (Wh/kg) und der Energiedichte (Wh/l) von Lithium-Ionen Batterien. (12) Diese Anforderungen können durch Weiterentwicklung und Optimierung von Kathoden und Anodenmaterialien sowie durch die Auswahl geeigneter Elektrolyte und Separatoren erreicht werden. Da sich diese Arbeit mit der Entwicklung eines neuen Bindermaterials für Hochkapazitätselektroden befasst, wird der Schwerpunkt dieses theoretischen Überblicks auf Anodenmaterialien in Lithium-Ionen Batterien mit den Aktivmaterialien Silizium und Siliziumkompositverbindungen gelegt.

Der generelle Aufbau einer Elektrode erfolgt durch schichtförmiges Auftragen von Elektrodenmaterialien auf einen Stromabnehmer (Anode: Kupfer; Kathode Aluminium). Für den Beschichtungsvorgang wird eine Suspension aus Aktivmaterial, Bindermaterial, Leitfähigkeitszusatz und Lösungsmittel hergestellt. Das Bindemittel wird in der Elektrode hinsichtlich einer guten Kohäsion zwischen den Partikeln des Aktivmaterials und einer ausreichenden Haftung der gesamten Elektrode auf dem Stromabnehmer eingesetzt. Bei handelsüblichen Lithium-Ionen Batterien wird hierfür Polyvinylidendifluorid (PVDF) eingesetzt. Aufgrund der Unlöslichkeit dieses Polymers in wässrigen Medien, wird das Lösungsmittel N-Methylpyrrolidon (NMP) für die Suspensionsherstellung verwendet. Als Leitfähigkeitszusatz dient Ruß. Da es sich bei diesen Additiven um inaktive Materialien bezüglich der Interkalation von Lithiumatomen handelt, ist man bemüht den Einsatz gegenüber dem Aktivmaterial möglichst gering zu halten. Die Größenordnungen betragen 1–5 % für Ruß und 2–8 % für PVDF. Nach Herstellung der Elektroden wird der Hohlraum innerhalb der Elektrode und zwischen Anode und Kathode mit einem Elektrolyten aufgefüllt.

Dieser besteht bei handelsüblichen Zellen aus einer Lithiumsalzlösung (z.B. LiPF_6) in einer Mischung aus zyklischen und linearen organischen Verbindungen als Lösungsmitteln. Um einen Kurzschluss in der fertigen Batterie durch direkten Kontakt zwischen Anode und Kathode zu vermeiden, wird eine mikroporöse Membran (aus Polyethylen oder Polypropylen) als Separator eingesetzt. (13)

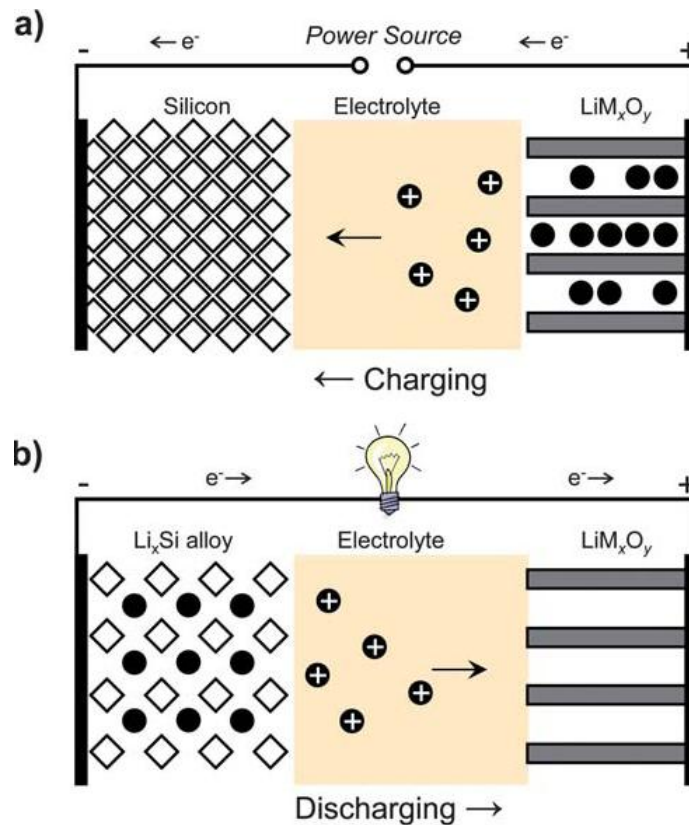


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen Batterie mit einer Silizium Anode und einer Metalloxid Kathode a. Ladeprozess, b. Entladeprozess (14)

Lithiumbatterien bestehen aus einer oder mehreren elektrochemischen Zellen, die parallel oder in Serie geschaltet sind, um die gewünschte Spannung zu erhalten. In Abbildung 1 ist eine solche Zelle während des Lade- und Entladevorgangs schematisch dargestellt. Die Anode und die Kathode sind durch eine lithiumpermeable Membran innerhalb der Zelle voneinander getrennt. Die beiden Elektroden werden durch einen externen Schaltkreis verbunden. Während des Ladevorganges fließen Elektronen durch eine äußere Energiequelle von der Kathode über den äußeren Stromkreis zur Anode. Gleichzeitig kommt es zur

Auslagerung von Lithiumionen in der Kathode und zu ihrer Einlagerung in der negativen Elektrode. Als Transportmedium dient der Elektrolyt. Die Energieabgabe der Zelle, welche den Entladevorgang darstellt, ist der reversible Prozess. (14)

Die offene Zellspannung (V_{oc}) ergibt sich aus der Klemmspannung ohne angeschlossene Last und ist proportional der Differenz zwischen Kathoden- und Anodenpotential. F ist die Faraday Konstante.

$$V_{oc} = \frac{\mu_{Kathode} - \mu_{Anode}}{F} \quad (1)$$

Ein typischer Wert für die Zellspannung liegt in der Lithiumzelle zwischen 3 und 4 Volt. (14)

Die Bemühungen die Gesamtkapazität (mAh/g) einer Lithium-Ionen Zelle zu erhöhen, können sowohl durch den Austausch des gebräuchlichen Lithiumcobaltoxids in der Kathode, als auch durch den Austausch von Kohlenstoff in der Anode erreicht werden. In der Regel wird die Gesamtkapazität einer Zelle durch die jeweilige Kapazität von Kathode und Anode ausgedrückt.

$$\begin{aligned} \text{Gesamtkapazität} \left(\frac{\text{mAh}}{\text{g}} \right) &= \frac{1}{(1/CA) + (1/CC) + (1/QM)} \\ &= \frac{CA * CC * QM}{CA * QM + CC * QM + CA * CC} \end{aligned} \quad (2)$$

CA und CC stehen für die theoretische Kapazität der Anode und Kathode. Der Term $1/QM$ beschreibt die spezifische Masse der anderen Zellkomponenten wie Elektrolyt, Separator Stromabnehmer und Gehäuse des Akkumulators. Der Wert für Kohlenstoff als Aktivmaterial in der negativen Elektrode beträgt CA 372 mAh/g, für LiCoO_2 in der Kathode wurde 132 mAh/g für CC ermittelt. Da der Wert QM stark von der Dimension und Geometrie der Zelle

abhängt, kann die Gesamtkapazität eines Akkumulators nur im Bezug auf eine spezielle Batterieart angegeben werden. Für eine Batterie von Sony 18650G8 mit QM 130,4 mAh/g ergibt sich eine Kapazität von 2550 mAh bei 46 g Gesamtgewicht (55,44 mAh/g). (12)

Durch den Einsatz anderer Kathodenmaterialien kann die spezifische Kapazität für CC auf 160-200 mAh/g gesteigert werden. Beispiele für diese neuartigen Verbundmaterialien sind $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ (15), $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{(1-2x)}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ (16) oder LiFePO_4 Olivine. (17) Der Einsatz dieser Interkalationsmaterialien in der Kathode würde jedoch lediglich zu einer Steigerung von 9-18% der Gesamtkapazität der Zelle führen. Um eine wesentlich höhere Gesamtenergie zu erreichen, müssen sowohl Anoden- als auch Kathodenkapazität verbessert werden. Eine weitere Möglichkeit besteht auch in der Erhöhung der Spannung. Beispiele hierfür sind $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ und LiCoPO_4 auf der Kathodenseite, die ca. 5V vs. Li/Li^+ aufweisen. Sehr viel höhere Kapazitäten als mit Interkalationsmaterialien können durch den Einsatz von Konversionselektroden erreicht werden. An der Anode sind dies z.B. Legierungsreaktionen gemäß $x\text{Li}^+ + x\text{e}^- + \text{Si} \leftrightarrow \text{Li}_x\text{Si}$ oder Konversionsreaktionen gemäß $\text{M}_a\text{-X}_b + (b*n)\text{Li}^+ + (b*n)\text{e}^- \leftrightarrow a\text{M} + b\text{Li}_n\text{X}$ (M = Übergangsmetalle, X = z.B. H, N, P, Cl, O...).

2.1.1. Anodenmaterialien

Leistungssteigerung kann aber auch durch den Austausch von Kohlenstoff oder Graphit an der Anode erfolgen. In Abbildung 2 sind die spezifischen Speicherkapazitäten bedeutender Anodenmaterialien dargestellt.

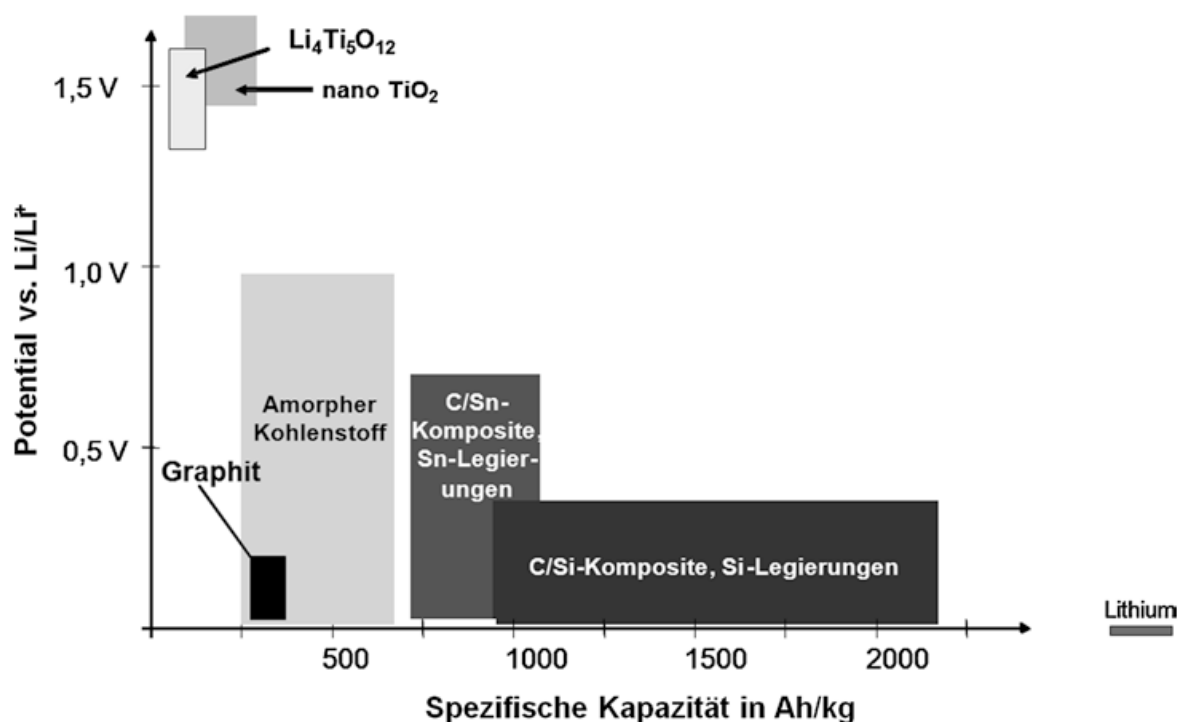


Abbildung 2: Spezifische Speicherkapazität und Potential gegenüber Li/Li⁺ bedeutender Anodenmaterialien (13)

Reines Lithium besitzt mit 3860 mAh/g eine sehr hohe spezifische Kapazität. Durch Zyklisierungsprozesse sinkt die Kapazität durch mehrmalige Auflösung und Neubildung des reinen Lithiums aufgrund von Nebenreaktionen sehr stark, sodass die 2-3fache Menge an Aktivmaterial eingesetzt werden muss, um mehrere dutzend Zyklen zu erreichen. Durch die ungleichmäßige Abscheidung und der Bildung von Dendriten, kann es zum Durchstoßen der Separatorfolie und zu einem Kurzschluss des Akkumulators kommen. (18) (19) Um zyklenstabile Zellen zu erhalten, werden anstatt metallischem Lithium in heutigen Lithium-Ionen Batterien sogenannte Interkalationsmaterialien eingesetzt. Dieser Einlagerungsprozess ist, z.B bei Kohlenstoff als Aktivmaterial, fast vollständig reversible und es tritt keine

Dendritenbildung auf. (20) (21) Jedoch liefert Graphit und Kohlenstoff eine wesentlich niedrigere spezifische Kapazität. Durch die Verwendung von Metallen und intermetallischen Verbindungen als Aktivmaterial, lässt sich eine deutliche Steigerung der Lithiumspeicherkapazität erzielen. (13)

Die höchsten spezifischen Kapazitäten konnten bei reinen Siliziumanoden festgestellt werden. Bei Untersuchungen dieser Legierungsreaktion wurden für das Li-Si Phasendiagramm vier intermetallische Verbindungen identifiziert: $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ und $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$. Daraus ergibt sich, dass im Idealfall jedes Siliziumatom 4,4 Lithiumatome speichern kann. Damit weist Silizium als Anodenmaterial eine theoretische höchstmögliche Kapazität von 4200 mAh/g auf. (22) (23) (24)

Reines Silizium ergab bei Untersuchungen beim ersten Interkalationszyklus eine Kapazität von 3260 mAh/g während des Ladevorgangs und eine Entladekapazität von 1170 mAh/g. Dies ergibt eine coulombische Effizienz (Entladekapazität/Ladekapazität) von lediglich 35%. Nach weiterer Zyklisierung konnte ab dem fünften Zyklus nur noch eine reversible Kapazität von unter 500 mAh/g festgestellt werden. (25) Schuld an diesem hohen Kapazitätsverlust ist eine enorme Volumenexpansion von ca. 400 % der Siliziumanode während des Legierungsprozesses. Diese Ausdehnung verhält sich linear zur Menge an eingelagertem Lithium und führt zur irreparablen Beschädigung der Anode wenn keine entsprechenden Elektrodenkonstruktionen (d.h. Binder und Leitfähigkeitsadditiv) verwendet wird. (26) Die volumetrische Expansion durch die Interkalation von Lithium in planare Graphitschichten liegt bei knapp über 10%. Daraus resultiert eine hohe Reversibilität und Stabilität über eine Vielzahl von Zyklen. (27)

Basierend auf Analysen mit Röntgenbeugung (XRD), Kernspinnresonanzspektroskopie (NMR) und Rasterkraftmikroskopie (AFM), konnten drei grundlegende Materialveränderungen beim Gebrauch von Silizium als Aktivmaterial in der Anode festgestellt werden. (28) Die Ergebnisse sind in Abbildung 3 dargestellt.

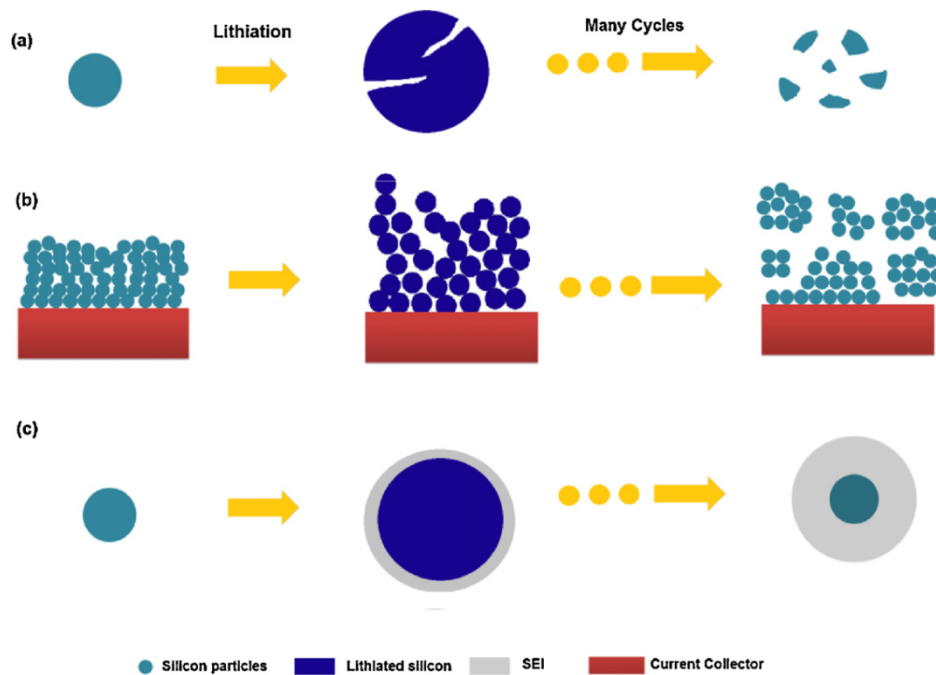


Abbildung 3: Mechanismen der Beschädigung der Silizium Elektrode a. Materialzerfall b. Morphologie und Volumenänderungen der gesamten Elektrode c. Fortwährendes Wachstum der SEI (28)

- a. *Materialzerfall*: Die große Volumenexpansion und Kontraktion während des Ein- und Auslagerungsprozesses verursacht große Spannungen im Material. Diese Beanspruchung kann zum Brechen und Pulverisieren des Si-Materials und dem damit verbundenen Verlust des elektrischen Kontakts und der Gesamtkapazität führen. Der Mechanismus des Materialzerfalls ist hauptverantwortlich für den großen Kapazitätsverlust, besonders bei Si-Bulkmaterialien, Filmen und großen Partikeln. AFM-Untersuchungen der Anodenoberfläche haben gezeigt, dass der Materialzerfall in erster Linie während des Lithiumextraktionsprozesses stattfindet. Durch Verwendung von Si-Nanopartikeln kann dies jedoch verhindert werden. (12) (27) (28) (29)
- b. *Morphologie und Volumenänderungen der gesamten Elektrode*: Die großen Volumenexpansionen haben auch Einfluss auf die Beschaffenheit der Elektrode. Während des Interkalationsprozesses dehnen sich Silizium-Partikel aus und beeinflussen sich gegenseitig. Durch die Auslagerung von Lithium schrumpfen die Partikel des Aktivmaterials. Es kommt zum Verlust des elektrischen Kontakts und der Konnektivität zwischen den Partikeln. Dies hat einen Kapazitätsverlust zur Folge und

durch die großen Volumenänderungen kann es auch zu Auswirkungen auf den gesamten Zellaufbau kommen. (28)

- c. *Kontinuierliches Wachstum der Solid Electrolyte Interface (SEI)*: An der Grenzfläche zwischen negativer Elektrode und Lösungsmittel herrschen stark reduzierende Bedingungen. Es kommt zur Zersetzung des Lösungsmittel und seiner Additive. Dies führt, bei Anwesenheit von organischen Carbonaten, zur Bildung von schwerlöslichen Alkylcarbonaten $\text{Li}[\text{OC}(\text{O})\text{OR}]$ und $\text{Li}_2[\text{OC}(\text{O})-(\text{CHR})_n-(\text{O})\text{CO}]$. Es bildet sich eine schwerlösliche Schicht (SEI) auf der Anodenoberfläche, die einerseits permeabel für Lithiumionen ist und andererseits elektrisch isolierend wirkt. Sie unterbindet den Kontakt zwischen Elektrode und Lösungsmittel und verhindert weitere Reduktionen. Wichtig für die Bildung der SEI im ersten Ladezyklus der Batterie ist, dass das SEI-Bildungsadditiv im Lösungsmittel ein niedrigeres Reduktionspotential aufweist als alle anderen Bestandteile des Lösungsmittels. Die ausreichende Bildung einer SEI hat einen wesentlichen Einfluss auf die Lebensdauer und Leistungsfähigkeit einer Lithium-Ionen Batterie. (13) (29)

Die permanenten Volumenänderungen im Anodenmaterial beim Einsatz von Silizium als Aktivmaterial sind jedoch hinderlich bei der Bildung einer stabilen SEI. Während des Interkalationsprozesses kommt es beim Kontakt von Si-Teilchen mit dem Elektrolyten zur SEI Bildung. Bei der Lithiumwanderung aus der Anode kann die Schrumpfung des Silizium zum Aufbrechen der SEI führen. Dieser Mechanismus bewirkt die Freilegung von Aktivmaterial, wodurch es beim nächsten Interkalationsprozess zur erneuten Bildung einer SEI kommt. Damit verbunden ist eine permanente Zunahme der Schichtdicke der SEI auf dem Silizium. (28)

Um die großen Volumenänderungen und den damit verbundenen Verlust an Kapazität und Zyklenstabilität in einer Siliziumanode zu beherrschen, wurden verschiedene Methoden erprobt. Diese Forschungsgebiete lassen sich in fünf Bereiche gliedern: (12)

1. Reines Silizium in Mikro- und Nanopartikelgröße
2. Siliziumdispersion in einer inaktiven Matrix
3. Siliziumdispersion in einer aktiven Matrix
4. Siliziumdünnschichtfilme

5. Siliziumanoden mit unterschiedlichen Bindern

Bei Betrachtung der Ergebnisse dieser Forschungen kann gesagt werden, dass Partikel im Nanometerbereich das Potential einer langen Zyklenstabilität und einer hohen Reversibilität haben. Voraussetzung hierfür ist die Reduzierung der mechanischen Belastung und die Eindämmung der Probleme bei der Bildung einer Passivierungsschicht während des Lade- und Entladevorgangs. Große Fortschritte wurden besonders durch den Einsatz von Siliziumdünnschichtfilmen, eindimensionalen Nanofasern, Nanoröhren, mesoporösen Nanostrukturen und Nanokompositverbindungen erreicht. Trotz der vielen Abwandlungen in den Untersuchungen zeigte sich ein genereller Trend. Für Siliziumdünnschichtfilme konnte eine Speicherkapazität von 2000-2500 mAh/g erlangt werden und für Strukturen im Nanometerbereich lag die Leistung im Bereich von 1000-2000 mAh/g. Diese Werte konnten über einen Zeitraum von mehreren hundert Zyklen aufrecht erhalten werden. Als essentiell für eine hohe Zyklenstabilität konnten vier Parameter identifiziert werden (30):

1. Gebrauch von nanostrukturierten Silizium- und Siliziumkompositmaterialien mindert die Beanspruchung und die mechanische Belastung durch die Volumenexpansion.
2. Einführung von Freiräumen und Bereitstellung einer flexiblen und nachgiebigen Bindermatrix. Wird jedoch Ruß als Leitfähigkeitsadditiv verwendet, braucht es einen steifen Binder wie z.B CMC, da ein flexibler Binder den elektronischen Kontakt irreversibel aufbrechen lassen würde.
3. Guter elektronischer und ionischer Kontakt zwischen Aktivmaterial und Stromabnehmer, der auch während der Lade- und Entladeprozesse gehalten werden kann.
4. Bildung einer stabilen nicht porösen Passivierungsschicht, die unter Volumensänderung nicht aufbricht, sodass ein kontinuierlicher Kapazitätsverlust durch SEI Bildung vermieden werden kann. (30)

Da sich diese Arbeit mit der Binderentwicklung befasst, wird in diesem Teil noch speziell auf die unterschiedlichen Binder, ihre Herstellung und die Auswirkung auf den Kapazitätserhalt und die Zyklenstabilität genauer eingegangen.

Die Auswahl des Binders hat erhebliche Auswirkungen auf gewisse Aktivmaterialien in Anoden und beeinflusst dadurch die Lebenszeit der gesamten Batterie. Der am häufigsten eingesetzte Binder in reinen Pulverelektroden ist Poly(vinyliden)difluorid (PVDF). (13) PVDF ist ein Thermoplast und weist bei großen Volumenexpansionen im Anodenmaterial bei der Lithium-Interkalation einen schnellen Kapazitätsverlust auf. Es wurde herausgefunden, dass die Polarisierung einer Elektrode mit PVDF als Bindermaterial durch den Verlust von elektrischem Kontakt nach mehreren Lade- und Entladezyklen steigt. (31) Durch vorherige Temperaturbehandlung kann eine bessere Zyklenstabilität erreicht werden, allerdings sinkt die Kapazität ebenfalls nach einigen Dutzend Zyklen. (32)

Der Einsatz von Polyacrylsäure (PAA) brachte eine Haftverbesserung bei Graphitelektroden auf Kupferoberflächen. (33) Bei Silizium/Graphit – Kompositelektroden zeigte PAA auch eine Verbesserung der Zyklenstabilität gegenüber PVDF als Bindematerial. (34) Eine drastische Erhöhung des Binderanteils gegenüber Silizium (< 33 wt%) lieferte eine Konstanz von mehreren hundert Zyklen. Jedoch reduzierte der sehr hohe Anteil von Binder und Leitfähigkeitsadditiv die theoretisch hohe Kapazität von reinem Silizium auf 660 mAh/g in der Anode. (35) Eine weitere Steigerung der Zyklenfestigkeit wurde durch die Zugabe einer Mischung von PAA mit Carboxymethylcellulose (CMC) erhalten. Dies lässt sich durch die Ausbildung von Esterverbindungen zwischen dem Aktivmaterial und der Bindermatrix erklären. Diese Vernetzung ist möglich durch eine Kondensationsreaktion zwischen den Hydroxidgruppen, der teilweise hydrolysierten Silikonoberfläche und der Carboxylsäuregruppe des Bindermaterials. Zwischen den beiden Polymeren PAA und CMC kommt es ebenfalls bei einer Temperatur von 150° C zu einer Quervernetzung durch Ver- oder Umesterungsreaktion. Dadurch entstand eine hochvernetzte Bindermatrix, in der das Aktivmaterial durch kovalente Bindungen fest eingebettet ist. Ein Vergleich dieses dreidimensional vernetzten Binders mit PVDF ist in Abbildung 8 dargestellt. (36)

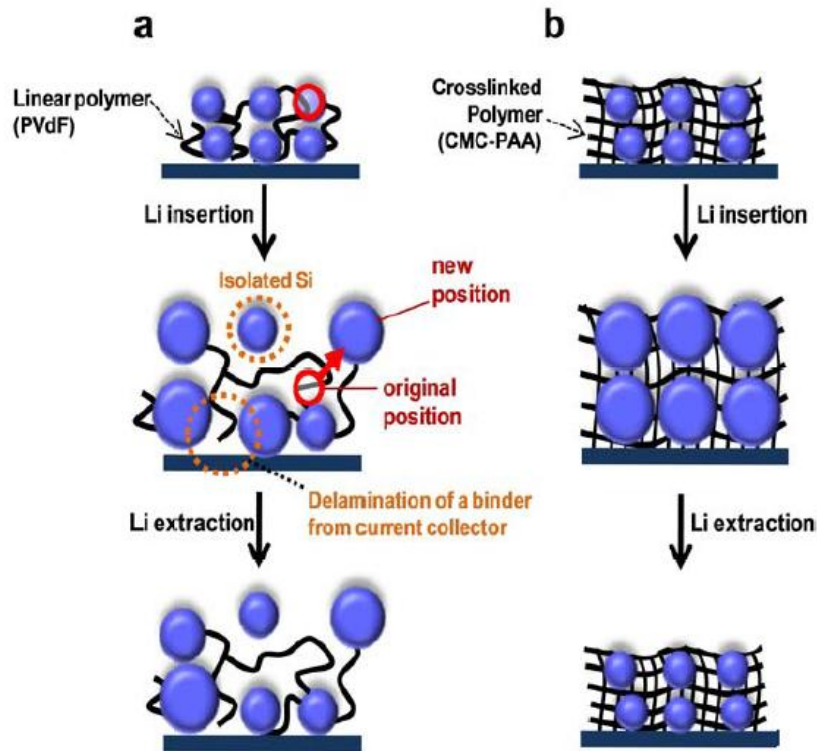


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Morphologieveränderung einer Silizium-Anode während des ersten Lade- und Entladeprozesses a. PVdF-Binder b. c-PAA-CMC Binder (36)

Der Einlagerungsprozess a.) skizziert die Insertion von Lithium in die Silizium-Anode mit PVDF als Bindermaterial. Durch die Volumenexpansion kommt es zu einer Neuordnung der Siliziumteilchen und auch der elektrisch leitenden Rußteilchen. Es kann zum Kontaktverlust des Aktivmaterials sowohl mit dem Binder, als auch mit dem Stromsammler kommen. Durch die hohe Quervernetzung des Binders c-PAA-CMC und der Einbindung der Siliziumteilchen in die Matrix, kann eine Volumenänderung (Abbildung 4 b.) besser überstanden werden.

Im Zuge dieser Arbeit wurden auch die Schichtdickenänderungen der Anoden bei beiden Bindersystemen betrachtet. Der Gebrauch von PVDF brachte eine Erhöhung um 130% durch den Insertionsprozess, der c-PAA-CMC Binder hingegen zeigte nur eine 35%ige Steigerung der Schichtdicke. Nach dem Entladevorgang zeigte die PVDF-Anode immer noch eine höhere Materialdicke als vor dem Einlagerungsprozess. Dies deutet darauf hin, dass das PVDF Polymer durch interne Belastung zur plastischen Deformation neigt und deshalb nicht vollständig in seinen Ausgangszustand zurückkehrt. Dies erklärt auch den hohen Kapazitätsverlust innerhalb der ersten Zyklen. Bei den c-PAA-CMC Anoden konnte hingegen

vor und nach dem ersten Lade- und Entladeprozess keine Änderung in den Schichtdicken festgestellt werden. Grund dafür ist, dass dieser Binder aufgrund seiner Struktur und Quervernetzung einer dauerhaften Deformation durch Volumensänderung entgegenwirkt. Diese Eigenschaften des Bindermaterials führen zu einer reversiblen Kapazität der Anode von über 2000 mAh/g nach 100 Zyklen bei 30°C. (36)

Eine weitere Binderentwicklung nutzte ebenfalls CMC als Ausgangsbasis und fügte Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) hinzu, um eine hohe Dehnungsfestigkeit ohne Rissbildung zu erhalten. Die natürlichen Eigenschaften von SBR mit den Fähigkeiten von CMC Aktivmaterialien kovalent zu binden, führten zu einer hohen Zyklenstabilität von über 700 bei einer reversiblen Kapazität von 960 mAh/g. (37) (38)

Das hochfeste Polysaccharid Alginat, das u.a. aus der Braunalge extrahiert wird, zeigte als Bindermaterial sehr positive Eigenschaften auf das elektrochemische Verhalten einer Anode auf Siliziumbasis. Der Vergleich mit anderen Bindermaterialien wie PVDF, CMC und PAA, erbrachte eine höhere Zyklenstabilität und reversible Kapazität. Grund dafür ist, dass Alginat in jeder Monomereinheit eine Carbonsäuregruppe aufweist und dadurch in der Lage ist eine große Anzahl an Vernetzungspunkten mit dem Aktivmaterial auszubilden. Ein weiterer Vorteil dieses Biopolymers ist seine unterstützende Wirkung bei der Ausbildung und Aufrechterhaltung einer SEI. (39) Ein Nachteil ist das Vorhandensein von mehreren Hydroxylgruppen auf den einzelnen Monomerbausteinen. Sie reagieren mit PF_5 , das aus dem Elektrolyten Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) entsteht, bei erhöhten Temperaturen zu Phosphoroxofluorid (OPF_3). Dies führt zum Abbau der Karbonate im Lösungsmittel und zum Verlust der elektrischen Leitfähigkeit innerhalb der Anode. (40)

2.2. Polyanilin

Aufgrund der Vielzahl der Anwendungsgebiete steigt die Nachfrage nach leitfähigen Polymeren. Ihr mögliches Einsatzgebiet erstreckt sich von elektronischen Baugruppen (Transistoren, Displays, Sensoren, Energiespeicher und Speichermedien), über Korrosioninhibitoren bis hin zu katalytischen und medizinischen Anwendungen. Studien von leitfähigen Polymeren wie Polyanilin haben gezeigt, dass sie auch Halbleitereigenschaften aufweisen. Durch Veränderung ihres Oxidationszustands, der Leitfähigkeit oder der magnetischen Eigenschaften durch äußere Einflüsse sind sie vergleichbar mit metallischen Halbleitern und stellen Alternativen zu ihnen dar. (41)

2.2.1. Struktur und Leitfähigkeit

Die Ketten von leitfähigen Polyanilinen (PANI) haben eine geordnete Struktur und besitzen eine genau festgelegte Reihenfolge von Monomereinheiten. Sie weisen eine alternierende Abfolge von Stickstoffatomen und Phenylringen auf. Diese Anordnung ermöglicht eine Polykonjugation entlang des Rückgrates der Polymerkette. Das Polymer liegt in einer Ebene und besitzt eine überlappende π -Elektronenwolke ober- und unterhalb der Kette. Das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms fungiert als π -Elektron und bewirkt eine Polykonjugation, wodurch die Bewegung von Ladungsträgern entlang der Ketten ermöglicht wird. (41) Die Ketten von leitfähigem Polyanilin enthalten mehr als 95% para-substituierte Anilinfragmente und sind „head-to-tail“ miteinander verknüpft. Defekte in dieser regelmäßigen Struktur, verursacht durch den Einbau anderer Monomereinheiten oder ortho/para-substituierter Fragmente, führen zu einem erheblichen Abfall der Leitfähigkeit. (42)

Abbildung 5: Unterschiedliche Oxidationszustände von Polyanilin, protoniert und deprotoniert zeigen die unterschiedlichen Oxidationszustände von Polyanilin. In der höchst oxidierten Form liegt Polyanilin als Pernigranilin vor. In dieser Modifikation ist jedes Stickstoffatom oxidiert und das Polymer weist eine violette Färbung auf. Der vollständig reduzierte gelblich bis hellgrüne Zustand wird Leucoemeraldin genannt. In der stabilsten

Modifikation von Polyanilin ist jedes zweite Stickstoffatom oxidiert und die Polymerkette enthält dieselbe Anzahl reduzierter und oxidierten Einheiten. Dieser Zustand (Emeraldin) weist eine intensiv grüne bis dunkelgrüne Färbung auf und besitzt neben einer hohen elektrischen Leitfähigkeit auch Halbleitereigenschaften. (43) (44)

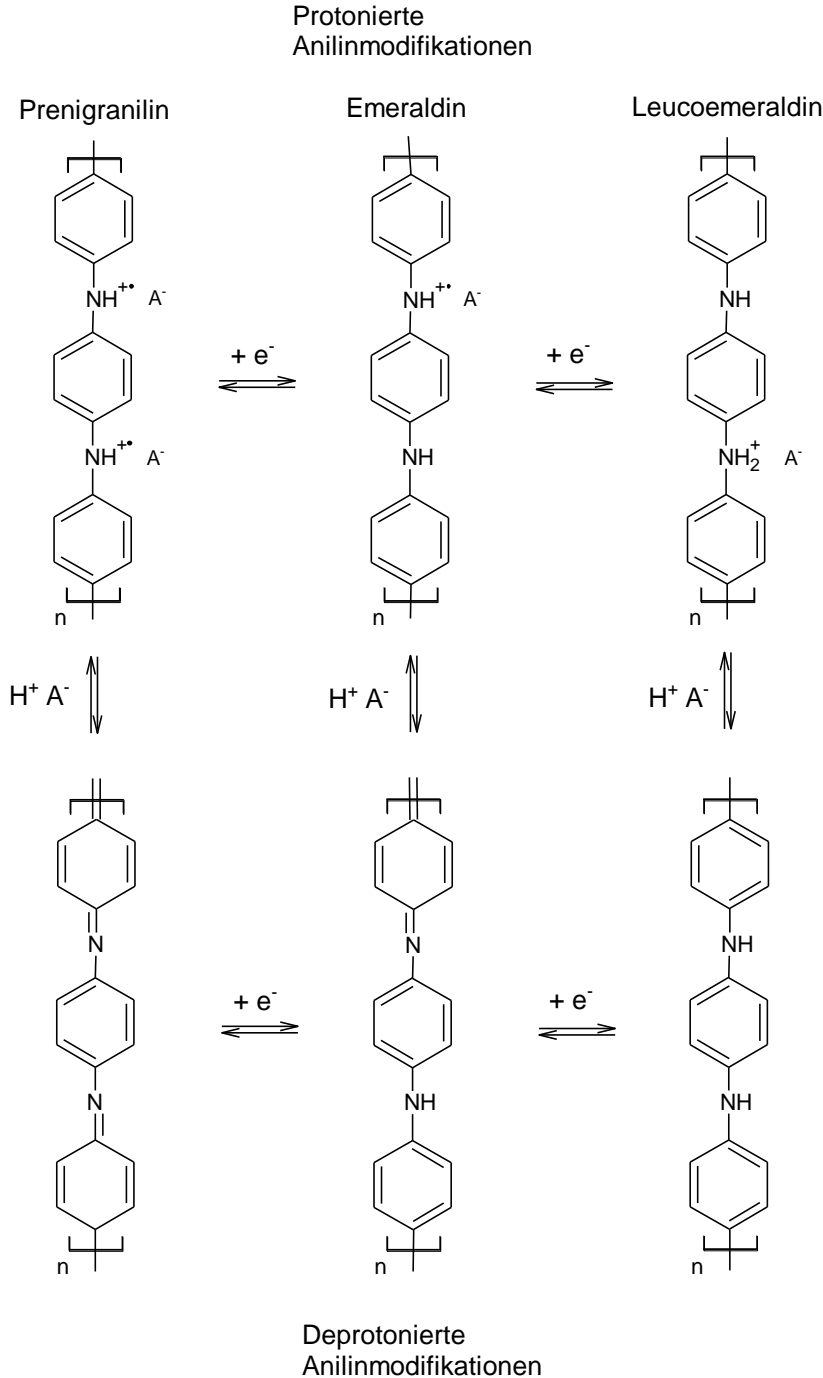


Abbildung 5: Unterschiedliche Oxidationszustände von Polyanilin, protoniert und deprotoniert (41)

In der Regel werden in leitfähigen Polymeren die Ladungsträger durch Oxidations- oder Reduktionsmittel generiert und über Gegenionen stabilisiert. Durch Entfernen des Gegenions kommt es zu einer Änderung des Oxidationszustandes des Polymers und das Polaron verschwindet. Bei Polyanilin führt die Entfernung des Stabilisierungsi- ons der positiven Ladung nicht unmittelbar zu einer Änderung des Oxidationzustandes des Polymers. Der dem Stickstoff benachbarte Benzenring nimmt einen Teil der positiven Ladung auf und es kommt zu einer Umwandlung von einer Benzoidstruktur des Sechsrings in eine Quinoidstruktur. Obwohl der Oxidationszustand unverändert bleibt, weist die Polymerkette im deprotonierten Zustand keine Polykonjugation mehr auf und verliert dadurch ihre Leitfähigkeit (Abbildung 5). Die besten Stabilisierungsreagenzien sind starke Säuren. Sie werden auch als „doping agents“ bezeichnet, da erst durch ihre Anwesenheit ausreichend Ladungsträger im Polymer ausgebildet werden und so eine Leitfähigkeit hergestellt wird. (41) Die Modifikation des Polyanilins mit der besten Leitfähigkeit ist das teilweise oxidierte Emeraldin. Im deprotonierten Zustand liegen Amine (-NH-) und Imine (=N-) zu gleichen Teilen vor und durch Protonierung wandelt sich das Imin in ein leitfähiges radikal- kationisches Salz um (Abbildung 5). (45) Das Emeraldinsalz weist eine Leitfähigkeit im Bereich von 10^2 S/cm auf und liegt damit deutlich höher als die Leitfähigkeit von gewöhnlichen Polymeren ($< 10^{-9}$ S/cm), jedoch niedriger als bei Metallen ($> 10^4$ S/cm). (46) Die Leitfähigkeiten von protoniertem Pernigranilin (10^{-2} S/cm) und unprotoniertem Leucoemeraldin (10^{-8} - 10^{-10} S/cm) liegen dagegen deutlich niedriger. (41)

2.2.2.Synthese von Polyanilin

Die Herstellung von Polyanilin kann auf unterschiedlichen Wegen erfolgen. Die häufigsten Herstellungsmethoden sind elektrochemische Oxidation und chemische Synthese. Da die Arbeit auf einer in situ Polymerisation von Polyanilin mit gleichzeitiger Quervernetzung der gebildeten Ketten beruht, wird hier nur auf die chemische Synthese genauer eingegangen. Im Falle der Synthesereaktion sind die gängigsten Oxidationsmittel Ammoniumperoxodisulfat $[(NH_4)_2S_2O_8]$ und Eisenchlorid ($FeCl_3$). (47)

Im ersten Reaktionsschritt kommt es zur Oxidation des Anilinmonomers und es bildet sich ein Radikalkation (Abbildung 6). Dieser Schritt ist der langsamste Schritt der Reaktion und damit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Synthese von Polyanilin. (48)

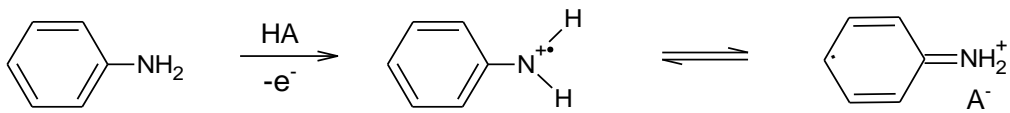


Abbildung 6: Oxidation vom Anilinmonomer (49)

Der zweite Schritt ist die Kopplung eines N- und para- Radikalkations. Durch Umlagerung entsteht ein zweifachgeladenes Dimer (Abbildung 7). (50) Die daraus entstehende Kette ist das vollständig oxidierte Pernigranilinsalz. Weiteres Kettenwachstum erfolgt durch Reaktion der Radikalkationen des Anilinmonomers mit dem Dimer.

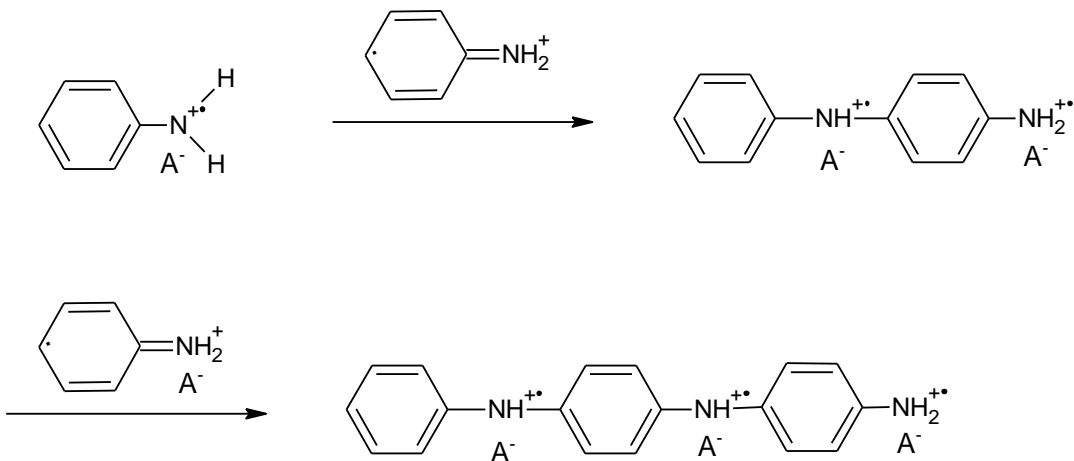


Abbildung 7: Kettenfortpflanzungsmechanismus (49)

Wenn ein Unterschuss von Oxidationsmittel in die Reaktion eingebracht wurde, kann nur ein Teil des Anilinmonomers in ein Radikalkation umgewandelt werden und es kommt zur teilweisen Reduktion des Pernigranilinsalzes und zur Bildung des Emeraldinsalzes (Abbildung 8). (51)

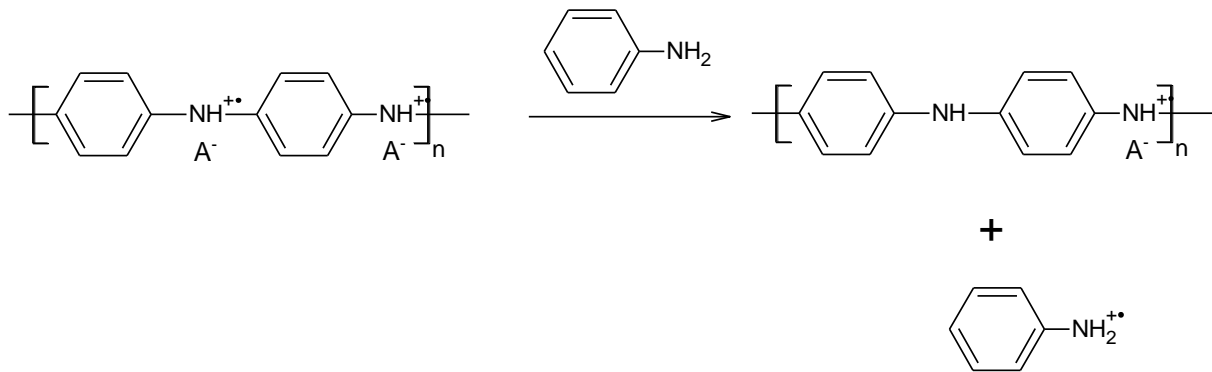


Abbildung 8: Reduktion vom Pernigranilinsalz zum Emeraldinsalz (49)

Die oxidative Polymerisation von Polyanilin kann sowohl im sauren, als auch im basischen Milieu (pH: 1 bis 14) durchgeführt werden. Die erhaltenen Reaktionsprodukte bei unterschiedlichen pH-Werten zeigen stark variierende Eigenschaften in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten. Die Leitfähigkeiten von diesen Polyanilinen reichen von 10^{-10} bis 10^2 S/cm. Reaktionsprodukte mit hohen elektrischen Leitfähigkeiten (Emeraldinsalz) entstehen bei pH-Werten < 3 . (41) (49)

Durch Verwendung von Polyanilin anstatt von Ruß als Elektronenleiter soll die Dispersion der Elektronenleitung von $\sim 20\text{-}50\text{nm}$ (Größe der Ruß Primärpartikel) auf molekulares Niveau verbessert werden. Durch in situ Polymerisation von Polyanilin im Polysaccharid Hydrogel, soll die Eigenschaft ausgenutzt werden, dass der Quervernetzungsmechanismus zwischen allen festen Elektrodenbestandteilen erreicht wird. Dadurch wird eine eingehende Vermischung zwischen Polysaccharid und leitfähigem Polymer auf molekularer Ebene erreicht und die Funktion von Bindung und elektrischer Leitung auf molekularem Maßstab vereinigt. Im Gegensatz dazu haben Ansätze mit Ruß als Elektronenleiter einen 100 x größeren Maßstab des Elektronenleiters und damit v.a bei zu kontaktierenden Nanopartikeln erhebliche Nachteile, sowohl bezüglich Effektivität als auch Haltbarkeit.

2.3. Quervernetzung von Alginat und Pektin

Pektine gehören zu einer Substanzklasse, die in vielen unterschiedlichen Modifikationen vorkommt. Der Hauptbestandteil (ca. 65%) dieses Polysaccharids sind α -D-Galacturonsäuremonomere, die über eine α -1,4-Bindung glykosidisch miteinander verknüpft sind. Ein Teil der Carbonsäuregruppen am C-6 Atom der einzelnen Monomerbausteine liegt als Methylester vor und die Hydroxidgruppen können in einem geringen Ausmaß auch acetyliert oder durch Neutralzucker ersetzt vorkommen. Dieser homopolymere Teil der Hauptkette wird als „smooth region“ bezeichnet und stellt das lineare Rückgrat des Polymers dar. Durch periodische Unterbrechungen der Hauptkette mit α -1,2-L-Rhamanose kommt es zur Verzweigung des Polysaccharids mit oligomeren Seitenketten an den Rhamanose-Bausteinen. Diese Verzweigungen werden als „hairy regions“ bezeichnet, bestehen vorwiegend aus den Zuckern Arabinose, Xylose und Galactose in unterschiedlicher Zusammensetzung und sind meist aus 1-20 Monomerbausteinen aufgebaut. Bestimmend für die chemischen Eigenschaften wie die Bildung eines Hydrogels oder die Möglichkeit der Ausbildung von Quervernetzungen, ist der Grad der Veresterung und der Acetylierung. Eine gängige Klassifizierung ist daher die Einteilung des Pektins in zwei Gruppen. Entscheidend ist hierbei die Anzahl der Methylester (DM). In hoch methylierten Pektinen (HM) ist mehr als die Hälfte der Carbonsäuregruppen methyliert und in niedrig methylierten Pektinen (LM) ist weniger als 50 % der Carbonsäuregruppen methyliert. (52) (53) (54) (55)

Alginat sind unverzweigte Polysaccharide, die aus den beiden Uronsäuren α -L-Guluronsäure und β -D-Mannuronsäure bestehen und durch eine 1,4-glykosidische Bindung miteinander verknüpft sind. Die linearen Ketten des Homopolymers bestehen aus Domänen, in denen Mannuronsäure (M) oder Guluronsäure (G) in unterschiedlichen Verhältnissen als Gruppen vorliegen. Diese Blöcke werden je nach Abfolge der Uronsäuren als GG, GM und MM Blöcke bezeichnet. (Abbildung 9) Die Gewinnung des Alginats kann sowohl durch Extraktion aus Algen, als auch durch bakterielle Herstellung erfolgen. Die copolymerische Zusammensetzung, die Sequenz und das Molekulargewicht sind abhängig von der Quelle und der Spezies des Polysaccharidlieferanten. Die Fähigkeit von Alginat mittels zweiwertiger Kationen Hydrogele auszubilden ist stark abhängig von der Anordnung der Blöcke. Die Bildung des Gels erfolgt

durch die Wechselwirkung der GG-Blöcke und ist umso stärker je größer die Anzahl dieser Gruppen im Polymer ist. (56)

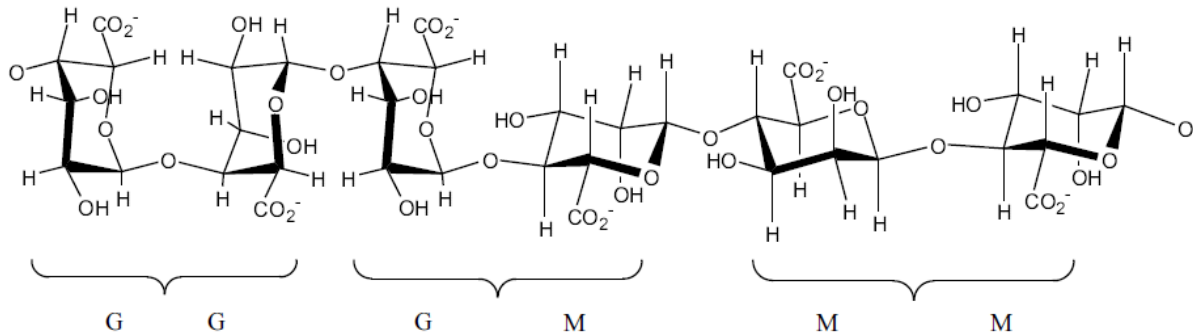


Abbildung 9: Aufbau einer Alginatkette, (M: Mannuronateinheiten, G: Guluronateinheiten) (57)

Als Quervernetzer dienen 1,2,3,4,-Butantetracarbonsäure, Zitronensäure und Phytinsäure.

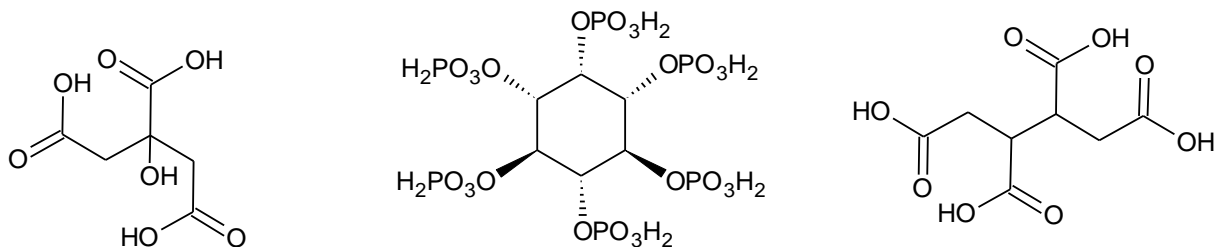


Abbildung 10: Struktur der eingesetzten Säuren zur Quervernetzung der Polysaccharide; Zitronensäure, Phytinsäure und 1,2,3,4,-Butantetracarbonsäure (von links nach rechts).

Der mögliche Mechanismus der Quervernetzung der -OH Gruppen von Polysacchariden mit Polycarbonsäuren ist in Abbildung 10 dargestellt. Durch Temperaturerhöhung kommt es zu einer intramolekularen Zyklisierung unter Wasserabspaltung der Polycarbonsäure. Das so gebildete Anhydrid kann mit einer -OH Gruppe durch Ringöffnung zu einem Ester umgewandelt werden. Die erneut generierte Carbonsäure kann wiederum mit einer benachbarten -COOH Gruppe ein Anhydrid bilden und es besteht nochmals die Gelegenheit

einer Veresterungsreaktion. Dieser Quervernetzungsmechanismus findet bei Stärke zwischen 165° und 175° C statt. (58)

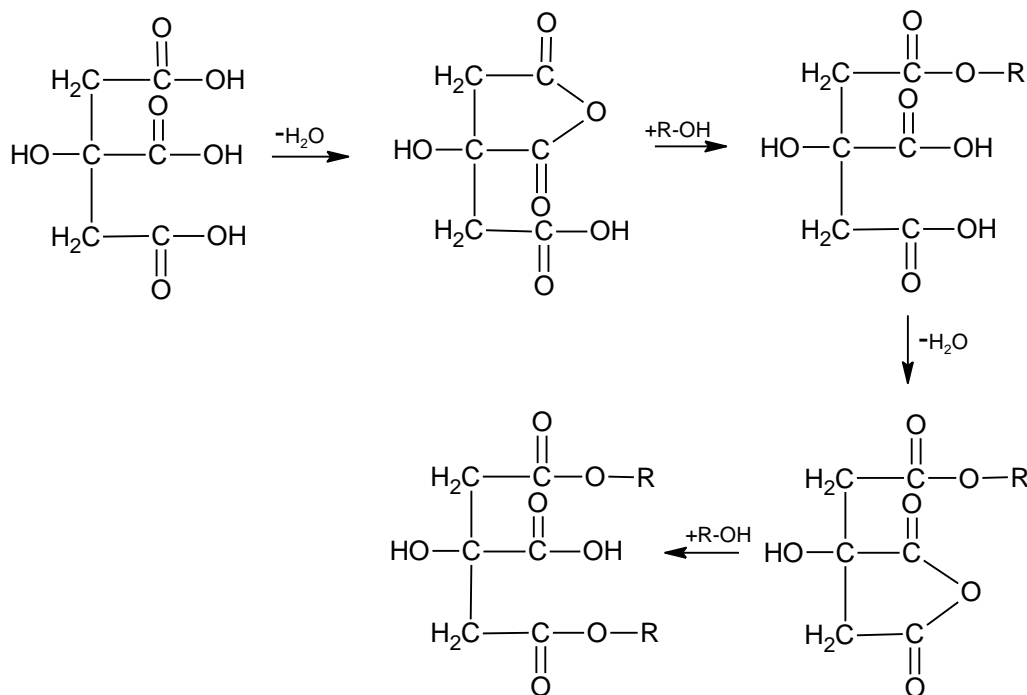


Abbildung 11: Möglicher Reaktionsmechanismus der Quervernetzung von Zitronensäure mit den -OH Gruppen von Pektin und Alginat. (58)

Eine weitere Möglichkeit der Quervernetzung ist eine intermolekulare Bindung zwischen der Polycarbonsäure und den Carbonsäuren von Pektin oder Alginat (analog zu Abbildung 11). Zusätzlich kann es zur Ausbildung zahlreicher Wasserstoffbrückenbindungen kommen.

Beim Einsatz von Phytinsäure als Quervernetzer besteht die Möglichkeit, dass es zur Bildung eines Diesters der ortho-Phosphorsäure kommt. Diese Veresterungsreaktion kann, je nach sterischer Hinderung, an einer oder mehreren ROPO_3H_2 - Gruppen der Phytinsäure stattfinden und somit zu einer hohen Quervernetzung innerhalb der Polysaccharide führen (Abbildung 12).

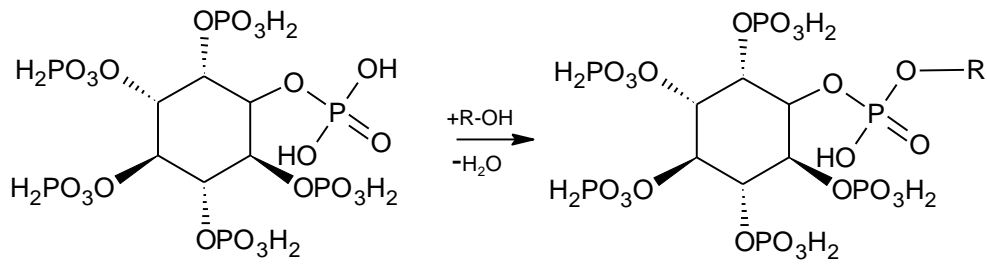


Abbildung 12: Möglicher Mechanismus der Quervernetzung mit Phytinsäure mit den OH-Gruppen von Alginat und Pektin.

Ähnlich der Vernetzungsreaktionen der Polycarbonsäuren ist bei Phytinsäure ebenso eine Reaktion mit den Carbonsäuregruppen von Pektin oder Alginat denkbar. Die Biopolymere können auch durch Wasserstoffbrückenbindungen an die Phytinsäure gebunden werden.

3. Durchführung, Ergebnisse und Interpretation

Im Zuge dieser Arbeit sollen Vorstudien zur Entwicklung eines neuen Bindermaterials für Batterieelektroden durchgeführt werden. Ziel ist es, auf Basis von Polysacchariden leitfähige biobasierte Hydrogele herzustellen, die sowohl das Charakteristikum eines Hydrogels, als auch das eines organischen Leiters aufweisen. Des Weiteren soll die Bindermatrix auch große Volumenänderungen sowie mechanische und thermische Belastungen, z.B durch Einlagerungsreaktionen, unbeschadet überstehen.

Im Anschluss soll die Einbindung einer möglichst großen Menge an Aktivmaterial, welches für den späteren Batteriebetrieb durch die Interkalation von Li-Ionen von entscheidender Bedeutung ist, erprobt werden.

Die Hauptcharakterisierungsmethode zur Bestimmung der Leitfähigkeit war die Impedanzmessung. Zur näheren Untersuchung der Oberflächentopographie wurde Rasterelektronenmikroskopie (REM) eingesetzt.

3.1. Charakteristika einer Bindermatrix

Die Langlebigkeit einer Batterie im Bezug auf Elektrodenstabilität und irreversiblen Kapazitätsverlusten ist stark verknüpft mit den Eigenschaften des Bindermaterials. Ein typisches Bindersystem besteht aus zwei Komponenten mit unterschiedlichen Primäreigenschaften. Der Polymerbinder verleiht dem System mechanische Stabilität und dient als Haftvermittler zwischen dem Aktivmaterial, den zugesetzten Additiven und dem Stromabnehmer. Die zweite Komponente ist der Leitfähigkeitszusatz. Er ermöglicht einen Elektronentransport innerhalb der Elektrode und ist somit für das Erreichen einer ausreichenden Leitfähigkeit verantwortlich. Dieses klassische zwei Komponentenbindersystem ist erprobt und wird häufig in Li-Ionen Batterien eingesetzt. Problematisch ist der Einsatz in Hoch-Kapazitätselektroden. Durch die zum Teil große Volumenexpansion im Anodenmaterial, kann es zum Verlust der mechanischen Stabilität

sowie zur Phasenseparierung innerhalb der Elektrode kommen. Damit verbunden ist eine geringere Zyklenstabilität, wodurch die Lebensdauer des gesamten Akkumulators sinkt. (59)

3.2. Erlangen der Leitfähigkeit durch Polymerisation von Anilin

Das Ziel der Herstellung einer Quervernetzung innerhalb eines Biopolymers ist die Bildung einer Matrix, in der sich während einer in situ Reaktion sowohl Leitfähigkeitsadditiv, als auch Aktivmaterial homogen im Polysaccharidgerüst verteilen können. Für den Aufbau dieser Polymermatrix wurden zuerst wässrige Polysaccharidlösungen mit unterschiedlichen Gewichtsprozenten vorbereitet. Dazu wurden Stammlösungen der pulverförmig vorliegenden Biopolymere Alginat und Pektin hergestellt und für 24 Stunden am Magnetrührer bei Raumtemperatur gerührt.

Beim Leitfähigkeitsadditiv für das Bindermaterial handelt es sich um Polyanilin (PAni). Dieses wird durch oxidative Polymerisation (siehe Theoretischer Hintergrund), ausgehend von zuvor vakuumdestilliertem Anilin mit dem radikalbildenden Oxidationsmittel Ammoniumperoxodisulfat (APS), hergestellt. Diese Polymerisation soll gleichzeitig mit der Quervernetzung der Polysaccharide stattfinden, um eine homogene Verteilung des Leitfähigkeitsadditivs in der Biopolymermatrix zu gewährleisten. Ausgehend von dieser Anforderung wurden drei Herstellungsmethoden gewählt und die Edukte jeweils in folgendem molarem Verhältnis zugegeben: Polysaccharid:Anilin:Quervernetzer:APS = 1:1:1:1.

Aus den pulverförmigen Polysacchariden wurden mit Wasser als Lösungsmittel unterschiedlich konzentrierte Stammlösungen für Pektin und Alginat hergestellt. Diese wurden für 24 Stunden am Magnetrührer gerührt, bis sich nach vollständigem Lösen der Polysaccharide eine klare leicht gelbliche und höher viskose Flüssigkeit gebildet hatte.

Methode 1: Der wässrigen Biopolymerlösung wurde Zitronensäure zugegeben und dieses Gemisch wurde ca. 30 min am Magnetrührer gerührt (die Pektinlösungen wurden zusätzlich noch nach der Zugabe von Zitronensäure 5 min im Ultraschallbad behandelt). Danach wurde das Anilin-Monomer zugegeben und weitere 30 min am Magnetrührer gerührt. Durch die Zugabe von Anilin bildete sich eine zweite Phase auf der Oberfläche der Lösung. Erst durch die Umwandlung des aromatischen Amins in dessen Salz bildete sich eine homogene Lösung. Zuletzt wurde noch Ammoniumperoxodisulfat (APS) zugegeben und das Gemisch weitere 60-90 min. am Magnetrührer gerührt.

Die Anwesenheit von APS bewirkt die Initiierung der Anilinpolymerisation. Es kam sowohl zu einer Zunahme der Viskosität, als auch zu einer Farbveränderung von hellbraun über grün bis grünschwarz. Dies lässt auf eine erfolgreiche Polymerisation von Anilin zur stabilsten und leitfähigsten Konfiguration des Polyanilins, der Emeraldinbase, schließen. (60) (61)

Die so hergestellten Polymerlösungen wurden anschließend für 3 Stunden bei 60° zur Quervernetzung in den Trockenschrank gegeben.

Methode 2: Der wässrigen Polysaccharidlösung wurde APS zugegeben und ca. 20 min am Magnetrührer verrührt (die Pektinlösungen wurden zusätzlich noch nach der Zugabe von Zitronensäure 5 min im Ultraschallbad behandelt). Danach wurde eine zweite Lösung in einem Glasvial, bestehend aus Phytinsäure (50% w/w in H₂O) mit Anilin, hergestellt. Es zeigte sich wiederum eine Phasenseparation. Durch Schütteln kam es zum Phasenübergang und anschließend wurde die Probe für ca. 60 min in den Kühlschrank gestellt.

Nach der Vereinigung beider Lösungen erhöhte sich augenblicklich die Viskosität und es bildete sich eine gallertartige Masse. Dies lässt auf eine beginnende Quervernetzung der Polysaccharide unter Bildungen von Estern und Wasserstoffbrückenbindungen schließen. Unter starkem Rühren verfärbte sich das Hydrogel von hellbraun über grün bis dunkelgrün.

Die so hergestellten Polymerlösungen wurden anschließend für 3 Stunden bei 60° zur weiteren Quervernetzung in den Trockenschrank gegeben.

Methode 3: Der wässrigen Polysaccharidlösung wurde APS zugegeben und ca. 20 min am Magnetrührer verrührt (die Pektinlösungen wurden zusätzlich noch nach der Zugabe von Zitronensäure 5 min im Ultraschallbad behandelt). Danach wurde eine zweite Lösung in einem Glasvial, bestehend aus einer Polycarbonsäure (Zitronensäure oder 1,2,3,4-Butantetracarbonsäure gelöst in 2ml H₂O dest.) mit Anilin, hergestellt. Es zeigte sich wiederum eine Phasenseparation. Durch Schütteln kam es zum Phasenübergang und anschließend wurde die Probe für ca. 60 min in den Kühlschrank gestellt.

Nach der Vereinigung beider Lösungen erhöhte sich die Viskosität und die Lösung verfärbte sich von hellbraun über grün bis dunkelgrün.

Die so hergestellten Polymerlösungen wurden anschließend für 3 Stunden bei 60° C zur Quervernetzung in den Trockenschrank gegeben.

In Abbildung 13 ist eine Illustration des hergestellten Hydrogels zu sehen. Der Quervernetzer sollte durch die in situ-Reaktion sowohl Bindungen zwischen den Polysaccharidketten, als auch Verknüpfungen mit und zwischen den Polyanilinmolekülen generieren.

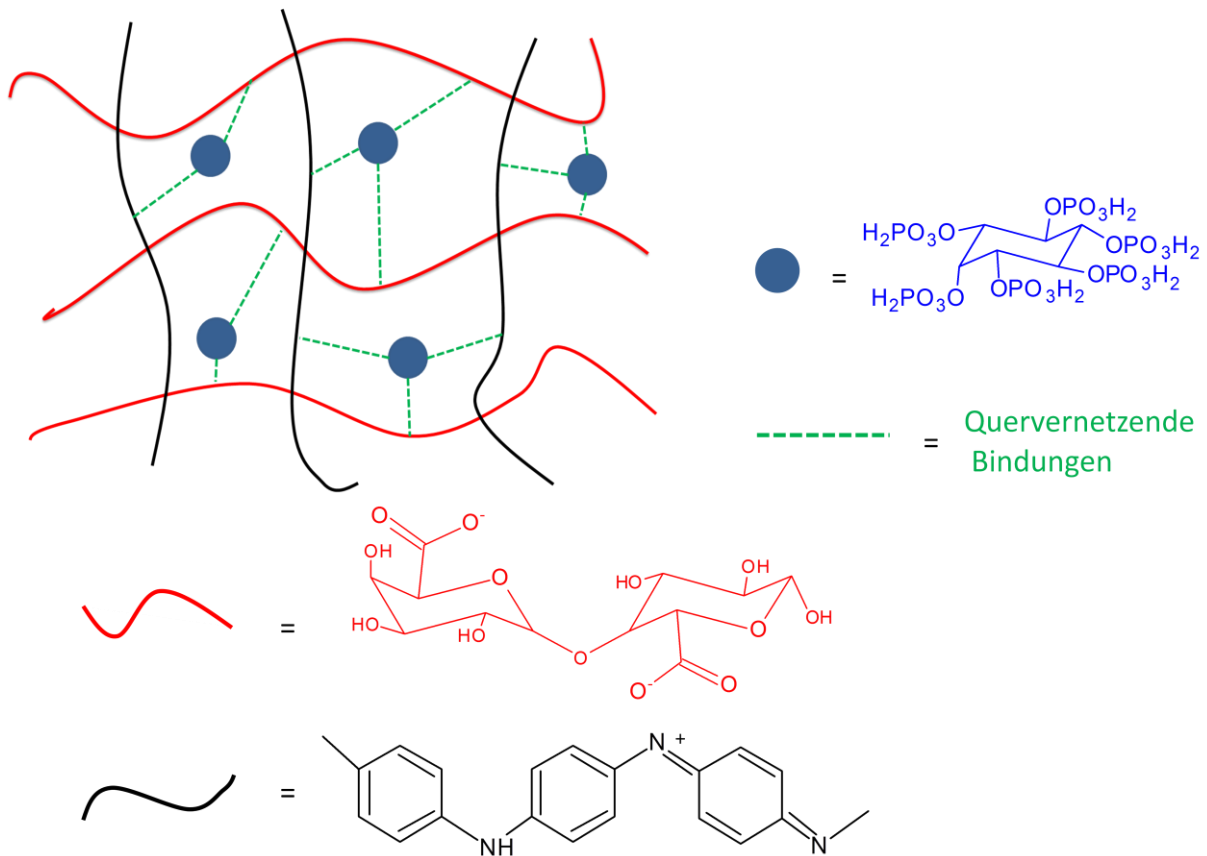


Abbildung 13: Denkbare Darstellungsweise des fertigen Bindermaterials nach Quervernetzung und Einlagerung des Leitfähigkeitsadditivs. Blau: Quervernetzer (Phytinsäure, Polycarbonsäuren), Rot: Alginat, Pektin Schwarz: Polyanilin Grün: Bindungen ausgehend vom Quervernetzer zwischen den Polysacchariden und PANI.

3.3. Reinigung der Bindermaterialien

Nach der Quervernetzung im Trockenschrank, sollten die Proben gereinigt werden mit dem Ziel, Salze und einzelne nicht umgesetzte Moleküle zu entfernen. Um die Auswirkungen der Reinigungsmethoden auf die später durchgeführten Impedanzmessungen der einzelnen Proben zu untersuchen, wurden unterschiedliche Verfahren gewählt.

- Abfiltrieren und Nachwaschen des Filterkuchens mit ca. 200ml H₂O dest.
- Dialysieren der Proben für 72 Stunden in H₂O dest. (Cut-off: 14.000 Da)
- Zentrifugieren und Abdekantieren des Überstandes

Anschließend wurden die Proben lyophilisiert und für die Charakterisierung vorbereitet.

Durch den Reinigungsschritt der Dialyse und der anschließenden Lyophilisation entstand ein gespinnstartiges weißes Geflecht auf allen Probenoberflächen. Dieses wurde vollständig abgehoben und mittels abgeschwächter Totalreflexion (ATR-IR) vermessen und mit Spektren der einzelnen Polysaccharidedukte verglichen.

Sowohl bei den Pektin-, als auch bei den Alginatproben konnten die untersuchten Fasern als die entsprechenden Biopolymeredukte identifiziert werden. Des Weiteren war auch eine Veränderung der Signalintensität der charakteristischen Banden der Carbonsäure- und Estergruppe zu erkennen.

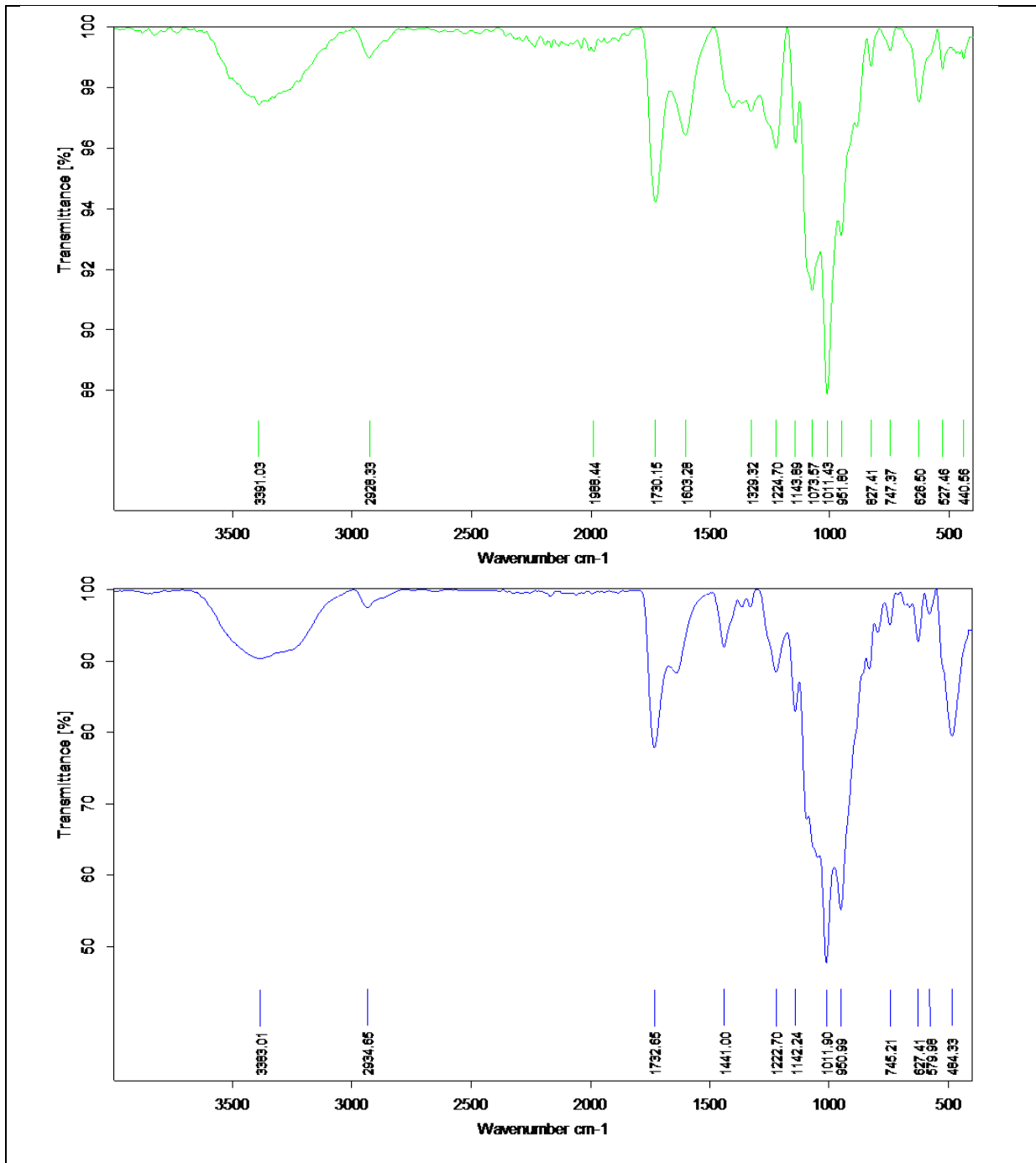


Abbildung 14: Vergleich der IR-Spektren von Pektin (grün) mit weißen Faserbündeln aus Probe 13 (Pektin+Phytinsäure, Methode 2) nach Dialyse und Lyophilisation (blau).

Tabelle 1: Zuordnung gemeinsamer Banden von Pektin und weißer Faserbündeln aus Probe 13 (62) (63) (64)

Wellenzahl [cm^{-1}]		Beschreibung der Schwingung
Pektin	Faserbündel Probe 13	
3391	3383	O-H Streckschwingung
2928	2934	C-H asymmetrische Streckschwingung
1730	1732	C=O asymmetrische Streckschwingung
1224	1222	=C-O-C asymmetrische =C-O Streckschwingung
1143	1142	C-O asymmetrische Streckschwingung
1073-951	1096-950	C-C, C-OH, C-H Ring und Seitengruppenschwingungen

Anhand der IR-Spektren in Abbildung 14 konnte auch ein Schwinden der Intensitäten der C-O Streckschwingung der Carbonsäuren bei den Banden 1329 cm^{-1} und 1224 cm^{-1} von Probe 13 gegenüber der Pektinprobe festgestellt werden. Gleichzeitig kam es zu einer deutlicheren Ausprägung des Signals im Bereich 1440 cm^{-1} . Dies lässt auf das Vorliegen von mehr COO^- Gruppen schließen. Die Signalstärke bei 1730 cm^{-1} (charakteristische C=O Streckschwingung des Esters) erhöhte sich kaum und gibt Grund zur Annahme, dass es zu einer unvollständigen oder unzureichenden Quervernetzung des nicht in der Bindermatrix eingebundenen Pektins gekommen war. Ebenso ist eine geringe Intensitätsänderung im Bereich von 1100 cm^{-1} bis 950 cm^{-1} der C-C, C-OH, C-H Ring und Seitengruppenschwingungen im Vergleich beider Spektren ersichtlich. Der Einsatz unterschiedlicher Quervernetzer lieferte ähnliche Ergebnisse.

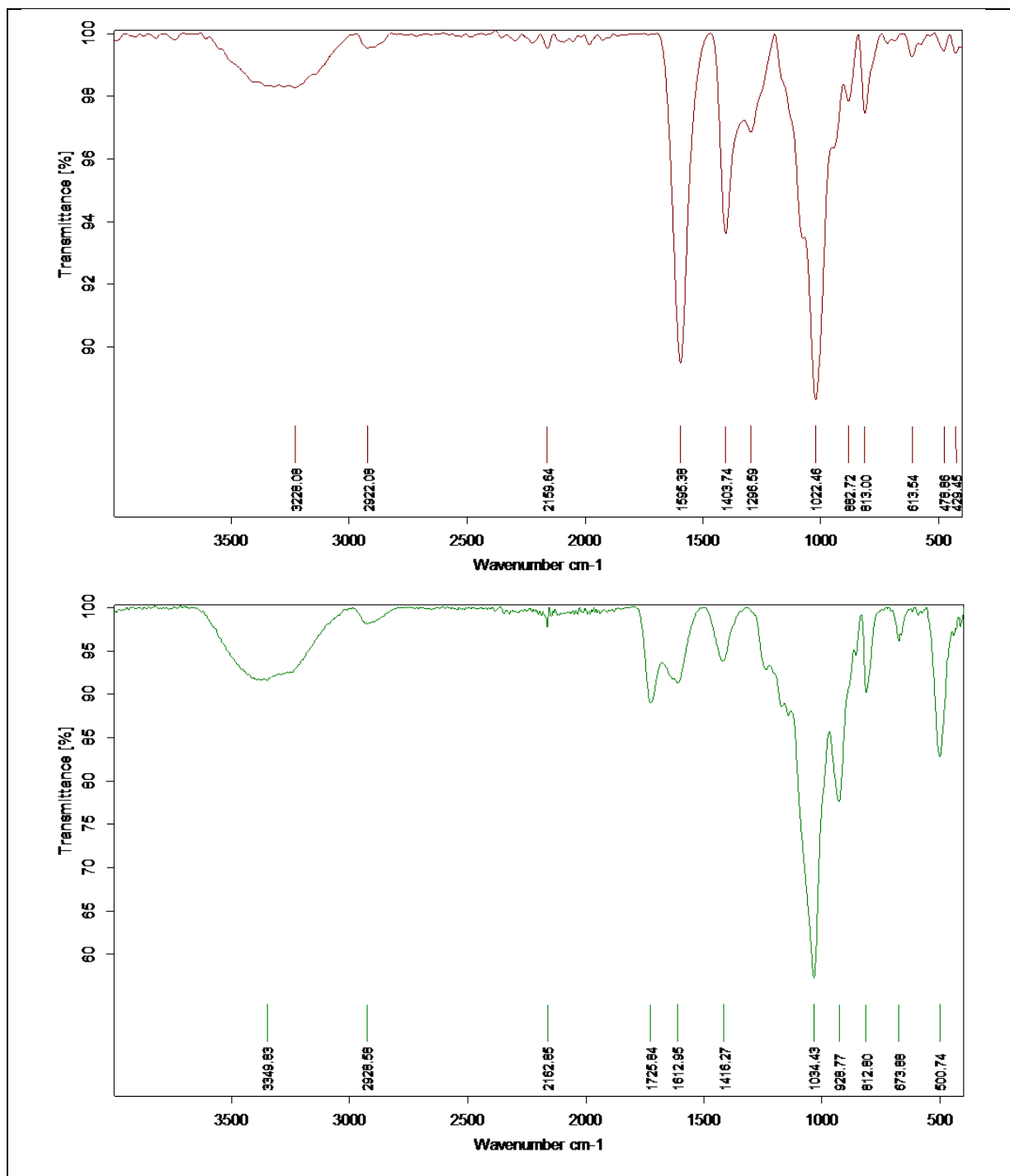


Abbildung 15: Vergleich der IR-Spektren von Alginat (rot) mit weißen Faserbündeln aus Probe 3 (Alginat+Phytinsäure, Methode 2) nach Dialyse und Lyophilisation (grün).

Tabelle 2: : Zuordnung gemeinsamer Banden von Alginat und weißer Faserbündeln aus Probe 3 (62) (64) (65)

Wellenzahl [cm^{-1}]		Beschreibung der Schwingung
Alginat	Faserbündel Probe 3	
3228	3349	O-H Streckschwingung
2922	2928	C-H asymmetrische Streckschwingung
1595	1612	CO_2^- symmetrische Streckschwingung
1403	1416	CO_2^- asymmetrische Streckschwingung
1022-882	1034-928	C-C, C-OH, C-H Ring und Seitengruppenschwingungen

Carbonsäuresalze haben eine sehr starke charakteristische Bande im Bereich $1650\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ durch die asymmetrische Streckschwingung von CO_2^- . Die symmetrische Streckschwingung tritt bei $1440\text{-}1335\text{ cm}^{-1}$ auf. Im Spektrum von Alginat (Abbildung 15) lässt sich dies sehr gut erkennen und ist erklärbar durch den Einsatz eines Natriumalginate als Polysaccharid. Im Vergleich zu den Faserbündeln aus Probe 3 sind diese Signale wesentlich stärker ausgebildet. Das heißt, dass es zu einer Quervernetzung kommt. Diese Vermutung wird gestützt durch das Auftreten eines neuen Peaks im Bereich von 1725 cm^{-1} , der die Ausbildung von Esterbindungen nahelegt.

Das Vorhandensein von freien Carbonsäurebanden (COO^-) im Reaktionsprodukt lässt jedoch auf eine unvollständige Quervernetzung des Alginats schließen und ist möglicherweise Ursache für das Freisetzen eines Teils des Polysaccharids aus der Bindermatrix nach dem Dialyse- und Lyophilisationsprozess. Ebenso ist eine geringe Intensitätenänderung im Bereich von 1050 cm^{-1} der C-C, C-OH, C-H Ring und Seitengruppenschwingungen im Vergleich beider Spektren ersichtlich. Im Spektrum 3 tritt auch eine intensive Bande bei 928 cm^{-1} auf.

Durch Bestimmung der quantitativen Menge des herausgelösten Biopolymers, könnte auch auf die Wirksamkeit der Quervernetzung geschlossen werden. Des Weiteren ergeben sich

auch Hinweise in welchem Umfang Alginate und Pektine quervernetzt werden müssen, um sie stabil in die Bindermatrix einzubauen.

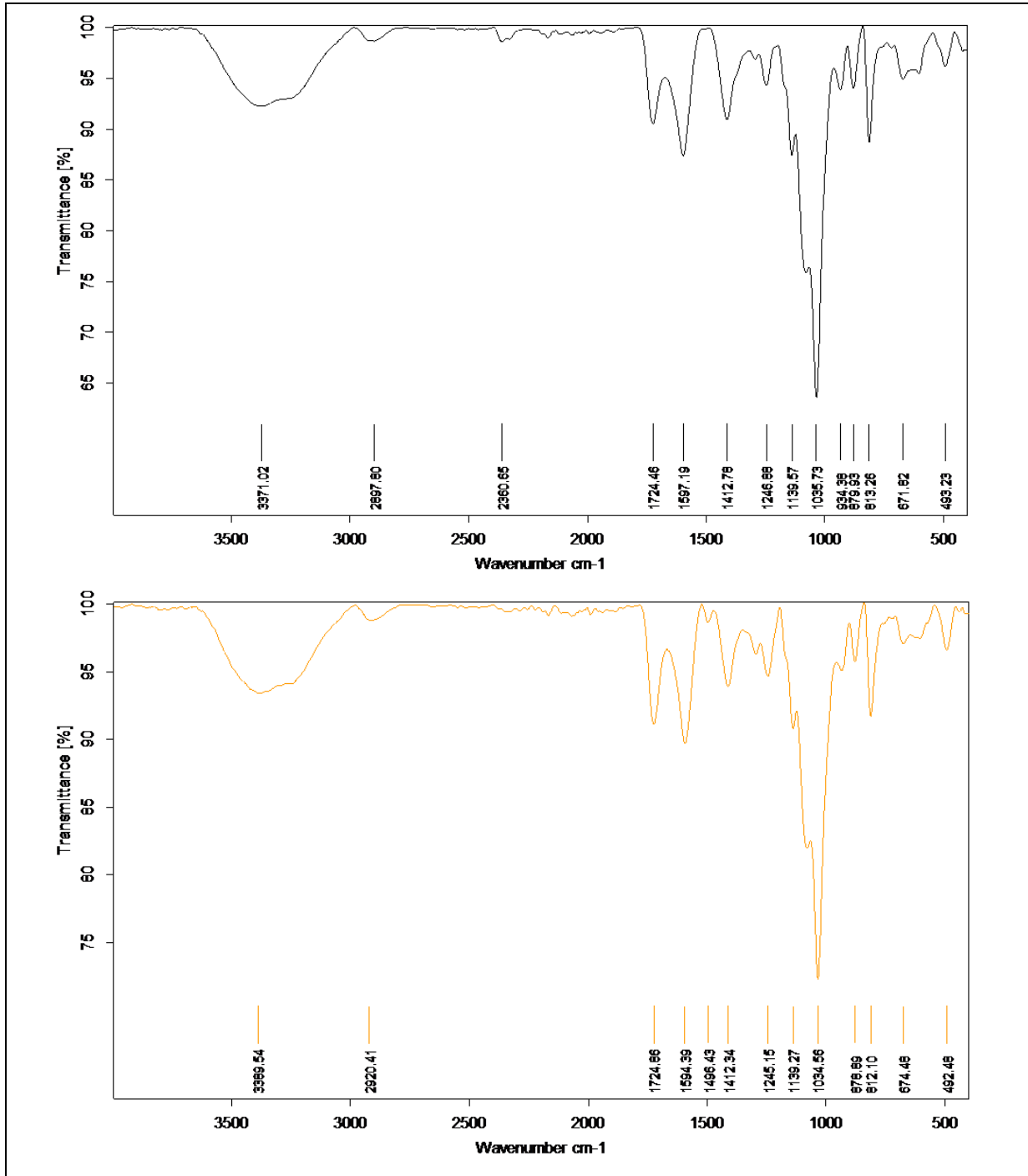


Abbildung 16: Vergleich der IR-Spektren von weißen Faserbündeln aus Probe 4 (Alginate+Phytinsäure) (schwarz) mit weißen Faserbündeln aus Probe 7 (Alginate+Zitronensäure, Methode 1) (orange) jeweils nach Dialyse und Lyophilisation.

In Abbildung 16 sind die IR-Spektren der Reaktionsprodukte von Alginat mit den Quervernetzern Phytinsäure und Zitronensäure abgebildet. Beide Spektren zeigen keinen nennenswerten Unterschied sowohl im Bezug auf die Reduzierung der freien Carbonsäuresalze, als auch bei der Ausbildung neuer Esterverbindungen. Erstaunlich ist jedoch das Fehlen typischer Phosphor-Sauerstoffschwingungen im IR-Spektrum des quervernetzten Alginats mit Phytinsäure im Vergleich mit Abbildung 17.

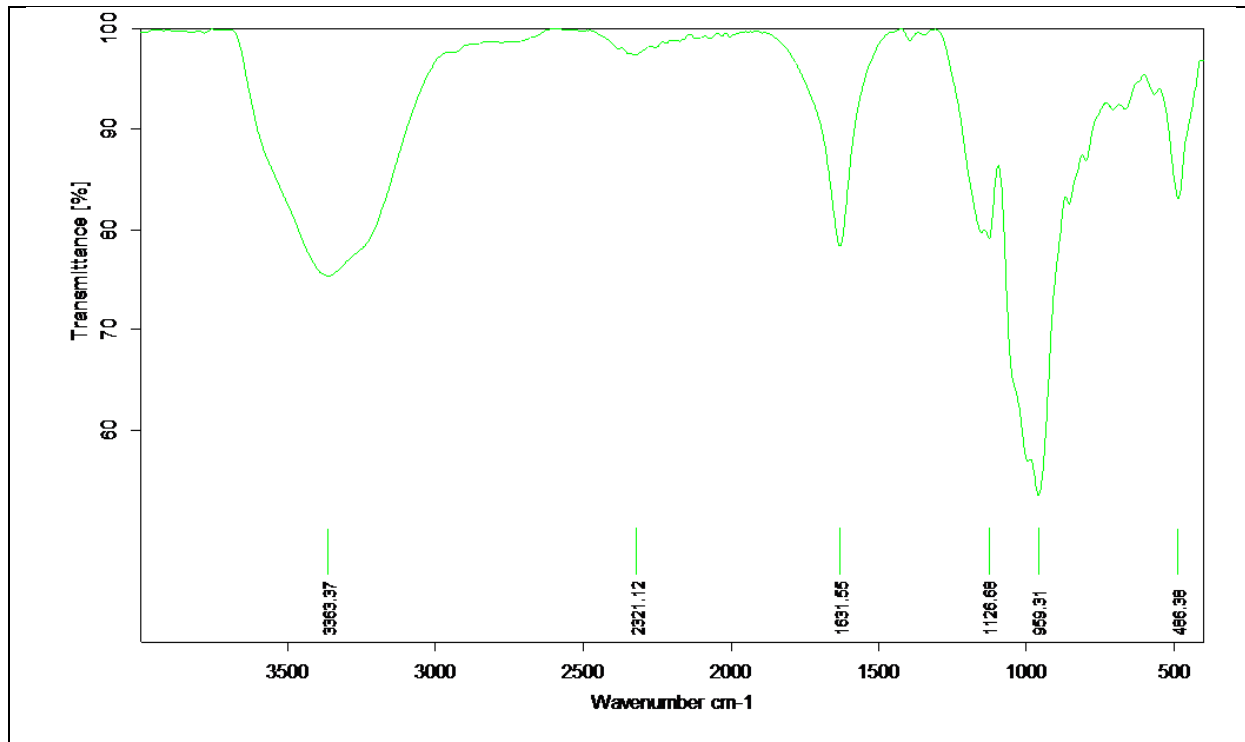


Abbildung 17: IR-Spektrum der reinen Phosphorsäure

Tabelle 3: typische Signale im IR-Spektrum von Phosphorsäureestern (62) (66)

$ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{O}-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array} $	Wellenzahl [cm ⁻¹]	Beschreibung der Schwingung
	3363	O-H Streckschwingung
	1631	O-H Deformationsschwingung
	1126	P=O Streckschwingung
	959	P-O Steckschwingung

Dies lässt bei den untersuchten Fasern auf eine intramolekulare Veresterung oder auf Esterbindungen zwischen den Polysaccharidketten ohne Einbindung von Phytinsäure als Quervernetzer schließen. Dieser Aspekt könnte ebenfalls die mangelnde Haftung eines Teils des Alginats in der Bindermatrix und die damit verbundene Ansammlung eines gespinnartigen weißen Geflechts auf der Probenoberfläche nach dem Dialyse- und Lyophilisationsprozess erklären.

3.4. Charakterisierung der Bindermatrix mittels Impedanzmessung

Nach den Reinigungs- und Trocknungsschritten lagen die Proben pulverförmig vor. Sie sollten nun mittels Impedanzmessung auf ihre Leitfähigkeit hin untersucht werden. Dazu wurden die Bindermaterialien bei ca. 15 kN mittels einer Stempelpresse zu runden Tabletten mit einem Durchmesser von 9,46 mm gepresst. Anschließend wurden die Presslinge bei 80° C unter Vakuum für 24 Stunden in einem Trockenrohr getrocknet und in eine Glovebox überführt. Dies war nötig, um die Proben vollständig zu trocknen und vergleichbare Ergebnisse bei der Impedanzmessung zu erhalten, da Feuchte die Leitfähigkeit beeinflussen kann.

Die verwendete Messzelle für die Widerstandsmessung ist in Abbildung 18 dargestellt. Über Federn werden zwei mit goldbesputterte Kupferelektroden mit konstanter Kraft auf die Probe gepresst. Während der Messung wird der Wechselstromwiderstand über einen sich ändernden Spannungsbereich gemessen.

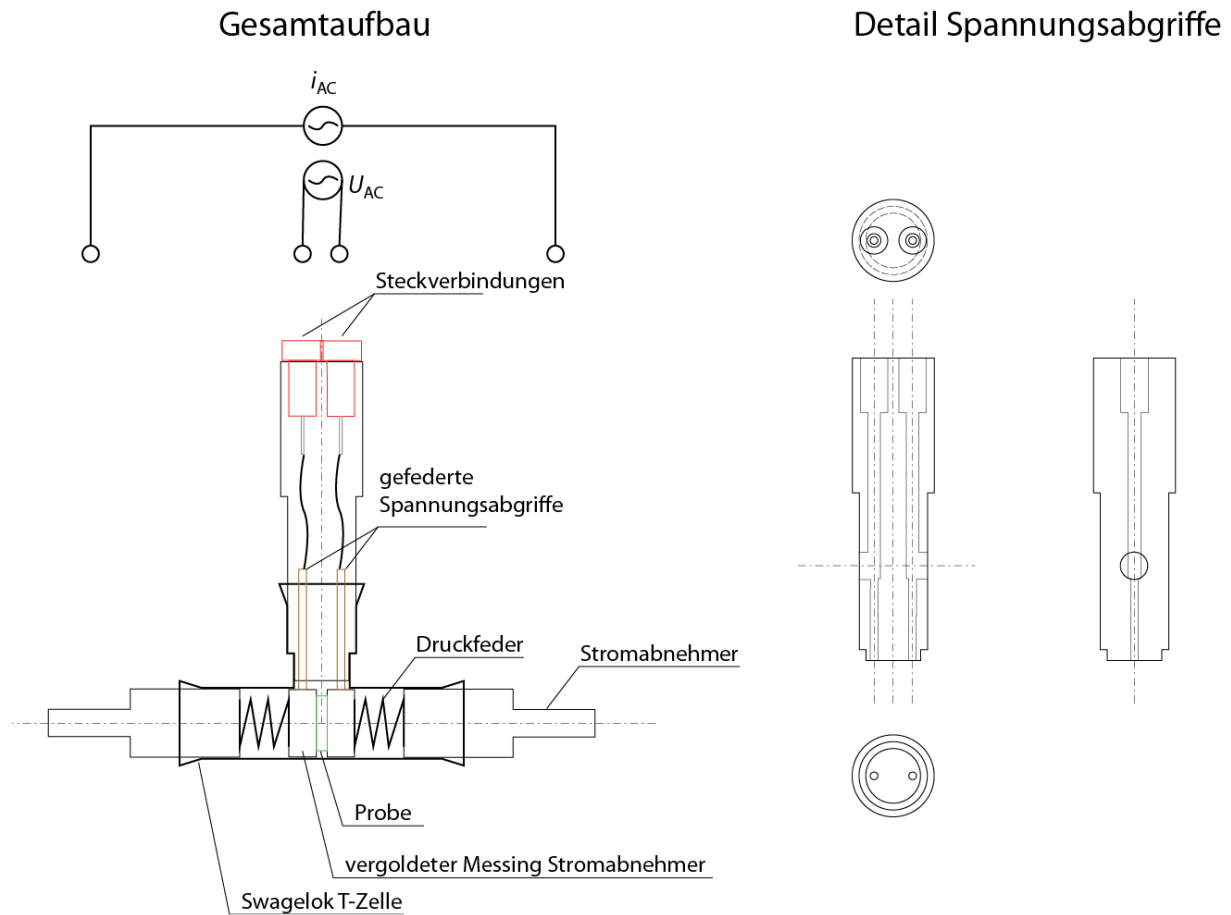


Abbildung 18: Skizze einer Swagelokzelle und der Spannungsabgriffe, die für alle Impedanzmessungen verwendet wurde.

Da es sich bei der Impedanzmessung um eine Methode der Messung des Wechselstromwiderstandes handelt, ist es nötig, den für die jeweilige Tablettengröße erhaltenen Widerstand in $[\Omega]$ in die spezifische Leitfähigkeit in $[S/cm]$ umzurechnen. Dies ermöglicht einen einfacheren Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit der hergestellten Bindermaterialien mit vorhandenen Literaturwerten. Die Berechnungen wurden anhand nachstehender Formeln durchgeführt.

$$A = \pi * r^2 = \frac{\pi * d^2}{4}$$

(3)

$$\sigma = \frac{1}{R} * \frac{h}{A}$$

(4)

Der Buchstabe A steht für die Fläche in [cm²] des hergestellten Presslings, der mit einer der beiden Kupferelektroden in Kontakt ist. Diese Kontaktoberfläche lässt sich mit dem Durchmesser der Tablette von 0,946 cm berechnen und ergibt eine Fläche von 0,703 cm². Der Quotient aus der unterschiedlichen Schichtdicke der Tablette und dem gemessenen Widerstand R, multipliziert mit der Fläche ergibt die elektrische Leitfähigkeit in [S/cm].

Um den Übergangswiderstand, der sich aus dem Kontaktwiderstand zwischen den Kupferelektroden und dem Pressling sowie dem Widerstand der Bindermatrix ergibt zu reduzieren, wurden zwei Methoden getestet. Dies waren einerseits die thermische Bedampfung der Unter- und Oberseite des Presslings mit Gold oder Aluminium und andererseits das Aufbringen einer Silberleitpaste mittels eines Pinsels. In Abbildung 19 ist ein Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit für idente Proben mit und ohne Oberflächenbehandlung dargestellt. Bei der vermessenen Probe handelt es sich um ein Bindergerüst (Anilin, APS, Phytinsäure) ohne Polysaccharid, um eine möglichst hohe elektrische Leitfähigkeit zu erhalten. Die Presslinge dieser Probe wurden mit je 100 µm (Gold; Aluminium1) des entsprechenden Metalls und mit 200 µm Aluminium (Aluminium2) bedampft. Die Silberleitpaste wurde händisch auf die Probe aufgebracht.

Der geringe Leitfähigkeitsunterschied zwischen den behandelten Proben ist in der Grafik deutlich erkennbar. Diese Differenzen lassen sich durch leichte Unregelmäßigkeiten in der Oberfläche der Probe und durch variierende Anpressdrücke innerhalb der Messzelle erklären. Die Abweichungen gegenüber der unbehandelten Probe sind jedoch gravierend. Ihre gemessene Leitfähigkeit entspricht nur etwa 8% der übrigen Proben. Diese deutlichen Abweichungen in der Leitfähigkeit, lassen auf einen erheblichen Kontaktwiderstand zwischen den Kupferelektroden und den Presslingen schließen.

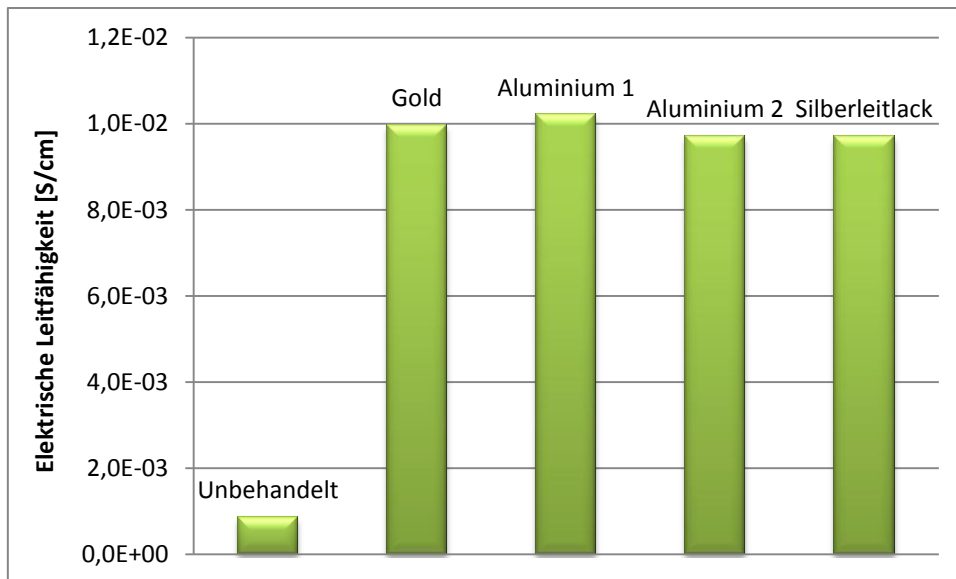


Abbildung 19: Vergleich der Leitfähigkeit eines Presslings mit unterschiedlichen Oberflächenbehandlungen (Aluminium1 und Aluminium2 unterscheiden sich in der Höhe der bedampften Oberfläche)

Um den Kontaktwiderstand bei den Messungen so gering wie möglich zu halten, sollte nun eine einheitliche Oberflächenbehandlung für alle weiteren Presslinge vor der Impedanzmessung gewählt werden. Da sowohl durch den Bedampfungsprozess mit Gold oder Aluminium, als auch durch das Aufbringen von Silberleitlack sehr ähnliche Ergebnisse erzielt werden konnten, wurde aus Kostengründen gegen das Gold und aus zeitlichen Gründen gegen das händische Auftragen von Silberleitlack entschieden. Somit wurden alle Presslinge von beiden Kontaktseiten mit einer Schichtdicke von 100 μm Aluminium thermisch bedampft, da eine Verdopplung der Schichthöhe (Abbildung 19) augenscheinlich auch keinerlei Auswirkungen auf die Leitfähigkeitsmessung der Proben hatte. Diese Schichtdickenerhöhung des Presslings wurde für die Umrechnung des gemessenen Widerstandes in die elektrische Leitfähigkeit vernachlässigt.

Durch Langzeitmessungen und wiederholtes Vermessen der mit Aluminium bedampften Proben, konnte jedoch eine erhebliche Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit mit der Zeit festgestellt werden. Bei manchen Proben nahm der Widerstand innerhalb von 30 Minuten zwischen zwei Messungen um bis zu 2% Prozent zu. Dieser Effekt zeigte sich unabhängig von den Lagerbedingungen der Probe. Sowohl in der Glovebox, als auch in der Swagelokzelle zeigte der Pressling über die Zeit deutliche Verschlechterungen der Leitfähigkeit. Nach 72 Stunden, gemessen ab dem Zeitpunkt des Bedampfens und der ersten

Messung, erhöhte sich der Widerstand sogar um den Faktor 10. Ursache für dieses Phänomen ist die Bildung einer passivierenden Oxidschicht auf der obersten Schicht der Aluminiumoberfläche. Diese zwei bis zwanzig Nanometer dicke Al_2O_3 Schicht ist verantwortlich für die erhöhten Widerstände der Impedanzmessung und der daraus resultierenden geringeren Leitfähigkeit. (67) Die Entstehung der Oxidschicht verläuft unter Umgebungsdruck in der Regel sehr zügig, jedoch kann der verminderte Partialdruck des Sauerstoffs innerhalb der Glovebox dazu ausgenutzt werden, diese Schichtbildung stark zu verlangsamen. Somit lassen sich durch den raschen Einbau des bedampften Presslings in die Messzelle, vergleichbare und reproduzierbare Ergebnisse erzielen.

Um festzustellen, ob die gemessene Leitfähigkeit ausschließlich dem Elektronentransport durch das Polyanilin geschuldet ist oder ob auch dissoziierte Salze durch elektrolytische Leitfähigkeit Anteil daran haben, wurde eine Probe mit Gleichspannung vermessen, d.h. $f \rightarrow 0$ Hz. In anderen Worten sollte untersucht werden, ob die gemessenen Leitfähigkeiten Gesamtleitfähigkeiten (elektronische + ionische) sind. Dazu wurde ein Pressling einer gesättigten Wasserdampf-atmosphäre für 24 Stunden ausgesetzt und anschließend in einer Swagelokzelle vermessen. Diese Messung ist in Abbildung 20 dargestellt. Durch den Einsatz von Gleichspannung und der Mobilisierung von Ionen mittels Wasserdampf, sollte es zu einer Wanderbewegung der Kationen und Anionen hin zur entsprechenden Elektrode kommen. Wenn keine Ionenbewegung mehr möglich ist, würde dies zu einem Abfall der Stromstärke $[i]$ führen. Da über den gesamten Messzeitraum (16 Stunden) jedoch keine relevanten Änderungen der Stromstärke ersichtlich ist, kann von einer elektrischen Leitfähigkeit ohne ionischen Einfluss ausgegangen werden.

Zusätzlich wurde noch eine Impedanzmessung dieser Probe vor und nach der Sättigung mit Wasserdampf durchgeführt. Für die wasserdampfgesättigte Probe ergab sich eine Verbesserung der Leitfähigkeit gegenüber dem getrockneten Pressling um den Faktor 10. Dies ist vermutlich auf eine Mobilisierung der Phytinsäure zurückzuführen, die als Gegenion des protonierten Polyanilins fungiert.

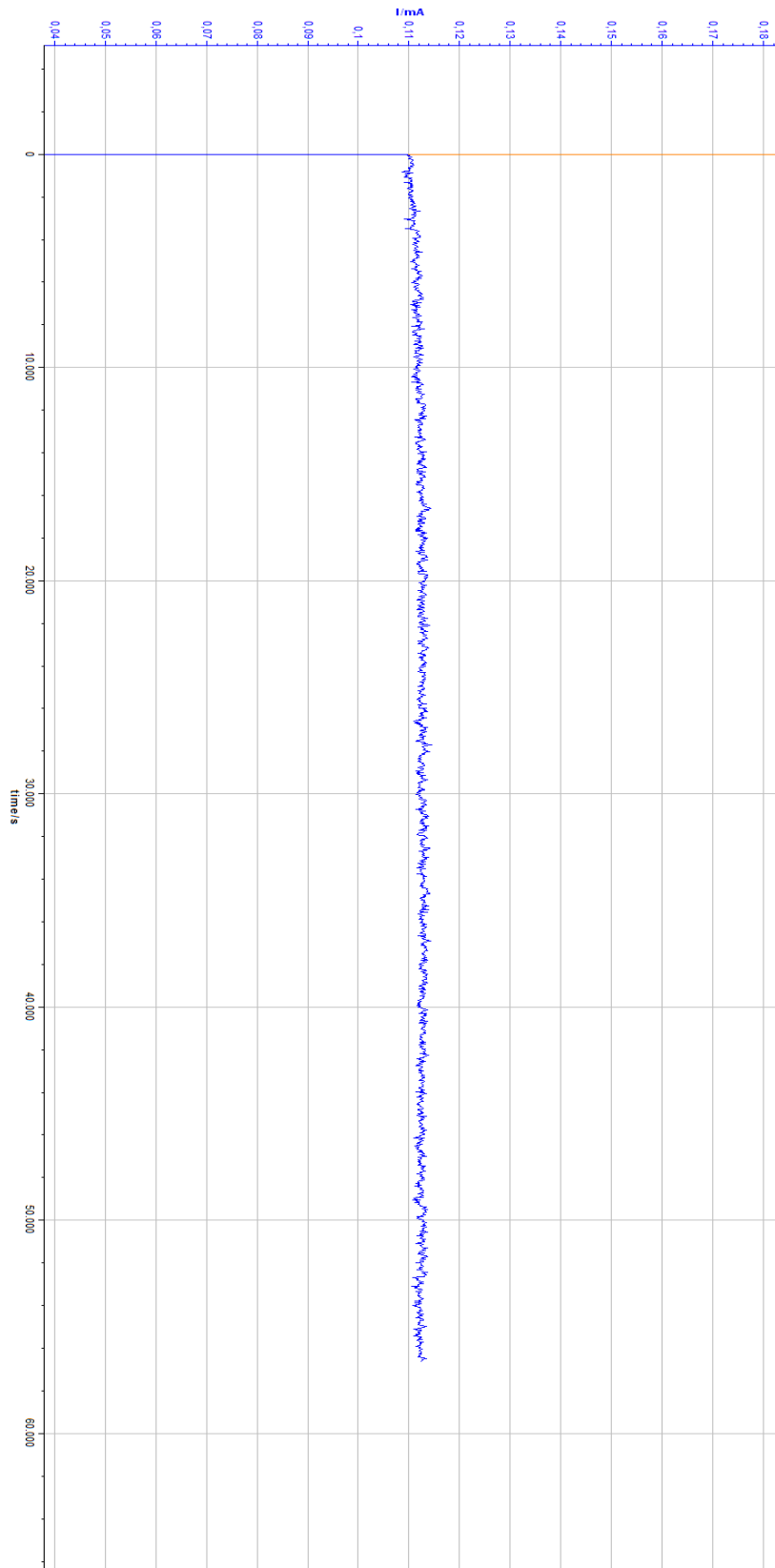


Abbildung 20: Messung zur Identifizierung von Ionenleitfähigkeit im Bindermaterial

Tabelle 4: Auflistung der hergestellten Bindermaterialien und deren Leitfähigkeit

#	Polysaccharid	Konz. [wt%] Polysaccharid	Quervernetzer	Methode	Reinigung	Leitfähigkeit [S/cm]
1.	Alginat	2	Phytinsäure	2	Ohne	$5,19 \cdot 10^{-3}$
2.	Alginat	2	Phytinsäure	2	Filtration	$1,12 \cdot 10^{-2}$
3.	Alginat	2	Phytinsäure	2	Dialyse	$3,95 \cdot 10^{-3}$
4.	Alginat	3	Phytinsäure	2	Ohne	$1,17 \cdot 10^{-3}$
5.	Alginat	3	Phytinsäure	2	Filtration	$2,48 \cdot 10^{-2}$
6.	Alginat	3	Phytinsäure	2	Dialyse	$2,44 \cdot 10^{-3}$
7.	Alginat	2	Zitronensäure	1	Ohne	$2,89 \cdot 10^{-5}$
8.	Alginat	2	Zitronensäure	1	Filtration	$5,32 \cdot 10^{-4}$
9.	Alginat	2	Zitronensäure	1	Dialyse	$5,79 \cdot 10^{-7}$
10.	Alginat	3	Zitronensäure	1	Ohne	$9,96 \cdot 10^{-6}$
11.	Alginat	3	Zitronensäure	1	Filtration	$4,39 \cdot 10^{-4}$
12.	Alginat	3	Zitronensäure	1	Dialyse	$4,43 \cdot 10^{-7}$
13.	Pektin	2	Phytinsäure	2	Ohne	$1,34 \cdot 10^{-4}$
14.	Pektin	2	Phytinsäure	2	Filtration	$7,22 \cdot 10^{-3}$
15.	Pektin	2	Phytinsäure	2	Dialyse	$4,35 \cdot 10^{-4}$
16.	Pektin	3	Phytinsäure	2	Ohne	$3,89 \cdot 10^{-4}$
17.	Pektin	3	Phytinsäure	2	Filtration	$8,83 \cdot 10^{-3}$
18.	Pektin	3	Phytinsäure	2	Dialyse	$2,45 \cdot 10^{-4}$
19.	Pektin	2	Zitronensäure	1	Ohne	$3,17 \cdot 10^{-6}$
20.	Pektin	2	Zitronensäure	1	Filtration	$2,94 \cdot 10^{-5}$
21.	Pektin	2	Zitronensäure	1	Dialyse	n.a.
22.	Pektin	3	Zitronensäure	1	Ohne	$8,2 \cdot 10^{-7}$
23.	Pektin	3	Zitronensäure	1	Filtration	$7,41 \cdot 10^{-6}$
24.	Pektin	3	Zitronensäure	1	Dialyse	n.a.
25.	Alginat	2	Tertracarbons.	3	Ohne	$1,12 \cdot 10^{-7}$
26.	Alginat	2	Tertracarbons.	3	Filtration	$6,31 \cdot 10^{-6}$
27.	Alginat	2	Tertracarbons.	3	Dialyse	$4,38 \cdot 10^{-7}$
28.	Pektin	2	Tertracarbons.	3	Ohne	n.a.
29.	Pektin	2	Tertracarbons.	3	Filtration	$4,55 \cdot 10^{-8}$
30.	Pektin	2	Tertracarbons.	3	Dialyse	n.a.

Die Betrachtung der Leitfähigkeit ($1.12 \cdot 10^{-2}$ - $4.55 \cdot 10^{-8}$ S/cm) der hergestellten Bindermaterialien (Tabelle 4) erlaubt deutliche Trends herauszulesen. Durch den Einsatz von Alginat, gegenüber Pektin, können erheblich bessere Leitfähigkeiten erzielt werden. Besonders die Wahl des Quervernetzers, aber auch die anschließenden Reinigungsschritte, bestimmen ebenso die Leitfähigkeit wie die Konzentration des eingesetzten Polysaccharids. Phytinsäure hat sich hierbei als bessere Vernetzersäure erwiesen als Zitronensäure und 1,2,3,4,-Butantetracarbonsäure. Die Kombination von Pektin mit Zitronensäure oder 1,2,3,4,-Butantetracarbonsäure ließ sogar bei manchen Proben eine Auswertung der Impedanzmessung aufgrund hoher Schwankungen des Widerstandes bei unterschiedlichen Spannungen nicht zu. Erstaunlich ist auch die starke Auswirkung der durchgeführten Reinigungsmethoden. Hierbei wiesen filtrierte und mit ca. 200 ml dest. H₂O nachgewaschenen Proben im Vergleich mit ungereinigten oder dialysierten Proben eine um den Faktor 10 bessere Leitfähigkeit auf. Der Einsatz von Alginat und Pektin in geringeren Gewichtskonzentrationen (2 wt% gegenüber 3 wt%) ist für das Erreichen einer möglichst hohen Leitfähigkeit ebenso vorzuziehen.

Die Leitfähigkeit von $1.12 \cdot 10^{-2}$ S/cm konnte als höchster Wert aller hergestellten Bindermaterialien ermittelt werden. Bei der Herstellung wurde eine 2 %ige Alginatlösung mit Phytinsäure als Quervernetzer gewählt und das Reaktionsprodukt anschließend filtriert. Dieser Wert liegt im Bereich der vermessenen Proben ohne Polysaccharid (Abbildung 19). Ein Vergleich der Leitfähigkeit mit der Literatur $0,11 \cdot 10^{-1}$ S/cm (Probe ohne Polysaccharid) zeigt einen Unterschied der Leitfähigkeit um ca. eine Zehnerpotenz. (68)

In Abbildung 21 sind ATR-IR-Aufnahmen jeweils einer gut leitenden Probe (Probe 2: $1.12 \cdot 10^{-2}$ S/cm) und einer schlecht leitenden Probe (Probe 19: $3,17 \cdot 10^{-6}$ S/cm) dargestellt. Aufgrund vieler Überlagerungen ist die Identifizierung der einzelnen Peaks sehr schwierig, jedoch ist bei beiden Proben bei ca. 1508 cm^{-1} ein charakteristischer Peak für Polyanilin zu erkennen. (69) Das Auffinden dieses gemeinsamen Peaks mit fast identischer Intensität und die generelle Ähnlichkeit der Spektren, trotz Einsatzes unterschiedlicher Quervernetzer und Polysaccharide, sind erstaunlich. Dies lässt vermuten, dass die ermittelten Leitfähigkeitsunterschiede in erster Linie nicht durch die Menge an hergestelltem Polyanilin in der Probe verursacht werden, sondern durch die strukturelle Anordnung der Polyanilinketten innerhalb der Matrix.

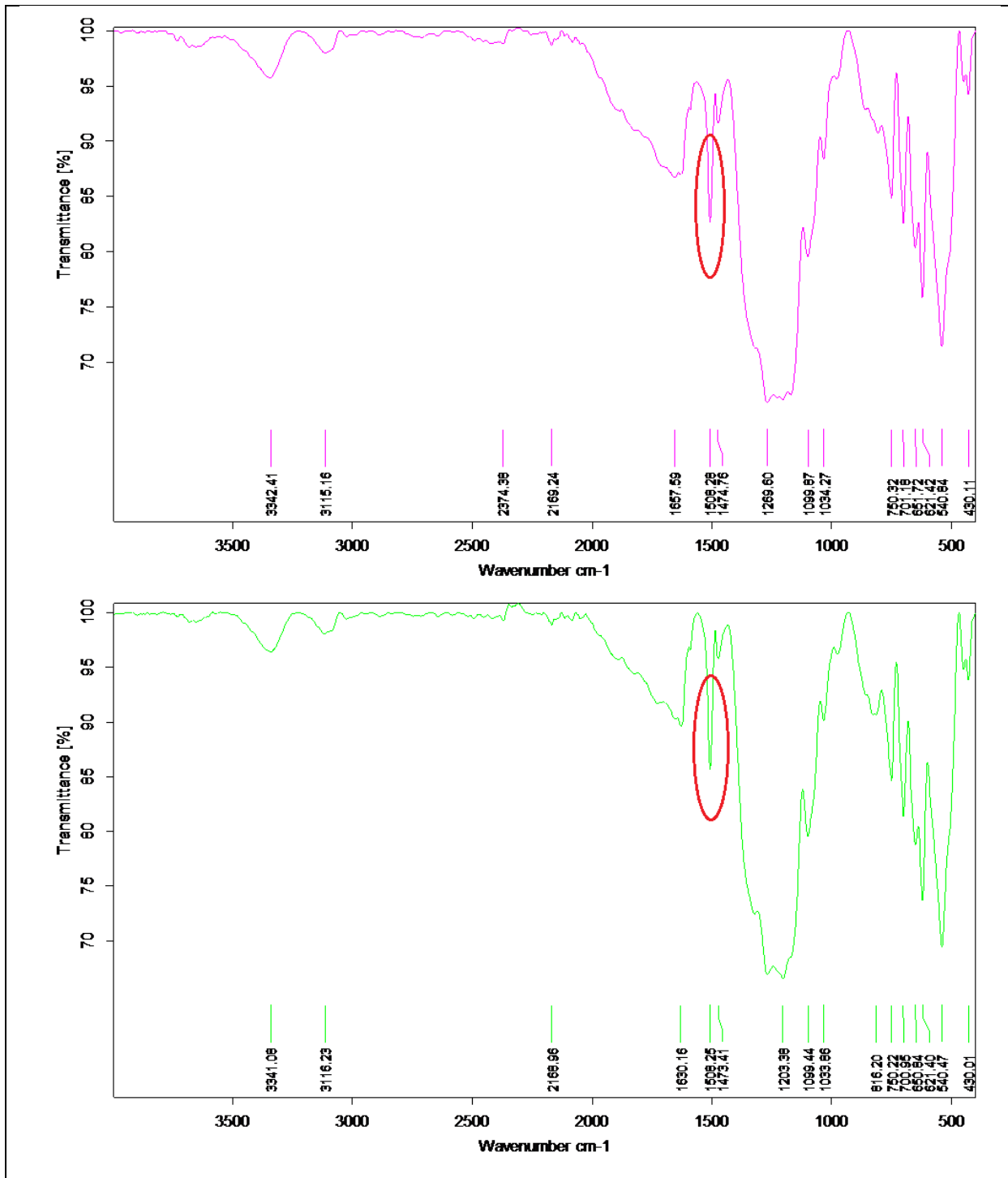


Abbildung 21: Vergleich der ATR-IR-Aufnahme von Probe 2 (violett) und Probe 19 (grün).

Die Ursache der unterschiedlichen Ergebnisse der Impedanzmessung aufgrund der Reinigungsmethode kann möglicherweise durch die Säure-Basen Eigenschaften von Polyanilin (siehe Theoretischer Hintergrund) erklärt werden. Ohne einen Reinigungsschritt sind in der Bindermatrix Kationen und Anionen vorhanden. Diese stammen aus der Polymerisation von Polyanilin und dem eingesetzten Polysaccharid. Diese Ionen könnten

eine Konkurrenz zur Ausbildung einer Vernetzung der Phytinsäure mit den Polyanilin-Ketten darstellen. Das Emeraldin liegt bei pH-Werten $< 3,5$ (41) protoniert vor. Durch diese Protonierung entsteht ein Polykation mit entsprechenden Gegenionen in der festen Phase. Diese Gegenionen können deprotonierte Gruppen der Phytinsäure oder andere Anionen sein. Durch den Filtrationsprozess kommt es zu einer Ausschwemmung der Ionen, was zu einer weiteren Vernetzung von Phytinsäure mit den Polyanilinketten führen kann. Dieser Vorgang bringt einerseits eine Erhöhung der Stabilität der Polymermatrix mit sich und führt andererseits gleichzeitig zu einer vorteilhafteren Ausrichtung der leitfähigen Moleküle. Die Reinigung der Proben mittels Dialyse führt hingegen zur Verschlechterung der Leitfähigkeit. Dies lässt sich durch den schon beschriebenen Effekt des Auftretens eines gespinstartigen weißen Geflechts auf den Probenoberflächen nach der Lyophilisation erklären oder weist auf eine Ionenleitung hin. Nach durchgeführten ATR-IR-Messungen konnten diese Fasern als die jeweiligen Polysaccharide in der Probe identifiziert werden. Durch Herauslösen eines Teils des Polysaccharids kann es zu einer Schwächung der Bindermatrix kommen und dies führt wiederum zu einer Neuausrichtung der Polyanilinmoleküle. Eine weitere Erklärung wäre auch, dass es durch die Dialyse mit dest. H_2O zu einer teilweisen Deprotonierung des Emeraldins kommt (bei $pH > 3,5$) und somit die Umwandlung in eine schlechter leitfähige Modifikation begünstigt wird (41).

Der große Unterschied in der Leitfähigkeit zwischen den Alginat und Pektinproben lässt sich durch den chemischen Aufbau der Biopolymere erklären. Beim eingesetzten Alginatsalz handelt es sich um lineare Polymerketten, die verseifte Carbonsäuregruppen an jedem einzelnen Monomerbaustein aufweisen. Pektin enthält ebenfalls Carbonsäuregruppen, da allerdings manche Kettenmoleküle als Methylester vorliegen, stehen diese für eine Quervernetzung nicht mehr zur Verfügung. Dieser Umstand bietet formal die Möglichkeit einer höheren Quervernetzung des Alginats gegenüber dem Pektin. Ebenso weist Pektin auch Verzweigungen der Hauptketten auf. Diese Seitenketten könnten sich auch hinderlich auf den einheitlichen Aufbau einer Bindermatrix auswirken. Durch eine höhere Quervernetzung und lineare Ketten des Alginats, ergibt sich die Möglichkeit für Polyanilinketten sich homogen und gerichtet in der Matrix zu verteilen. Dies resultiert in einer besseren Leitfähigkeit der Alginatproben gegenüber den Pektinproben.

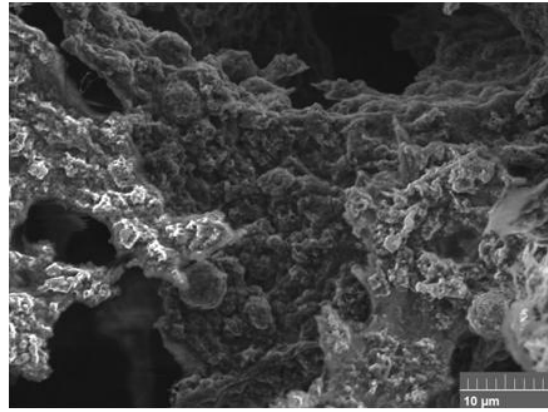
Der größte Einfluss auf die Leitfähigkeit ergibt sich durch die Wahl des Quervernetzers. Proben mit Phytinsäure wiesen mit Abstand die beste Leitfähigkeit auf. Dies könnte sich durch die Anzahl der Vernetzungspunkte erklären. Phytinsäure hat durch 6 Phosphorsäureester am Cyclohexanring die Möglichkeit formal ebenso viele Vernetzungen auszubilden. Bei Zitronensäure und 1,2,3,4-Tetracarbonsäure sind hingegen nur 2 bzw. 3 Vernetzungspunkte möglich. Ein weiterer Aspekt ist die Vernetzungstemperatur. Durch die Zugabe von Phytinsäure zu einer der Polysaccharidlösungen kam es unmittelbar nach der Vereinigung bei Raumtemperatur zu einer Gelierung. Dies deutet auf eine Quervernetzung durch Phytinsäure unter milden Bedingungen hin. Die vollständige Quervernetzung aller Proben sollte für 180 min bei 60° C im Trockenschrank stattfinden. Diese Temperatur wurde gewählt, um eine Zersetzung der Biopolymere zu verhindern und gleichzeitig eine hohe Quervernetzung zu erhalten. In der Literatur werden die Temperaturen für die Quervernetzung von Cellulose sowohl für Zitronensäure, als auch für 1,2,3,4-Tetracarbonsäuren im Bereich von 165°-175° C angegeben. Die Dauer der Quervernetzung betrug jeweils wenige Minuten. (70) (71) Die geringe Leitfähigkeit bei den hergestellten Proben mit Zitronensäure oder 1,2,3,4-Tetracarbonsäure lässt sich möglicherweise durch eine schlechte und unvollständige Ausbildung der Bindermatrix erklären. Diese Vermutung wird auch durch große Mengen an herausgelöstem Polysaccharid nach dem Dialyse- und Lyophilisationsprozess bestärkt.

3.5. Betrachtung der Bindermatrix mittels Rasterelektronenmikroskopie

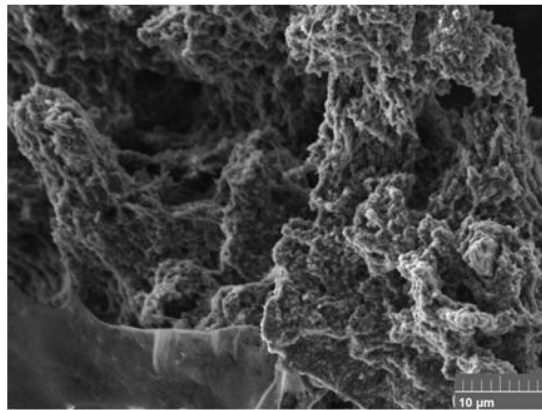
Um eine Korrelation zwischen der Leitfähigkeit einer Probe und deren Morphologie zu erhalten, wurden die hergestellten Binder mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) vermessen. Hauptaugenmerk wurde auf den Vergleich zwischen der Struktur von Proben mit hoher und niedriger Leitfähigkeit gelegt.



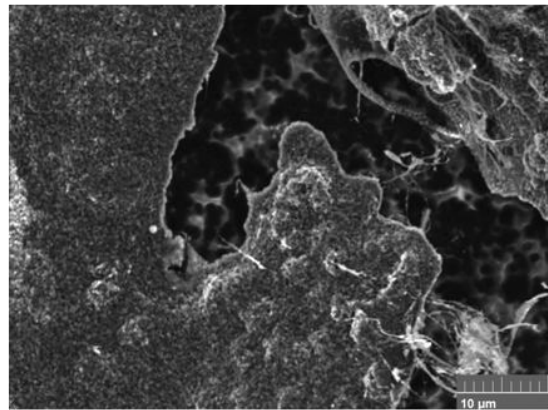
Probe 3: $3,95 \cdot 10^{-3}$ [S/cm]



Probe 9: $5,79 \cdot 10^{-7}$ [S/cm]



Probe 18: $2,45 \cdot 10^{-4}$ [S/cm]



Probe 24: n.a.

Abbildung 22: REM-Aufnahmen in 5000-facher Vergrößerung; Probe 3 (Alginat+Phytinsäure); Probe 9 (Alginat+Zitronensäure); Probe 18 (Pektin+Phytinsäure); Probe 19 (Pektin+Zitronensäure); Alle Proben wurden dialysiert und lyophilisiert.

Probe 3 weist mit $3,95 \cdot 10^{-3}$ S/cm eine vergleichsweise gute Leitfähigkeit auf. Es lassen sich in Abbildung 22 einzelne Poren mit einem Durchmesser von ca. 1 µm erkennen. Die Probe wirkt sehr porös und gestützt auf die bisherigen Ergebnisse lässt dies ebenfalls auf eine hohe Quervernetzungsrate zwischen den Alginat- und Polyanilinketten schließen. Eine ähnlich poröse Struktur ist in Probe 18 zu erkennen. Hier sind jedoch größere Poren mit unterschiedlichem Durchmesser und inhomogener Verteilung zu erkennen. Die hohe Porosität des ersten Bindermaterials bietet eine wesentlich größere Oberfläche für eine mögliche Einlagerung von Aktivmaterialien. Gänzlich andere Morphologien sind in Probe 9 und 24 festzustellen. Hier wurde, im Gegensatz zu Probe 3 und 18, Zitronensäure als Quervernetzer anstelle von Phytinsäure eingesetzt. Eine einheitliche Porenstrukturierung konnte bei dieser Skalierung jedoch bei beiden Proben nicht festgestellt werden. Die

fehlende Porosität könnte sich schlecht auf eine homogene Verteilung der Polyanilinketten innerhalb der Matrix auswirken. Domänen mit unzureichendem Leitadditiv würden hier auch die schlechteren Leitfähigkeiten erklären.

3.6. Optische Untersuchung der Haftfestigkeit

In diesem Schritt soll die Adhäsion und die einheitliche Bedeckung der hergestellten Bindermaterialien auf Kupferfolien betrachtet werden. Ziel ist es, nach dem Beschichtungs- und Trocknungsschritt, eine möglichst homogene Schicht auf dem Stromsammler zu erhalten. Dazu wurden Suspensionen der quervernetzten Bindermaterialien vor und nach dem Reinigungsschritt der Dialyse auf die Kupferfolie gleichmäßig aufgebracht und bei 60° C im Trockenschrank getrocknet.



Abbildung 23: (von links nach rechts) Alginate+Phytinsäure nach der Quervernetzung; Pektin+Zitronensäure nach der Quervernetzung; Pektin+Zitronensäure nach der Quervernetzung und Dialyse; Pektin+Zitronensäure nach der Quervernetzung, Dialyse und Lyophilisation.

Bindermaterialien, die direkt nach der Quervernetzung auf die Kupferfolie aufgebracht wurden, zeigten nach der Trocknung eine ungleichmäßige und spröde Oberfläche. Dies fiel besonders bei Proben mit Alginate als Polysaccharid auf (Abbildung 23, äußerst linke Probe). Durch den Dialyseschritt und speziell nach der Lyophilisation und erneuter Herstellung einer Suspension mit dest. Wasser, konnten optisch gleichmäßige homogene Filme erzeugt werden. Diese Schichten ließen sich vollständig von der Kupferfolie lösen und wiesen flexible

Eigenschaften auf (Abbildung 23, äußerst rechte Probe). Tendenziell ließ sich feststellen, dass Pektinproben bessere Bedeckungseigenschaften aufwiesen als Alginatproben. Ebenso ist Zitronensäure gegenüber Phytinsäure als Quervernetzer vorzuziehen, um homogene Proben auf der Kupferfolie zu erhalten.

3.7. Einlagerung von Aktivmaterial in die Matrix

Ausgehend von den untersuchten Bindermaterialien sollte nun versucht werden, Aktivmaterial in Form von SiO_2 Nanopartikel in gut leitende Proben während des Quervernetzungsprozesses einzubauen. SiO_2 wurde als Platzhalter für reines Silizium gewählt, da es vollständig isolierend ist und eine ähnliche Oberflächenchemie wie Si aufweist. Dazu wurden wässrige Alginatlösungen (2wt%) hergestellt, APS wurde zugegeben und ca. 20 min am Magnetrührer verrührt. Danach wurden die Silica-Nanopartikel in dest. H_2O dispergiert und der Polysaccharidlösung zugefügt. Eine zweite Lösung, bestehend aus Phytinsäure (50% w/w in H_2O) mit Anilin, wurde in einem Glasvial bereitgestellt. Es zeigte sich eine Phasenseparation. Durch Schütteln kam es zum Phasenübergang und anschließend wurde die Probe für ca. 60 min in den Kühlschrank gestellt.

Nach der Vereinigung beider Lösungen erhöhte sich die Viskosität und es bildete sich eine gallertartige Masse aufgrund der Ausbildung eines Hydrogels zwischen der Phytinsäure und dem Alginat. Unter starkem Rühren verfärbte sich das Hydrogel, je nach Massenanteil des zugesetzten Aktivmaterials (SiO_2 -Nanopartikel), von hellgrün bis dunkelgrün. Die so hergestellten Proben wurden anschließend für 3 Stunden bei 60°C zur Quervernetzung in den Trockenschrank gegeben. Die Reinigung erfolgte durch Dialyse (72 Stunden/dest. H_2O) und anschließender Lyophilisation.

Für die Bindermatrix wurde folgende Zusammensetzung gewählt Polysaccharid:Anilin:Phytinsäure:APS = 1:1:1:1. Die Zugabe der SiO_2 Nanopartikel erfolgte ansteigend in 10%-Schritten des Gesamtgewichts der fertigen Elektrode. Ziel war es, eine Probe mit möglichst hohem Anteil an Aktivmaterial herzustellen und dennoch eine ausreichende Leitfähigkeit zu erhalten. Die durchgeführten Messungen sind in Tabelle 5 aufgelistet.

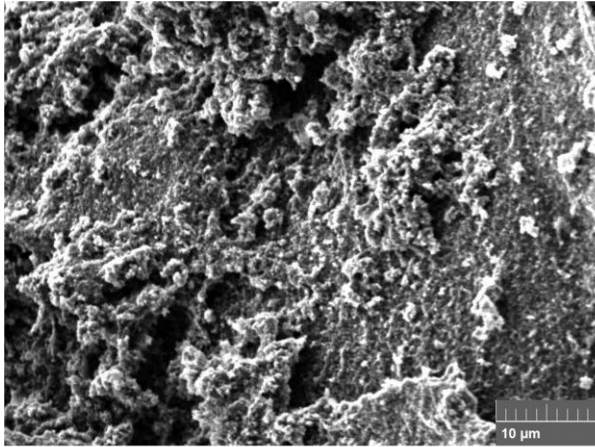
Tabelle 5: Leitfähigkeit von Bindermaterialien mit zugesetztem Aktivmaterial

#	wt% Binder	wt% SiO ₂	Leitfähigkeit [S/cm]
1	100	0	4,12*10 ⁻³
2	90	10	1,84*10 ⁻³
3	80	20	6,71*10 ⁻⁶
4	70	30	3,92*10 ⁻⁸

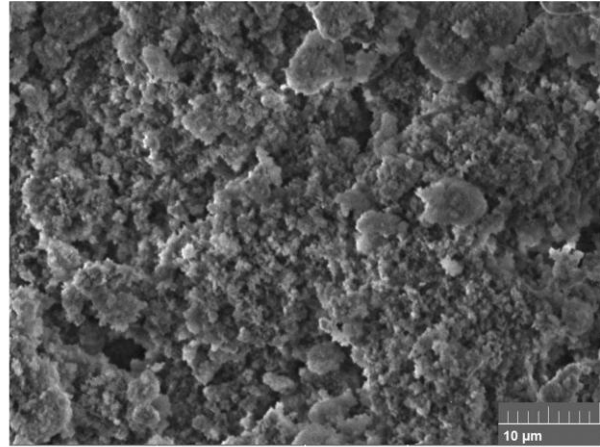
Entgegen den Erwartungen verschlechterte sich die Leitfähigkeit bereits durch die Zugabe von 20 wt% Aktivmaterial erheblich. Bei Probe 2 änderte sich die Leitfähigkeit gegenüber dem reinen Bindermaterial nur gering, jedoch durch die Erhöhung um weitere 10 wt% reduzierte sie sich bereits um den Faktor 1000. Bei Probe 4 konnte nur noch eine Leitfähigkeit von $3,92 \cdot 10^{-8}$ S/cm ermittelt werden und ist damit, mit der eines Nichtleiters vergleichbar und für ein Elektrodenmaterial nicht mehr einsetzbar. Die Herstellung weiterer Proben mit einem höheren Anteil an isolierenden SiO₂ Nanopartikeln wurde daher unterlassen.

Ursache für diese Verschlechterung könnte die Partikelgröße von 10-15 nm der eingesetzten SiO₂ Nanopartikeln sein. Dadurch ergibt sich eine sehr große Oberfläche, die durch das Bindermaterial bedeckt werden muss, um eine gute Leitfähigkeit zu erhalten. Wenn keine vollständige und durchgängige Benetzung des Aktivmaterials möglich ist, bilden sich isolierende Domänen und es kommt zur Herabsetzung der Gesamtleitfähigkeit der Probe. Durch den Gebrauch größerer Partikel könnte diesem Effekt entgegengewirkt werden. Dies könnte den Einbau höherer Prozentsätze an Aktivmaterial in die Bindermatrix ermöglichen und gleichzeitig eine ausreichende Leitfähigkeit gewährleisten.

Weiters könnte die Dispersion des Elektronenleiters in der Polysaccharidmatrix entgegen der Absicht noch nicht Richtung molekularer Verteilung gehen, d.h. es könnte sein, dass das PANI als Partikel vorliegt und sich nicht wie beabsichtigt homogen entlang der Polymerketten verteilt. Die Aufklärung und Verbesserung dieser Struktur ist Bestandteil zukünftiger Arbeit.



Probe 1



Probe 3

Abbildung 24: REM-Aufnahmen von Probe 1 (Binder) und Probe 3 (Binder + 20 wt% SiO₂)

In Abbildung 24 sind REM-Aufnahmen von Probe 1 (Binder) und Probe 3 (20% Aktivmaterial) dargestellt. Bei reinem Bindermaterial lassen sich Poren mit unterschiedlichem Durchmesser erkennen. Durch die Beimengung von SiO₂ Nanopartikel kommt es zur Einlagerung des Aktivmaterials in die Bindermatrix und zur Ausbildung einer regelmäßigen Porosität. Des Weiteren lassen sich Agglomerate mit Radien von 0,5-8 µm erkennen.

4. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden Vorstudien zur Entwicklung eines neuen Bindermaterials für Hochkapazitätselektroden durchgeführt. Es wurden, ausgehend von den Biopolymeren Alginat und Pektin, verschiedene Quervernetzer getestet, um eine Polymermatrix herzustellen. In diesem Bindergerüst sollte durch die Einlagerung von Polyanilin, basierend auf der Polymerisation von Anilin, eine möglichst hohe Leitfähigkeit erreicht werden. Ebenfalls wurden diverse Reinigungsschritte untersucht, um dieses Ziel zu erreichen. Die elektrochemische Charakterisierung der hergestellten Proben wurde mittels Impedanzmessung durchgeführt. Weitere Untersuchungsmethoden fanden durch ATR-IR Messungen und durch Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop statt. Es wurde auch die Einlagerung von Aktivmaterial, in Form von SiO_2 Nanopartikeln, in die Bindermatrix und die Hafteigenschaften von Suspensionslösungen der Binderproben auf Kupferfolie betrachtet.

Anhand der durchgeführten Impedanzmessungen wurde ersichtlich, dass sowohl das eingesetzte Polysaccharid, als auch der verwendete Quervernetzer wesentlichen Einfluss auf die Leitfähigkeit des Binders haben. Diese zwei Variablen sind auch hauptverantwortlich für die Ausbildung des Polymergerüsts. Je besser eine Vernetzung stattfindet, desto vorteilhafter ist dies für das Erreichen einer hohen Leitfähigkeit. Ein Aspekt für die weitere Optimierung des Polymersystems ist die genauere Untersuchung der Interaktion zwischen den Polysaccharidketten, dem Polyanilin, dem Quervernetzer und den Aktivmaterialien. Die Kenntnis dieser Mechanismen würde den gezielten Einsatz und die Variation einzelner Edukte ermöglichen. Durch Veränderung einzelner Parameter, wie z.B. die Menge an Leitfähigkeitsadditiv, durchgeführte Reinigungsmethoden oder Erhöhung der Vernetzungstemperaturen könnte es ebenfalls zu einer Verbesserung der Binderstruktur und der elektrischen Leitfähigkeit kommen.

Für die Herstellung von Elektrodenmaterialien ist eine Einlagerung von Aktivmaterialien von entscheidender Bedeutung. Hierbei sind eine homogene Verteilung und eine vollständige Bedeckung des Aktivmaterials für die Aufrechterhaltung der Leitfähigkeit unerlässlich. Dies könnte durch den Einsatz größerer Nanopartikel als in den bisherigen Untersuchungen bewirkt werden. In weiterer Folge muss auch eine Methode entwickelt werden, um das Elektrodenmaterial gleichmäßig auf einen Stromabnehmer aufzubringen. Nach Optimierung

dieses Prozessschrittes ist die Betrachtung der Zyklenstabilität der hergestellten Elektrode in einer Litium-Ionenbatterie ein wichtiger Charakterisierungsbereich. Große Volumenexpansionen und die damit verbundene mechanische Belastung müssen von der neuen Bindermatrix unbeschadet überstanden werden, um die Langlebigkeit der Batterie zu gewährleisten.

5. Experimentelles

5.1. Geräte

Lyophilisator

Christ Alpha 1-2 LD Freeze Dryer

Die Proben wurden bei folgenden Einstellung gefriergetrocknet: -54° C, 0,090 mbar

Infrarot-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden auf einem ATFT-IR Alpha der Firma Bruker durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit der Software OPUS 6.5. Pro Spektrum wurden 64 Scans, bei Hintergrundmessungen 24 Scans, mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} im Bereich von 4000-400

Rasterelektronenmikroskop

Die REM-Aufnahmen wurden auf einem Vega 3 SEM der Firma Tescan durchgeführt. Es wurde ein SE-Detektor im High Vacuum Mode eingesetzt. Elektronenstrahlstärke 5 (0-5) kV.

Sputteranlage

Cressington Sputter Coater 108auto, Goldbesputterung für SEM-Messungen

Aufdampfanlage

Gloveboxsystem: MBraun-Lapmaster DP mit angeschlossener Bedampfungskammer

Rate/Thickness Monitor für Bedampfungskammer: Inficon SQM 160

Potentiostat

Die Impedanzmessungen wurden auf dem Potentiostat VMP-3 der Firma BioLogic durchgeführt. Geräteeinstellung: $f_i = 1.000\text{ MHz}$, $f_r = 10.000\text{ mHz}$, E-Range: -1V; +1V

5.2. Chemikalien

Pektin

Pektin Classic CU 701; Herbstreith & Fox KG, Best. Nr.: 01306578

Alginat

Natriumsalz der Alginsäure, Extrahiert aus der Braunalge; Sigma-Aldrich, Best. Nr.: A1112

Anilin

Anilin-Vakuumdestilliert; Fluka

Phytinsäure

Phytinsäurelösung 50% (w/w) in H₂O; Sigma-Aldrich, Best. Nr.: 593648

Zitronensäure

Citric-Acid, 99%; Sigma Aldrich, Best. Nr.: C0759

APS

Ammoniumperoxodisulfat, min 98%; Merck, Best. Nr.: 1970601

1,2,3,4 Butantetracarbonsäure

1,2,3,4-Butanetetracarbonsäure, 99%, Best. Nr.: 257303

SiO₂-Nanopartikel

Siliziumdioxid-Nanopartikel, 10-20nm, 99,5 (metals basis); Sigma-Aldrich, Best. Nr.: 637238

5.3. Herstellung der Proben

Aus den pulverförmigen Polysacchariden Alginat und Pektin wurden Stammlösungen mit destilliertem Wasser (400 ml) mit einer Konzentration von zwei [wt%] (8 g Einwaage) und drei [wt%] (12 g Einwaage) hergestellt. Diese wurden für 24 Stunden bei Raumtemperatur am Magnetrührer gerührt. Es bildete sich eine klare gelbliche und höher viskose Flüssigkeit.

Die nachfolgende Methodenbeschreibung bezieht sich jeweils auf den Einsatz eines unterschiedlichen Quervernetzers und anhand der Probenzahl kann die Versuchsdurchführung des jeweiligen Ansatzes aus Tabelle 4 zugeordnet werden. Alle übrigen Probenansätze wurden analog zu diesen Methoden durchgeführt.

Methode 1 - Zitronensäure (Probe 7): Der wässrigen Alginatlösung (25 ml, 2wt%) wurde Zitronensäure (0,546 g, 2,82 mmol) zugegeben und dieses Gemisch wurde ca. 30 min am Magnetrührer bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Anilin-Monomer (0,246 g, 2,64 mmol) zugegeben und weitere 30 min am Magnetrührer bei Raumtemperatur gerührt. Zuletzt wurde noch Ammoniumperoxodisulfat (APS) (0,65 g, 2,85 mmol) in einem ml H₂O gelöst, der Alginatlösung zugegeben und das Gemisch für weitere 90 min. am Magnetrührer bei Raumtemperatur gerührt. Die so hergestellten Polymerlösungen wurden anschließend für 3 Stunden bei 60° zur Quervernetzung in den Trockenschrank gegeben.

Methode 2 - Phytinsäure (Probe 16): Der wässrigen Pektinlösung (25 ml, 3wt%) wurde APS (0,97 g, 4,25 mmol) zugegeben und ca. 20 min am Magnetrührer bei Raumtemperatur verrührt. Danach wurde eine zweite Lösung in einem Glasvial, bestehend aus Phytinsäure (5,92 g, 50% w/w in H₂O, 4,48 mmol) mit Anilin (0,397 g, 4,26 mmol), hergestellt. Es zeigte sich eine Phasenseparation. Durch Schütteln kam es zum Phasenübergang und anschließend wurde die Lösung für ca. 60 min in den Kühlschrank gestellt. Nach der Vereinigung beider Lösungen bildete sich eine gallertartige Masse. Unter starkem Rühren am Magnetrührer bei Raumtemperatur für 90 min verfärbte sich das Hydrogel von hellbraun über grün bis dunkelgrün. Die so hergestellten Polymerlösung wurden anschließend für 3 Stunden bei 60° zur Quervernetzung in den Trockenschrank gegeben.

Methode 3 - 1,2,3,4-Butantetracarbonsäure (Probe 25): Der wässrigen Alginatlösung (25 ml, 2wt%) wurde APS (0,65 g, 2,86 mmol) zugegeben und ca. 20 min am Magnetrührer verrührt. Danach wurde eine zweite Lösung in einem Glasvial, bestehend aus 1,2,3,4-Butantetracarbonsäure (0,67 g, 2,86 mmol, gelöst in 2ml H₂O dest.) mit Anilin (0,246 g, 2,64 mmol), hergestellt. Es zeigte sich wiederum eine Phasenseparation. Durch Schütteln kam es zum Phasenübergang und anschließend wurde die Probe für ca. 60 min in den Kühlschrank gestellt. Nach der Vereinigung beider Lösungen erhöhte sich die Viskosität und die Lösung verfärbte sich am Magnetrührer bei Raumtemperatur nach 90 min von hellbraun über grün bis dunkelgrün. Die so hergestellten Polymerlösungen wurden anschließend für 3 Stunden bei 60° C zur Quervernetzung in den Trockenschrank gegeben.

Methode 4 beschreibt die Zugabe von SiO₂ Nanopartikel bevor die Quervernetzung stattfindet.

Methode 4 – 90% Binder + 10% Nanopartikel: Dazu wurde eine wässrige Alginatlösungen (20 ml, 2wt%) hergestellt, APS (0,52 g, 2,28 mmol) wurde zugegeben und ca. 20 min am Magnetrührer bei Raumtemperatur verrührt. Danach wurden die Silica-Nanopartikel (0,46 g, 37,98 mmol) in 4 ml dest. H₂O dispergiert und der Polysaccharidlösung zugefügt. Eine zweite Lösung, bestehend aus Phytinsäure (3,0 g, 2,28 mmol, 50% w/w in H₂O) mit Anilin (0,21 g, 2,26 mmol), wurde in einem Glasvial bereitgestellt. Es zeigte sich eine Phasenseparation. Durch Schütteln kam es zum Phasenübergang und anschließend wurde die Probe für ca. 60 min in den Kühlschrank gestellt. Nach der Vereinigung beider Lösungen erhöhte sich die Viskosität und es bildete sich eine gallertartige Masse. Unter starkem Rühren am Magnetrührer bei Raumtemperatur für 90 min verfärbte sich das Hydrogel von hellbraun über grün bis dunkelgrün. Die so hergestellten Proben wurden anschließend für 3 Stunden bei 60° C zur Quervernetzung in den Trockenschrank gegeben.

5.4. Probenvorbereitung und Messung

Dialyse

Die Dialyse der Proben erfolgte mittels Dialyseschläuche der Firma Sigma-Aldrich mit einem Cutoff von 14.000. Der Reinigungsschritt dauerte 72 Stunden und wurde für jeweils drei Proben gleichzeitig in einer Wanne mit ca. 5 Liter destilliertem Wasser durchgeführt. Alle 24 Stunden wurde das Wasser gewechselt. Nach Ende des Dialyseprozesses wurde die Suspension in einen Rundkolben überführt. Der Überstand wurde abdekantiert und vor der Lyophilisation in den Gefrierschrank gestellt.

Herstellen der Presslinge

Die Herstellung der Presslinge erfolgte auf einer P/O Weber Stempelpresse mit einem Druck von ca. 15 kN. Für die Proben wurde ca. 0,3-0,5 g Bindermaterial eingesetzt. Die hergestellten Proben hatten einen Durchmesser von 9,46 mm. Die Schichtdicke wurde mit einer Schublehre bestimmt und betrug je nach Probe zwischen 0,22-0,72 mm.

Impedanzmessung

Die Presslinge wurden bei 80° C unter Vakuum für 24 Stunden in einem Trockenrohr getrocknet und in eine Glovebox überführt. Dies war nötig, um die Proben vollständig zu trocknen und vergleichbare Ergebnisse bei der Impedanzmessung zu erhalten. Die Proben wurden auf beide Seiten mit 100 µm Aluminium bedampft und in eine Swagelokzelle eingebaut. Über Federn wurden zwei mit goldbesputterte Kupferelektroden mit konstanter Kraft auf die Probe gepresst. Die Messung der Leitfähigkeiten wurde bei 22° C Raumtemperatur durchgeführt.

6. Appendix

6.1. Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskopie
APS	Ammoniumperoxodisulfat
CMC	Carboxymethylcellulose
NMP	N-Methylpyrroliden
NMR	Kernspinnresonanzspektroskopie
PAA	Polyacrylsäure
PANI	Polyanilin
PVDF	Polyvinylidenfluorid
REM	Rasterelektronenmikroskop
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
SEI	Solid Electrolyte Interface
V_{oc}	Offene Zellspannung
XRD	Röntgenbeugung

6.2. Literaturverzeichnis

1. **J. Vetter, P. Novak, M.R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J.O. Besenhard.** *Journal of Power Sources.* 147, 2005, S. 296.
2. **J.S. Bridl, T. Azais, M. Morcrette, J. M. Tarascon, D. Larcher.** *Chemistry of Materials.* 22, 2010, S. 1292.
3. **L. Fransson, T. Eriksson, K. Edstrom, T. Gustafsson, J. O. Thomas.** *Journal of Power Sources.* 101, 2001, S. 1.
4. **S. S. Zhang, T. R. Jow.** *Journal of Power Sources.* 2002, 109, S. 404.
5. **D. Guy, B. Lestriez, D. Guyomard.** *Advanced Materials.* 16, 2004, S. 553.
6. **M. Winter, J. O. Besenhard.** *Electrochimica Acta.* 45, 1999, S. 31.
7. **L. F. Cui, L. B. Hu, H. Wu, J. W. Choi, Y. Cui.** *Journal of Electrochemical Society.* 158, 2011, S. A592.
8. **Bonjae Koo, Hyunjung Kim, Younghyun Cho, Kyu Tae Lee, Nam-Soon Choi, Jaephii Cho.** *Angewandte Chemie.* 51, 2012, S. 8762.
9. **P. Vauchela, K. Lerouxa, R. Kaasb, A. Arhaliassc, R. Barona and J. Legrandc.** *Bioresource Technology.* 100, 2009, S. 1291.
10. **S. N. Pawar, K. J. Edgar.** *Biomaterials.* 33, 2012, S. 3279.
11. **W. R. Liu, Z. Z. Guo, W. S. Young, D. Z. Sheih, H. C. Wu, M. H. Yang.** *Journal of Power Sources.* 140, 2005, S. 139.
12. **U. Kasavajjula, C. Wang, A. J. Appleby.** *Journal of Power Sources.* 163, 2007, S. 1003.
13. **Korthauer, Reiner.** *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien.* Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2013.
14. **J. R. Szczech, J. Song.** *Energy and Environmental Science.* 4, 2010, S. 56.
15. **P. Suresh, A.K. Shukla, N. Munichandraiah.** *Journal of the Electrochemical Society.* A152, 2005, S. 2253.
16. **Z. Lu, D.D. Macneil, J.R. Dahn.** *Electrochemical and Solid-State Letters.* 4, 2001, S. A200.
17. **S. H. Wu, K. M. Hsiao, W. R. Liu.** *Journal of Power Sources.* 146, 2005, S. 550.
18. **Matsuda, Y.** *Nippon Kagaku Kaishi.* 1, 1989, S. 110.
19. **Peled, E.** *Journal of the Electrochemical Society of India.* 126, 1979, S. 2047.

20. **M. Broussely, P. Biensan, B. Simon.** *Electrochimica Acta.* 3, 1999, S. 45.
21. **U. von Sacken, E. Nodwell, A. Sundher.** *Journal of Solid State Ionics.* 69, 1994, S. 284.
22. **R. A. Sharma, R. N. Seefurth.** *Journal of Electrochemical Society.* 763, 1976, S. 1231.
23. **B. A. Boukamp, G. C. Lesh, R. A. Huggins.** *Journal of Electrochemical Society.* 128, 1981, S. 725.
24. **C. V. D. Marel, G. J. B. Vinke, W. V. D. Lugt.** *Solid State Communications.* 54, 1985, S. 917.
25. **J. H. Ryu, J. W. Kim, Y. E. Sung, S. M. O.** *Electrochemical and Solid-State Letters.* 7, 2004, S. A306.
26. **L. Y. Beaulieu, K. W. Eberman, R. L. Turner, L. J. Krause, J. R. Dahn.** *Electrochemical and Solid-State Letters.* 4, 2001, S. A137.
27. **D. Billaud, E. McRae, A. Herold.** *Materials Research Bulletin.* 14, 1979, S. 857.
28. **W. Hui, Y. Cui.** *Nano Today.* 7, 2012, S. 414.
29. **Aurbach, D.** *Journal of The Electrochemical Society.* 142, 1995, S. 2882.
30. **J. R. Szezech, S. Jin.** *Energy and Environmental Science.* 4, 2011, S. 56.
31. **W. R. Liu, N. L. Wu, D. T. Shieh, H. C. Wu, M. H. Yang, C. Korepp, J. O. Besenhard, M. Winter.** *Journal of The Electrochemical Society.* 154, 2007, S. A97.
32. **J. Li, L. Christensen, M. N. Obrovac, K. C. Hewitt, J. R. Dahn.** *Journal of The Electrochemical Society.* 155, 2008, S. A234.
33. **J. H. Lee, U. Paik, V. A. Hackley, Y. M. Choi.** *Journal of Power Sources.* 161, 2006, S. 612.
34. **L. Chen, X. Xie, J. Xie, K. Wang, J. Yang.** *Journal of Applied Electrochemistry.* 36, 2006, S. 1099.
35. **S.D. Beattie, D. Larcher, M. Morcrette, B. Simon, J. M. Tarascon.** *Journal of The Electrochemical Society.* 155, 2008, S. A158.
36. **B. Koo, H. Kim, Y. Cho, K. T. Lee, N. S. Choi, J. Cho.** *Angewandte Chemie.* 51, 2012, S. 8762.
37. **D. Mazouzi, B. Lestriez, L. Roue, D. Guyomard.** *Electrochemical and Solid-State Letters.* 12, 2009, S. A215.
38. **N. S. Hochgatterer, M. R. Schweiger, S. Koller, P. R. Raimann, T. Woehrle, C. Wurm, M. Winter.** *Electrochemical and Solid-State Letter.* 11, 2008, S. A76.

39. **I. Kovalenko, B. Zdyrko, A. Magasinski, B. Hertzberg, Z. Milicev, R. Burtovyy, I. Luzinov, G. Yushin.** *Science*. 75, 2011, S. 334.
40. **C. L. Campion, W. Li, B. L. Lucht.** *Journal of The Electrochemical Society*. 152, 2005, S. A2327.
41. **I. Yu. Sapurina, M. A. Shishov.** *New Polymers for Special Applications*. Rijeka : InTech, 2012.
42. **T. Hagiwara, T. Demura, K. Iwata.** *Synthetic Metals*. 18, 1987, S. 317.
43. **Masdarolomoor, F.** *Novel nanostructured conducting polymer systems*. University of Wollongong : s.n., 2006.
44. **D. D. Nicolas, E. F. Poncin.** *Analytica Chimica Acta*. 475, 203, S. 1.
45. **S. Stafström, J. L. Bredas, A. J. Epstein, H. S. Woo, D. B. Tanner, W. S. Huang, A. G. MaDiramid.** *Physical Review Letters*. 59, 1987, S. 1464.
46. **S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha, J. H. Lee.** *Progress in Polymer Science*. 34, 2009, S. 783.
47. **T.A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynold.** *Handbook of conducting polymers*. New York : Marcel Dekker, INC., 1998.
48. **N. Gospodinova, L. Terlemezyan.** *Progress in Polymer Science*. 23, 1998, S. 1443.
49. **K. M. Molapo, P. M. Ndangili, R. F. Ajayi, G. Mbambisa, S. M. Mailu, N. Njomo, M. Masikini, P. Baker, E. I. Iwuoha.** *International Journal of Electrochemical Science*. 7, 2012, S. 11859.
50. **Stejskal, I. Sapurina and J.** *Polymer International*. 57, 2008, S. 1295.
51. **G. G. Wallace, G. M. Spinks, L. A. P. Kane-Maguire, P. R. Teasdale.** *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Polymer Systems*. London : CRC Press, 2009.
52. **Pérez, S., Mazeau, K. und Hervé du Penhoat, C.** *Plant Physiology and Biochemistry*. 38, 2000, S. 37.
53. **S. Pérez, M. A. Rodriguez-Carvajal, T. Doco,.** *Biochimie*. 85, 2003, S. 109.
54. **M. O`Neil, P. Albersheim, A. Darvill.** *The Pectic Polysaccharides of Primary Cell Walls*. London : Dey PM, 1990.
55. **C. Löfgren, P. Walkenström, A. -M. Hermansson.** *Biomacromolecules*. 3, 2002, S. 1144.
56. **N. P. Siddhest, K. J. Edgar.** *Biomaterials*. 33, 2012, S. 3279.

57. **Straatmann, A.** Dissertation. *Bestimmung physikalischer-chemischer Eigenschaften von Alginatlösungen und-gelen und von Lösungen Extrazellulärer Polymerer Substanzen von Pseudomonas aeruginosa SG81 mit der Analytischen Ultrazentrifuge.* Universität Duisburg-Essen : s.n., 2003.
58. **C. Q. Yang, X. Wang.** *Textile Research Journal.* 66, 1996, S. 595.
59. **M. Wu, X. Xiao, N. Vukmirovic, S. Xun, P. K. Das, X. Song, P. O. Velasco, D. Wang, A. Z. Weber, L. W. Wang, V. S. Battaglia, W. Yang, G. Liu.** *Journal of the American Chemical Society.* 135, 2013, S. 12048.
60. **W. S. Huang, B. D. Humphrey, A. G. MacDiarmid.** *Journal of The Electrochemical Society.* 82, 1986, S. 2385.
61. **Z. Jin, Y. Su, Y. Duan.** *Sensors and Actuators.* B71, 2000, S. 118.
62. **Sokrates, G.** *Infrared Characteristics Group Frequencies, Tables and Charts, Second Edition.* New York : John Wiley & Sons, 1998.
63. **A.K. Chatjigakisa, C. Pappasa, N. Proxeniab, O. Kalantzib, P. Rodisb, M. Polissioua.** *Carbohydrate Polymers.* 37, 1998, S. 395.
64. **Salih, S. M.** *Fourier Transform - Materials Analysis.* Rijeka : InTech, 2012.
65. **C. G. van Hoogmoed, H. J. Busscher, P. de Vos.** *Journal of Biomedical Materials Research.* 1, 2002, S. 172.
66. **X. Cui, Q. Li, Y. Li, F. Wang, G. Jin, M. Ding.** *Applied Surface Science.* 255, 2008, S. 2098.
67. **H. J. Oh, K. W. Jang, C. S. Chi.** *Bulletin of the Korean Chemical Society.* 20, 1999, S. 1143.
68. **L. Pana, G. Yub, D. Zhaia, H. R. Leec, W. Zhaod, N. Liue, H. Wangd, B. C. K. Teec, Y. Shia, Y. Cuid, Z. Baob.** *Proceedings of the National Academy of Sciences.* 109, 2012, S. 9287.
69. **M. Trchová, J. Stejskal.** *Pure Applied Chemistry.* 83, 2011, S. 1803.
70. **N. Reddy, Y. Yang.** *Food Chemistry.* 118, 2010, S. 702.
71. **O. Sauperl, K. S. Kleinschek, V. Ribitsch.** *Textile Research Journal.* 79, 2009, S. 780.

6.3. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen Batterie mit einer Silizium Anode und einer Metalloxid Kathode a. Ladeprozess, b. Entladeprozess (14)	5
Abbildung 2: Spezifische Speicherkapazität und Potential gegenüber Li/Li^+ bedeutender Anodenmaterialien (13)	8
Abbildung 3: Mechanismen der Beschädigung der Silizium Elektrode a. Materialzerfall b. Morphologie und Volumenänderungen der gesamten Elektrode c. Fortwährendes Wachstum der SEI (28)	10
Abbildung 4: Schematische Darstellung der Morphologieveränderung einer Silizium-Anode während des ersten Lade- und Entladeprozesses a. PVDF-Binder b. c-PAA-CMC Binder (36)	14
Abbildung 5: Unterschiedliche Oxidationszustände von Polyanilin, protoniert und deprotoniert (41)	17
Abbildung 6: Oxidation vom Anilinmonomer (49)	19
Abbildung 7: Kettenfortpflanzungsmechanismus (49)	19
Abbildung 8: Reduktion vom Pernigranilinsalz zum Emeraldinsalz (49)	20
Abbildung 9: Aufbau einer Alginatkette, (M: Mannuronateinheiten, G: Guluronateinheiten) (57)	22
Abbildung 10: Struktur der eingesetzten Säuren zur Quervernetzung der Polysaccharide; Zitronensäure, Phytinsäure und 1,2,3,4,-Butantetracarbonsäure (von links nach rechts).	22
Abbildung 11: Möglicher Reaktionsmechanismus der Quervernetzung von Zitronensäure mit den –OH Gruppen von Pektin und Alginat. (58)	23
Abbildung 12: Möglicher Mechanismus der Quervernetzung mit Phytinsäure mit den OH-Gruppen von Alginat und Pektin.	24
Abbildung 13: Denkbare Darstellungsweise des fertigen Bindermaterials nach Quervernetzung und Einlagerung des Leitfähigkeitsadditivs. Blau: Quervernetzer (Phytinsäure, Polycarbonsäuren), Rot: Alginat, Pektin Schwarz: Polyanilin Grün: Bindungen ausgehend vom Quervernetzer zwischen den Polysacchariden und PANI.	29
Abbildung 14: Vergleich der IR-Spektren von Pektin (grün) mit weißen Faserbündeln aus Probe 13 (Pektin+Phytinsäure, Methode 2) nach Dialyse und Lyophilisation (blau).	31
Abbildung 15: Vergleich der IR-Spektren von Alginat (rot) mit weißen Faserbündeln aus Probe 3 (Alginat+Phytinsäure, Methode 2) nach Dialyse und Lyophilisation (grün).	33
Abbildung 16: Vergleich der IR-Spektren von weißen Faserbündeln aus Probe 4 (Alginat+Phytinsäure) (schwarz) mit weißen Faserbündeln aus Probe 7 (Alginat+Zitronensäure, Methode 1) (orange) jeweils nach Dialyse und Lyophilisation.	35
Abbildung 17: IR-Spektrum der reinen Phosphorsäure	36
Abbildung 18: Skizze einer Swagelokzelle und der Spannungsabgriffe, die für alle Impedanzmessungen verwendet wurde.	38
Abbildung 19: Vergleich der Leitfähigkeit eines Presslings mit unterschiedlichen Oberflächenbehandlungen (Aluminium1 und Aluminium2 unterscheiden sich in der Höhe der bedampften Oberfläche)	40
Abbildung 20: Messung zur Identifizierung von Ionenleitfähigkeit im Bindermaterial	42
Abbildung 21: Vergleich der ATR-IR-Aufnahme von Probe 2 (violett) und Probe 19 (grün).	45
Abbildung 22: REM-Aufnahmen in 5000-facher Vergrößerung; Probe 3 (Alginat+Phytinsäure); Probe 9 (Alginat+Zitronensäure); Probe 18 (Pektin+Phytinsäure); Probe 19 (Pektin+Zitronensäure); Alle Proben wurden dialysiert und lyophilisiert.	48
Abbildung 23: (von links nach rechts) Alginat+Phytinsäure nach der Quervernetzung; Pektin+Zitronensäure nach der Quervernetzung; Pektin+Zitronensäure nach der Quervernetzung und Dialyse; Pektin+Zitronensäure nach der Quervernetzung, Dialyse und Lyophilisation.	49
Abbildung 24: REM-Aufnahmen von Probe 1 (Binder) und Probe 3 (Binder + 20 wt% SiO_2)	52

6.4. Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1: Zuordnung gemeinsamer Banden von Pektin und weißer Faserbündeln aus Probe 13 (56) (57) (58) -----</i>	<i>32</i>
<i>Tabelle 2: : Zuordnung gemeinsamer Banden von Alginat und weißer Faserbündeln aus Probe 3 (56) (58) (59) -----</i>	<i>34</i>
<i>Tabelle 3: typische Signale im IR_Spektrum von Phosphorsäureestern (56) (60) -----</i>	<i>36</i>
<i>Tabelle 4: Auflistung der hergestellten Bindermaterialien und deren Leitfähigkeit -----</i>	<i>43</i>
<i>Tabelle 5: Leitfähigkeit von Bindermaterialien mit zugesetztem Aktivmaterial -----</i>	<i>51</i>