

**Fakultät für Physik und Astronomie
Universität Heidelberg**

Bachelorarbeit im Fach Physik
vorgelegt von

Tim Ufer

geboren in Heidelberg (Deutschland)

2025

**Elektrochemische Untersuchung von MoS₂-basierten
Kompositen als Anodenmaterialien für
Lithium-Ionen-Batterien**

Diese Bachelorarbeit wurde durchgeführt von Tim Ufer am
Kirchhoff-Institut für Physik in Heidelberg
unter der Aufsicht von
Prof. Rüdiger Klingeler

Electrochemical studies on MoS₂-based composites as anode materials for Lithium-Ion-Batteries

In this work, the electrochemical properties of different MoS₂-based composites have been investigated with regard to their usability in LIBs. For the physical characterization of the samples, X-ray diffraction data as well as scanning electron microscopy data were analyzed. For the electrochemical investigation, cyclic voltammetry and galvanostatic cycling with potential limitation were carried out. In accordance with the literature, it could be argued that the addition of rGO to the MoS₂-composite might increase the electrical conductivity which leads to an initial specific capacity of 783 mAh g⁻¹, exceeding the theoretical specific capacity of 669 mAh g⁻¹ for bulk MoS₂. Also, the specific capacity after 100 cycles increased more than twice from 19 mAh g⁻¹ for MoS₂ to 59 mAh g⁻¹ in the MoS₂-rGO-composite. Further, the data show that the addition of Fe₃O₄ to MoS₂ leads to a higher initial specific capacity (1011 mAh g⁻¹) as well as an increased cycling stability over time in comparison to bulk MoS₂ (133 mAh g⁻¹ after 100 cycles). This is most likely due to the theoretical specific capacity of Fe₃O₄ itself as well as a possible stabilizing effect of Fe₃O₄-nanoparticles, which prevent the restacking of the layered MoS₂-structure during cycling. Lastly, the combination of all three components as an anode material in LIBs was investigated for the first time in this work. This combination resulted in an $\approx 54\%$ increase of the initial capacity compared to MoS₂ from 669 mAh g⁻¹ to 1027 mAh g⁻¹. Furthermore, an improvement of more than 1600% in the reversible capacity compared to MoS₂ could be measured (336 mAh g⁻¹ after 100 cycles). These results encourage further research for this specific composite.

Elektrochemische Untersuchung von MoS₂-basierten Kompositen als Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien

In dieser Arbeit wurden die elektrochemischen Eigenschaften verschiedener MoS₂-basierter Materialien hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit in LIBs untersucht. Für die physikalische Charakterisierung der Proben wurden Daten aus Röntgendiffraktometrie sowie Rasterelektronenmikroskopie analysiert. Für die elektrochemische Untersuchung der Proben wurden zyklische Voltammetrie und galvanostatische Zyklisierung mit Potential-Limitierung eingesetzt. In Übereinstimmung mit der Literatur wurde gezeigt, dass der Zusatz von rGO zur MoS₂-Probe vermutlich zu einer Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit des Materials führt. Daraus ergibt sich eine höhere initiale spezifische Kapazität von 783 mAh g⁻¹ im Vergleich zur theoretischen spezifischen Kapazität von 669 mAh g⁻¹ für MoS₂. Außerdem konnte eine deutliche Steigerung der spezifischen Kapazität nach 100 Zyklen um mehr als das Doppelte von 19 mAh g⁻¹ auf 59 mAh g⁻¹ gezeigt werden. Des Weiteren wurde gezeigt, dass das Hinzufügen von Fe₃O₄ zu MoS₂ die initiale spezifische Kapazität (1011 mAh g⁻¹) sowie die Zyklenstabilität gegenüber MoS₂ deutlich erhöht (133 mAh g⁻¹ nach 100 Zyklen). Zu guter Letzt wurde in dieser Arbeit erstmalig die Kombination aller drei Materialien als Anodenmaterial für LIBs untersucht. Das neuartige Komposit zeigte eine um $\approx 54\%$ gesteigerte initiale spezifische Kapazität (1027 mAh g⁻¹) als auch eine um über 1.600% verbesserte Zyklenstabilität im Vergleich zu MoS₂ (336 mAh g⁻¹ nach 100 Zyklen). Diese Ergebnisse ermutigen zu weiterer Forschung an diesem spezifischen Komposit.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische und experimentelle Grundlagen	3
2.1	Elektrochemische Energiespeicher	3
2.2	Experimentelle Methoden	5
2.2.1	Präparation der Elektroden	5
2.2.2	Aufbau der Halbzellen	6
2.2.3	Raster- & Transmissionselektronenmikroskopie	6
2.2.4	Röntgendiffraktometrie	7
2.2.5	Zyklische Voltammetrie	7
2.2.6	Galvanostatische Zyklisierung mit Potential-Limitierung	8
2.3	MoS ₂ als Anodenmaterial in LIBs	9
2.3.1	Physikalische Charakterisierung von MoS ₂	9
2.3.2	Elektrochemische Prozesse in MoS ₂	9
2.4	MoS ₂ -rGO als Anodenmaterial in LIBs	10
2.4.1	Physikalische Charakterisierung der MoS ₂ -rGO-Verbindung	10
2.5	MoS ₂ -Fe ₃ O ₄ als Anodenmaterial in LIBs	12
2.5.1	Physikalische Charakterisierung der MoS ₂ -Fe ₃ O ₄ -Verbindung	12
3	Ergebnisse der experimentellen Untersuchung	13
3.1	Physikalische & Elektrochemische Untersuchungen an MoS ₂	13
3.1.1	XRD-Messungen an MoS ₂	13
3.1.2	REM- & TEM-Aufnahmen von MoS ₂	14
3.1.3	Elektrochemische Charakterisierung von MoS ₂	15
3.2	Physikalische & Elektrochemische Untersuchungen an MoS ₂ -rGO	20
3.2.1	XRD-Messungen an MoS ₂ -rGO-51	20
3.2.2	XRD-Messungen an MoS ₂ -rGO-11	21
3.2.3	REM-Aufnahmen der beiden MoS ₂ -rGO-Komposite	22
3.2.4	Elektrochemische Charakterisierung von MoS ₂ -rGO-51	23
3.2.5	Elektrochemische Charakterisierung von MoS ₂ -rGO-11	25
3.3	Physikalische & Elektrochemische Untersuchungen an MoS ₂ -Fe ₃ O ₄	29
3.3.1	XRD-Messungen an MoS ₂ -Fe ₃ O ₄	29
3.3.2	REM- & TEM-Aufnahmen von MoS ₂ -Fe ₃ O ₄	30
3.3.3	Elektrochemische Charakterisierung von MoS ₂ -Fe ₃ O ₄	30

3.4	Physikalische & Elektrochemische Untersuchungen an MoS ₂ -Fe ₃ O ₄ -rGO	34
3.4.1	XRD-Messungen an MoS ₂ -Fe ₃ O ₄ -rGO	34
3.4.2	REM- & TEM-Aufnahmen von MoS ₂ -Fe ₃ O ₄ -rGO	35
3.4.3	Elektrochemische Charakterisierung von MoS ₂ -Fe ₃ O ₄ -rGO	36
3.5	Vergleichende Diskussion der Ergebnisse	39
4	Zusammenfassung	42
5	Literaturverzeichnis	44

1 Einleitung

Die Entwicklung effizienter Energiespeichermethoden ist eine der relevanten technologischen Herausforderungen des 21. Jahrhunderts. Sowohl der steigende Bedarf an Energiespeichern für mobile Endgeräte wie Laptops, Smartphones als auch die drängende Energiewende führen zu einem stetig wachsenden Innovationsdruck auf diesem Feld [1]. Eine Abkehr von fossilen Energiespeichern hin zu elektrischen Speichermethoden erfordert einen gewaltigen politischen, aber auch technologischen Wandel. Verglichen mit den steigenden Anforderungen zeichnen sich bisherige elektrische Energiespeicher noch durch zu geringe Energiedichten, mangelnde Langlebigkeit und hohen Kosten aus [2]. Letztere konnten in den vergangenen Jahren bereits stark gedrückt werden. Dennoch spielen Kosten nach wie vor eine große Rolle für die Wettbewerbsfähigkeit elektrischer gegenüber fossiler Energiespeicher [3].

Neben der steigenden Nachfrage nach elektrischen Energiespeichern, hat auch die Forschung auf dem Gebiet in den letzten Jahren stetig zugenommen. Dabei bleiben die Ziele stets die gleichen: Die Batterien sollen möglichst leicht und klein sein bei gleichzeitig niedrigen Kosten, geringem Gefahrenpotenzial und hoher Langlebigkeit [4].

Bereits seit vielen Jahren gelten vor allem Lithium-Ionen-Batterien (kurz: LIBs) als einer der vielversprechendsten Kandidaten, um diesen anspruchsvollen Kriterien gerecht zu werden. Lithium ist mit einer Dichte von $0,534 \text{ g cm}^{-3}$ das bei Raumtemperatur leichteste feste Element. Gleichzeitig besitzt Lithium mit $-3,04 \text{ V}$ gegenüber Wasserstoff das niedrigste Normalpotential im Periodensystem, was ihm besondere elektrochemische Eigenschaften verleiht. Konkret sorgt das niedrige Normalpotential dafür, dass Lithium-Atome stärker dazu bereit sind, in chemischen Bindungen Elektronen abzugeben, was für die Anwendung in LIBs von großer Relevanz ist.

Trotz dieser hervorragenden Voraussetzungen, wird daran gearbeitet, die spezifische Energiedichte, Zyklenstabilität und Ladegeschwindigkeiten von LIBs weiter zu verbessern. Eine Möglichkeit dafür ist die Suche und Erforschung neuartiger Elektrodenmaterialien. Ein elektrochemisch äußerst interessantes Material ist Molybdändisulfid (kurz: MoS_2), welches durch seine graphitartige Schichtstruktur ausgezeichnete Voraussetzungen für die Lithium-Ionen-Interkalation besitzt. Technische Schwierigkeiten bereitet allerdings die geringe Zyklenstabilität von MoS_2 . Grund dafür ist sogenanntes Restacking, also die Ausdehnung und Zerstörung der vorhandenen Schichtstruktur bei der Zyklierung. Ein weiteres Problem ist die geringe elektrische Leitfähigkeit von ungefähr $1.3 \cdot 10^{-5} (\Omega\text{cm})^{-1}$ für MoS_2 [5, 6]. Aus diesen Gründen ist es Bestandteil aktueller Forschung auf dem Gebiet, mögliche Verbundmaterialien auf MoS_2 -Basis zu finden, die die Stärken der Materialstruktur ausnutzen und gleichzeitig die Schwächen des Stoffs ausgleichen

können.

Vor diesem Hintergrund ist es Ziel dieser Arbeit, das neuartige Verbundmaterial $\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$ hinsichtlich seiner elektrochemischen Eigenschaften zu untersuchen. Zu diesem Zweck wird in Kapitel 2 genauer auf die physikalischen Grundlagen der Lithium-Ionen-Batterien eingegangen, welche essentiell für das tiefere Verständnis dieser Arbeit sind. Dort wird auch ein Grundstein für das theoretische Verständnis der verwendeten Messmethoden gelegt, die im Rahmen der elektrochemischen Untersuchungen dieser Arbeit verwendet wurden.

Anschließend werden in Kapitel 3 alle in dieser Arbeit betrachteten Komposite elektrochemisch untersucht und die Ergebnisse mit der Literatur verglichen. Zunächst wird ein MoS_2 -Komposit, zwei verschiedene $\text{MoS}_2\text{-rGO}$ -Komposite, sowie eine Verbindung aus MoS_2 und Fe_3O_4 näher betrachtet. Anschließend wird in dieser Arbeit erstmals eine Kombination aller drei Materialien als Anodenmaterial zur Anwendung in LIBs untersucht. Dabei werden besonders die spezifische Kapazität sowie die Zyklenstabilität des Materials gemessen und den Ergebnissen der anderen Komposite gegenübergestellt.

Zuletzt werden alle Ergebnisse dieser Arbeit in Kapitel 4 zusammengefasst und kritisch diskutiert. Darüber hinaus wird ein Ausblick auf zukünftige Forschungsmöglichkeiten gegeben, insbesondere bezogen auf das neuartige $\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$ -Komposit.

2 Theoretische und experimentelle Grundlagen

2.1 Elektrochemische Energiespeicher

Die Entwicklung elektrochemischer Speichersysteme erlebt seit der Kommerzialisierung des ersten Lithium-Ionen-Akkus der Firma Sony Co. im Jahre 1991 einen starken Aufschwung. Maßgeblich für den Erfolg von Lithium-Ionen-Akkus ist ihre gute Portabilität, ihre hohe spezifische Energiedichte sowie die Tatsache, dass sie direkt elektrische Energie speichern und wieder abgeben können [4].

Alle elektrochemischen Speicher basieren auf dem gleichen fundamentalen Prinzip: Die gespeicherte Energie ist abhängig von den unterschiedlichen Bindungsenergien zwischen zwei verschiedenen Verbindungen desselben Elements. Diese führen zu einem Spannungsunterschied, welcher durch die Abgabe elektrischer Energie nutzbar gemacht werden kann [1].

An dieser Stelle sollen die Begriffe Akkumulator (kurz: Akku) und Batterie voneinander abgegrenzt werden, um Missverständnisse zu vermeiden. Akkus werden in der Fachsprache als sekundäre Batteriezellen bezeichnet und sind im Allgemeinen wiederaufladbar. Dem gegenüber stehen primäre Batteriezellen, welche nicht wiederaufladbar sind. Da es in dieser Arbeit ausschließlich um wiederaufladbare Batterien geht, wollen wir die Begriffe Batterie und sekundäre Batterie im Folgenden synonym verwenden.

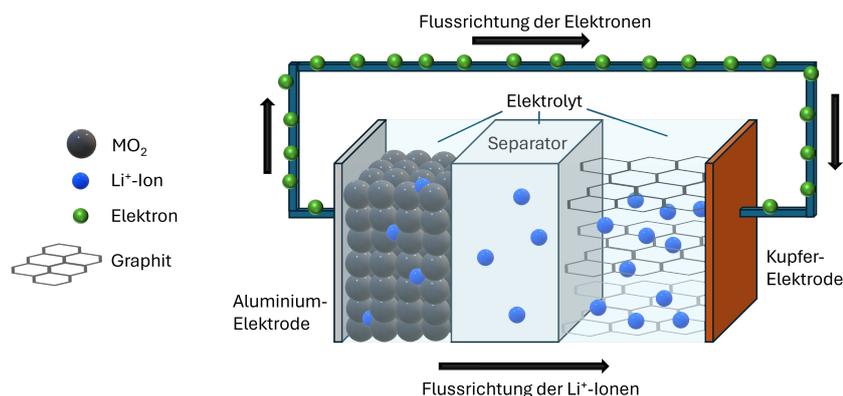


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Ladevorgangs einer LIB.

In Abbildung 2.1 ist eine LIB während des Ladevorgangs schematisch dargestellt. Eine LIB besteht allgemein aus zwei Elektroden, die von außen durch einen elektrischen Leiter verbunden und innerhalb durch einen Separator voneinander isoliert sind. Für die beiden Elektroden verwendet man für gewöhnlich Aluminium und Kupfer. Darauf sind die jeweiligen Anoden- bzw.

Kathodenmaterialien aufgetragen. Diese können von LIB zu LIB stark variieren. Beispielhaft sei hier eine LIB mit einer LiMO_2 -Kathode und einer Graphitanode dargestellt. M steht hierbei als Platzhalter für die Elemente Mn, Co oder Ni, welche alle drei übliche Bestandteile in LIBs sind. Das Innere der LIB ist mit einem Elektrolyt getränkt, welches den Austausch von Li^+ -Ionen zwischen den beiden Elektroden möglich macht.

Für den Aufladeprozess der Batterie werden nun über eine äußere Spannung Elektronen von der Aluminium-Kathode zur Kupfer-Anode hin transportiert. Um diesen Ladungstransfer auszugleichen, lösen sich positiv geladene Li-Ionen aus der LiMO_2 -Verbindung heraus, wandern über das Elektrolyt durch die Separator-Schicht und können anschließend zwischen den Graphitschichten eingelagert werden. Diesen Prozess bezeichnet man als Interkalation oder auch Lithiierung des Graphits. Ist das Graphit mit Li^+ -Ionen gesättigt, befindet sich die Batterie im vollständig aufgeladenen Zustand.

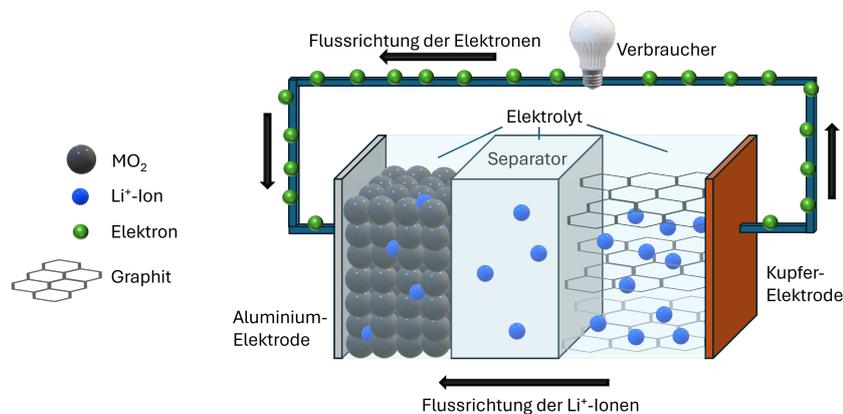


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Entladevorgangs einer LIB.

In Abbildung 2.2 ist der Entladevorgang dargestellt, bei dem sich der Prozess aus Abbildung 2.1 genau umkehrt. Die Elektronen, die während des Ladevorganges zur Kupfer-Elektrode gewandert sind, drehen nun ihre Flussrichtung um und bewegen sich über einen Verbraucher zurück zur Aluminium-Elektrode. Gleichzeitig wandern auch die Li^+ -Ionen über das Elektrolyt durch die Separator-Schicht und reagieren mit den Elektronen auf der anderen Seite zurück zu der ursprünglichen LiMO_2 -Verbindung. Dieses Prinzip der reversiblen De-/Lithiierung des verwendeten Elektrodenmaterials nennt man auch "Rocking-Chair-Prinzip".

Maßgeblich für die in einer Batteriezelle maximal gespeicherte Energie ist die theoretische spezifische Kapazität:

$$C_{theo} = \frac{n * F}{M_{mol}}. \quad (2.1)$$

Dabei bezeichnet n die Anzahl der interkalierten Li^+ -Ionen, $F = 28,601 \text{ mAh g}^{-1}$ ist die Faraday-Konstante und M_{mol} bezeichnet die Molare Masse des Aktivmaterials. Hat man die

spezifische elektrische Kapazität eines Elektrodenmaterials gemessen, lässt sich über diesen Zusammenhang auch auf die Anzahl n der interkalierten Li^+ -Ionen zurückschließen. Da wir in den nachfolgenden Kapiteln stets die elektrische Kapazität bezogen auf die Masse des jeweiligen Aktivmaterials betrachten werden, ist ab hier mit Kapazität immer die spezifische Kapazität pro Gramm gemeint.

2.2 Experimentelle Methoden

2.2.1 Präparation der Elektroden

Für die Elektroden wurden aus einem elementaren Kupfernetz kreisrunde Kupferkollektoren mit einem Durchmesser von 10 mm ausgestanzt. Diese wurden gewogen (Masse m_i) und anschließend mit dem sogenannten Slurry bestrichen. Dieses besteht im Allgemeinen aus dem zu untersuchenden Aktivmaterial, Carbon Black (kurz: CB) und Bindemittel (Polyvinylidenfluorid, kurz: PVDF). Alle in dieser Arbeit untersuchten Anodenmaterialien wurden von Rasha Ghunaim durch Hydrothermale Behandlung (engl.: hydrothermal treatment) synthetisiert. In Tabelle 2.1 sind die unterschiedlichen Zusammensetzungen für die in dieser Arbeit verwendeten Elektroden tabellarisch zusammengefasst. Dabei gilt für das $\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ -Komposit ein Massenverhältnis von 2:1 entsprechend der Reihenfolge der Materialien in der Komposit-Bezeichnung. Für das $\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$ -Komposit beträgt das Massenverhältnis 2:1:3. Für das $\text{MoS}_2\text{-rGO}$ -Komposit wurden die zwei Massenverhältnisse 5:1 und 1:1 untersucht.

Probe	MoS_2	$\text{MoS}_2\text{-rGO}$	$\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$	$\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$
AM (ohne CB)	70	80	70	70
CB	20	10	15	20
PVDF	10	10	15	10

Tabelle 2.1: Mischungsverhältnisse der verwendeten Proben. Angaben in %.

Für die Herstellung der Slurries wurden die einzelnen Komponenten abgewogen und anschließend unter Zugabe von NMP (N-Methyl-2-pyrrolidon) als Lösungsmittel für ca. 24 Stunden mithilfe eines Magnetrührers unter dem Luftabzug vermischt. Anschließend erfolgte eine kurze Trocknung des Slurries im Vakuum-Ofen bei 60°C , um überflüssiges NMP zu verdampfen. Schließlich wurde das Slurry mithilfe eines Spatels per Hand auf die Kupfer-Kollektoren aufgetragen. Diese wurden dann für weitere 24 bis 48 Stunden im Vakuum-Ofen bei 60°C getrocknet. Daraufhin erfolgte das Pressen der Elektroden mit einer hydraulischen Presse bei ca. 10 MPa. Dann wurden die Elektroden erneut gewogen (Masse m_f), um später durch Bilden der Differenz $m = m_i - m_f$ auf die Masse des verwendeten Aktivmaterials zurückschließen zu können. Abschließend erfolgte das Einschleusen der Elektroden in die Glovebox, um dort die fertigen Batteriezellen zusammenzusetzen.

2.2.2 Aufbau der Halbzellen

Für die Messungen in dieser Arbeit werden sogenannte Halbzellen verwendet (siehe Abbildung 2.3). Diese unterscheiden sich gegenüber herkömmlichen LIBs dadurch, dass anstelle einer zweiten Elektrode metallisches Lithium eingesetzt wird. Dies hat den Vorteil, dass die elektrochemischen Eigenschaften von metallischem Lithium sehr gut bekannt sind und sich somit auf die Untersuchung des Elektrodenmaterials konzentriert werden kann.

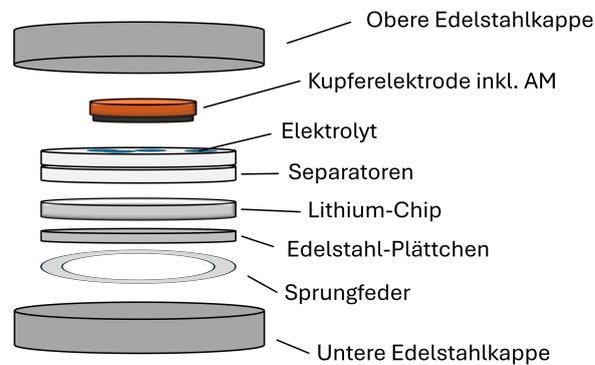


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau der Halbzelle.

Für die Batteriezellen wurden rostfreie Knopfzellen (SS304/SS316) vom Typ CR2032 verwendet. Der Edelstahl-Spacer und die gewellte Feder sorgen für den nötigen Kontaktdruck zwischen der Lithium-Elektrode und dem Knopfzellendeckel. Die beiden Mikroglassfaser-Separatoren (Whatman GF/D), welche das Lithium von der Kupferelektrode trennen, wurden jeweils mit $65 \mu\text{l}$ Elektrolyt getränkt. Als Elektrolyt wurde LiPF_6 verwendet, welches als einmolare Lösung mit Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC) im Volumenverhältnis 1:1 vorlag. Um die Knopfzellen luftdicht zu verschließen, wurden diese mithilfe einer elektrischen Presse unter einem Druck von 31,2 MPa zusammengepresst.

2.2.3 Raster- & Transmissionselektronenmikroskopie

Zur Analyse der Oberflächenstruktur der in dieser Arbeit verwendeten Proben wurde Rasterelektronenmikroskopie (kurz: REM) verwendet. Dabei wurde ein Zeiss Crossbeam 1540XB mit Gemini-Säule und In-Lens sowie SE detector verwendet (max. Beschleunigungsspannung: 30kV, FEG Kathode, Vakuum System: $1,58 \times 10^{-6}$ mbar, Pistolenvakuum: $2,13 \times 10^{-9}$ mbar).

Zur genaueren Untersuchung der Morphologie, Phase und Struktur der Proben wurden zusätzlich Aufnahmen unter dem Transmissionselektronenmikroskop (kurz: TEM) gemacht. Diese Messungen wurden mithilfe eines Tecnai F30 (FEI) bei einer Betriebsspannung von 300kV durchgeführt [Rasha Ghunaim, private Kommunikation]. Alle in dieser Arbeit gezeigten REM- sowie TEM-Bilder wurden am IFW Institut für Festkörperforschung in Dresden von Rasha Ghunaim aufgenommen.

2.2.4 Röntgendiffraktometrie

Zur genaueren physikalischen Klassifizierung der Proben und zur Berechnung der relevanten Gitterkonstanten wurde Röntgendiffraktometrie verwendet. Diese basiert auf dem Bragg-Gesetz, welches unter anderem das Beugungsverhalten von elektromagnetischen Wellen in Kristallgittern beschreibt. Je nach Gitterabstand werden unterschiedliche Wellenlängen konstruktiv bzw. destruktiv überlagert, was zu verschiedenen charakteristischen Peaks führt, sofern man die Intensität der Strahlen gegen den Winkel 2θ aufträgt. Die in dieser Arbeit gezeigten XRD-Daten wurden unter anderem von Rasha Ghunaim am IFW-Dresden durch ein STADI P (STOE) Röntgendiffraktometer mit Cu-Ka-Strahlung ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ bei einer Scan-Rate von $0,06 \frac{\text{Grad}}{\text{s}}$) in einem 2θ -Bereich von 5° bis 85° aufgenommen [Rasha Ghunaim, private Kommunikation]. Vergleichende XRD-Messungen wurden in Zusammenarbeit mit I. Glass am Kirchhoff-Institut für Physik durchgeführt. Für die Auswertung der XRD-Daten und den Vergleich mit den theoretischen Daten wurde die Software Match! verwendet.

2.2.5 Zyklische Voltammetrie

Das Verfahren der zyklischen Voltammetrie (kurz: CV) ist von entscheidender Bedeutung für die elektrochemische Untersuchung von Elektrodenmaterialien in LIBs. Hierbei wird eine äußere Spannung an die Halbzelle angelegt, die anschließend bei konstanter Geschwindigkeit (der sog. Scan-Rate) vom Startpunkt A zu einem Umkehrpunkt D und schließlich zurück zum Endpunkt G variiert wird (siehe Abbildung 2.4 b)). Wie bereits in Abschnitt 2.1 erläutert, fließt dabei ein Strom in der Halbzelle, welcher durch den Elektronentransport von der einen Elektrode zur anderen zustande kommt. Ein solcher Durchlauf von Punkt A zu Punkt G entspricht hierbei einem Messzyklus. Trägt man nun die gemessene Stromstärke gegenüber der Zellspannung auf, lassen sich bei bestimmten Spannungen Peaks erkennen (siehe Abbildung 2.4 a)). Zu einem Peak in der Stromstärke kommt es immer dann, wenn besonders viele Elektronen fließen, also wenn verstärkt Oxidations- bzw. Reduktionsprozesse innerhalb der Halbzelle stattfinden. Gemäß der IUPAC-Konvention, welche wir in dieser Arbeit anwenden, spricht man dabei bei den Peaks auf der Unterseite der Kurve von Reduktions- bzw. bei den Peaks auf der Oberseite von Oxidationspeaks [7].

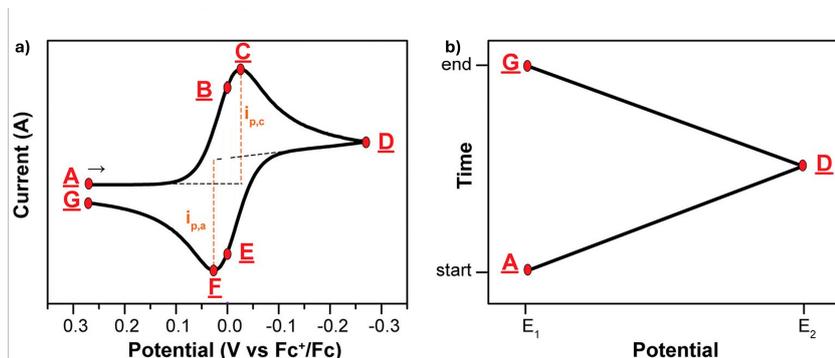


Abbildung 2.4: a) Beispielhafte Darstellung eines Zykelvoltammogramms. b) Variation der Spannung über die Zeit t für ein generisches Zykelvoltammogramm, wobei die Punkte A, D und G die initiale, umkehrende sowie die Endspannung angeben. Entnommen aus [7]

Der Vorteil der zyklischen Voltammetrie besteht darin, dass die relevanten Reaktionsmechanismen eines Elektrodenmaterials unmittelbar sichtbar werden. Durch Vergleich der Position und relativen Ausprägtheit der Peaks lässt sich der individuelle "Fingerabdruck" bestimmter Reaktionsprozesse vergleichen. Außerdem können über die Breite der gemessenen Peaks Aussagen über die Kinetik des verwendeten Elektrodenmaterials gemacht werden.

Nachteilig ist allerdings, dass die genaue Position und Höhe der Peak nicht fest sind, sondern maßgeblich von den Messparametern abhängen. Wählt man beispielsweise eine höhere Scan-Rate, so bewegen sich die Peaks von der Mitte aus gesehen auseinander, da die Überspannung (engl.: overpotential) zunimmt (vgl. $i_{p,c}$ und $i_{p,a}$ in 2.4 a)). Weiter lässt sich mithilfe der zyklischen Voltammetrie weder direkt die spezifische Kapazität des Materials, noch dessen Zyklusstabilität ablesen. Um dennoch eine möglichst hohe Vergleichbarkeit der Daten zu gewährleisten, wurde die Scan-Rate für CV-Messungen innerhalb dieser Arbeit stets auf $0,5 \frac{mV}{s}$ festgelegt.

2.2.6 Galvanostatische Zyklierung mit Potential-Limitierung

Der galvanostatischen Zyklierung mit Potential-Limitierung (kurz: GCPL) kommt für diese Arbeit besondere Relevanz zu. Bei dieser Methode wird von außen an die Halbzelle ein konstanter Strom angelegt, welcher dafür sorgt, dass Elektronen von der einen Seite zur anderen fließen. Typischerweise wird dabei die gemessene Spannung gegenüber der spezifischen Kapazität der Batteriezelle aufgetragen. Immer dann, wenn der äußere Elektronenfluss von einem Ionenfluss im Inneren der Halbzelle begleitet wird - also eine Redoxreaktion stattfindet -, wird dies als Potential-Plateau auf dem GCPL-Graphen sichtbar. Die Plateaus entsprechen im Allgemeinen den Peaks innerhalb eines Zyklovoltammogramms. Vorteilhaft ist, dass sich die spezifische Kapazität bei dieser Methode für jeden Zyklus sofort ablesen lässt. Eine weitere Möglichkeit der Auswertung der GCPL-Daten besteht darin, die spezifische Kapazität gegen die Anzahl der Zyklen aufzutragen. Damit kann die Zyklusstabilität der Zelle über eine große Anzahl an Messzyklen veranschaulicht werden.

Relevant für die Ergebnisse einer GCPL-Messung ist die Geschwindigkeit, mit der die betrachtete Batteriezelle geladen bzw. entladen wird. Diese wird typischerweise als C-Rate angegeben. Dabei entspricht eine Rate von 1 C dem vollständigen Aufladen der Zelle innerhalb von einer Stunde. Entsprechend wird die Zelle bei einer Rate von 0,1 C über einen Zeitraum von 10 Stunden vollständig geladen. Die Angabe der C-Rate ist ein relevanter Faktor für die Messung, da eine niedrigere Aufladegeschwindigkeit im Allgemeinen zu einer höheren gemessenen Kapazität führt. Begründet wird dies dadurch, dass das verwendete Aktivmaterial mehr Zeit hat, die elektrochemisch aktiven Li-Ionen ein- bzw. auszulagern [8].

2.3 MoS₂ als Anodenmaterial in LIBs

2.3.1 Physikalische Charakterisierung von MoS₂

MoS₂ kann in verschiedenen Kristallstrukturen vorliegen, wobei die hexagonale 2H Struktur von Natur aus dominant ist [9]. Während der Zyklierung von MoS₂-haltigen Anodenmaterialien in LIBs kommt es zu einem Phasenwechsel von der 2H zur 1T Struktur [10]. Darum ist die 1T Struktur für die Anwendung in LIBs ebenfalls von zentraler Bedeutung.

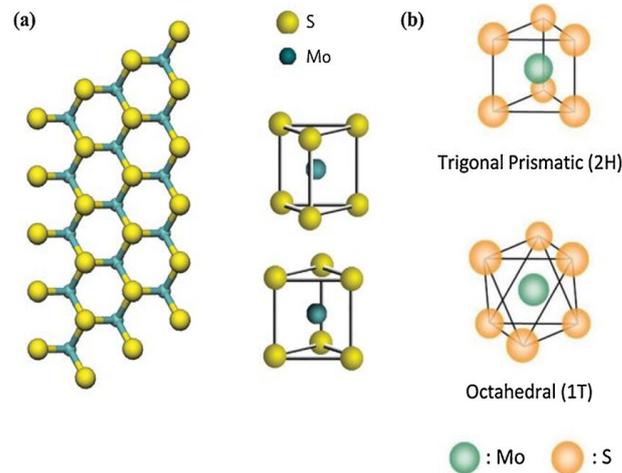
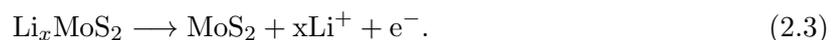
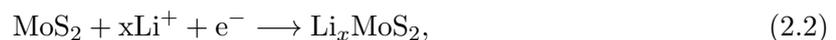


Abbildung 2.5: Kristallstruktur von MoS₂: (a) Ansicht von oben auf die 1-lagige hexagonale Kristallstruktur von MoS₂. (b) Trigonal prismatische (2H) und oktaedrische (1T) Strukturen der Einheitszelle. Entnommen aus [11, 12].

In Abbildung 2.5 sind die beiden oben genannten Strukturen von MoS₂ dargestellt. Das besondere an diesen Strukturen ist, dass sich durch kovalente Bindungen Schichten bilden können, wie in 2.5 a) gezeigt. Diese einzelnen Lagen können sich über schwache Van-der-Waals-Interaktionen aneinander binden und somit ausgedehnte Schichtstrukturen bilden [13].

2.3.2 Elektrochemische Prozesse in MoS₂

Bei der Anwendung von MoS₂ als Anodenmaterial für LIBs können sich Li⁺-Ionen zwischen diese einzelnen Schichten ein- und wieder auslagern. Wir bezeichnen diesen Vorgang im Folgenden als De-/Interkalation von Lithium-Ionen bzw. als De-/Lithiierung des Anodenmaterials. Elektrochemisch können diese Prozesse durch die zwei Reaktionsgleichungen 2.2 und 2.3 beschrieben werden, wobei hierbei x Lithium-Ionen in das Anodenmaterial interkalieren:



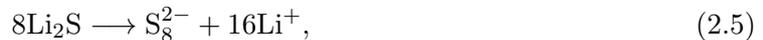
Für die Anwendung in LIBs ist problematisch, dass die beschriebenen Schichtstrukturen von 2H MoS₂ beim Prozess der De-/Interkalation von Li⁺-Ionen teilweise zerstört werden. Konkret können Van-der-Waals-Interaktionen zwischen benachbarten Schichten dafür sorgen, dass diese

Schichten zusammenklappen und somit nicht länger für die Einlagerung weiterer Li^+ -Ionen zur Verfügung stehen. Man bezeichnet diesen Prozess in der Literatur als sogenanntes Restacking. Dieses sorgt für einen rapiden Abfall der elektrischen Kapazität von MoS_2 nach dem ersten Zyklus [14].

Neben der Interkalation von Li^+ -Ionen kommt es bei der Zyklierung von Halbzellen mit MoS_2 -Anoden noch zu weiteren elektrochemischen Prozessen, welche für die theoretische Kapazität des Materials berücksichtigt werden müssen. Darunter fällt die Umwandlung von LiMoS_2 zu metallischem Mo und zu Li_2S (Gleichung 2.4).



Prozess 2.4 ist nur teilweise reversibel und sorgt somit für eine Verringerung der elektrischen Kapazität nach dem ersten Zyklus. Zuletzt kommt es zu einer Umwandlung von Li_2S zu S_8^{2-} und freien Li^+ -Ionen, welche reversibel abläuft und für einen Großteil der theoretischen Kapazität von MoS_2 nach dem ersten Zyklus verantwortlich ist (Gleichungen 2.5 und 2.6).



Insgesamt ergibt sich durch die Prozesse 2.2 bis 2.6 eine theoretische Kapazität von 669 mAh g^{-1} [10].

2.4 MoS_2 -rGO als Anodenmaterial in LIBs

2.4.1 Physikalische Charakterisierung der MoS_2 -rGO-Verbindung

Das Forschungsinteresse an Graphen ist seit seinem ersten experimentellen Nachweis im Jahr 2004 sehr hoch [15]. Dies ist vor allem den besonderen physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften des 2D-Materials geschuldet. Unter anderem zeigt Graphen eine hohe Ladungsträgermobilität ($20 \text{ m}^2 (\text{Vs})^{-1}$), eine große theoretische Oberfläche ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) sowie ein breites elektrochemisches Potentialband, in dem es weder reduziert noch oxidiert wird [16]. Dies ermöglicht die Anwendung von Graphen in vielen Bereichen, insbesondere der Batterietechnik.

Die Herstellung von Graphen erfolgt meist über die Reduktion von Graphenoxid (kurz: GO). Dabei ist GO nichts anderes als oxidiertes Graphit, welches in 1- oder wenig-lagiger Form vorliegt [16]. Im Folgenden wollen wir die Begriffe reduziertes Graphenoxid (kurz: rGO) und Graphen synonym verwenden. Zu beachten ist, dass sich GO und rGO sehr stark in ihren elektrochemischen Eigenschaften unterscheiden. Dies liegt vor allem in ihrer unterschiedlichen Struktur begründet, welche in Abbildung 2.6 dargestellt ist.

Herkömmliches GO ist mit einer elektrischen Leitfähigkeit von $4,57 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ ein Isolator [17].

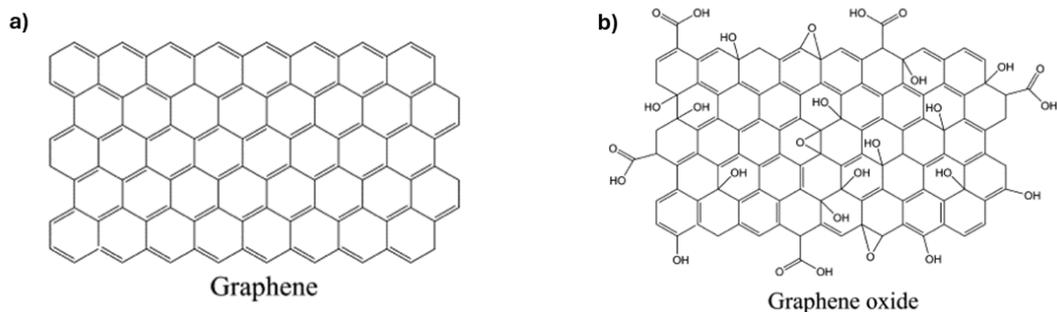


Abbildung 2.6: Chemische Struktur von a) rGO und b) GO im Vergleich. Entnommen aus [16].

Demgegenüber wurden in rGO bereits elektrische Leitfähigkeiten von bis zu $99,6 \text{ S cm}^{-1}$ gemessen, bei einem Verhältnis von C- zu O-Atomen von etwa 12,5 [16]. Dieser große Unterschied kommt zustande, da bei der Reduktion von GO zu rGO die zunächst fest gebundenen π -Elektronen delokalisiert werden und damit zur elektrischen Leitfähigkeit des Materials beitragen können [16]. Es kann vermutet werden, dass die Überlagerung vieler solcher π -Elektronen für die Ausbreitung einer freien Elektronenwolke senkrecht zu der Schichtebene von rGO sorgt (siehe Abbildung 2.7).

Es konnte bereits gezeigt werden, dass die Kombination aus MoS_2 und rGO zu einer gesteigerten elektrochemischen Performance in der Anwendung in LIBs führt [18]. Dies wird damit begründet, dass sich die zweidimensionalen rGO Schichten zwischen den einzelnen MoS_2 -Schichten einlagern (Abbildung 2.7). Dadurch wird die elektrische Leitfähigkeit des Komposits im Vergleich zu MoS_2 stark erhöht. Dieser Effekt hat besondere Bedeutung für die Anwendbarkeit des Komposits in LIBs, da MoS_2 eine geringe elektrische Leitfähigkeit mit Werten zwischen 10^{-5} und $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ aufweist [6]. Eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit sorgt für eine gesteigerte Elektronenmobilität, wodurch vermutlich ein größerer Teil des Aktivmaterials an den elektrochemischen Prozessen innerhalb der Batteriezelle teilnehmen kann.

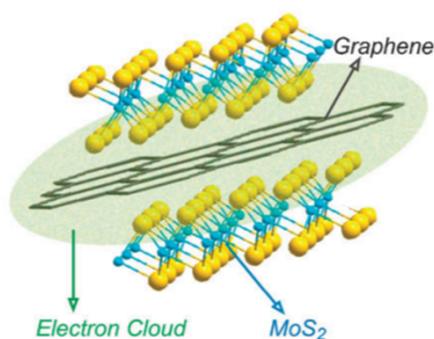


Abbildung 2.7: Einlagerung von rGO zwischen MoS_2 -Schichten. Entnommen aus [18].

2.5 MoS₂-Fe₃O₄ als Anodenmaterial in LIBs

2.5.1 Physikalische Charakterisierung der MoS₂-Fe₃O₄-Verbindung

Fe₃O₄ wird bereits seit einiger Zeit als Anodenmaterial für LIBs untersucht, da es eine hohe theoretische Kapazität aufweist (924 mAh g⁻¹) und in großen Mengen in der Natur vorkommt [19]. Vor allem Fe₃O₄-Nanopartikel stehen im Fokus der Forschung, da diese aufgrund ihrer Größe nur geringe Volumenänderungen während der De-/Lithiierung durchlaufen. Zudem haben Nanopartikel relativ zu ihrem Volumen eine große Oberfläche, welche die Aufnahme und Abgabe von Li⁺-Ionen verbessert [14].

In dieser Arbeit werden wir unter anderem die Kombination aus Fe₃O₄ und MoS₂ als Aktivmaterial für Lithium-Ionen-Elektroden untersuchen. Das hier betrachtete Aktivmaterial besteht zu einem Massenverhältnis von 2:1 aus MoS₂ und Fe₃O₄. Wie bereits in Abschnitt 2.3.1 besprochen, tritt bei MoS₂ ein Restacking der Schichtstruktur während der De-/Interkalationsprozesse auf. Es wurde in vorausgehenden Arbeiten festgestellt, dass die Zugabe von Fe₃O₄-Nanopartikeln in dieser Hinsicht einen positiven Einfluss auf das Material hat. Die Hypothese lautet, dass sich die Fe₃O₄-Nanopartikel zwischen den MoS₂-Schichten einlagern und damit eine stabilisierende Wirkung für das Verbundmaterial erzielen. Es wird vermutet, dass dadurch das Restacking der MoS₂-Schichten teilweise verhindert wird. Außerdem können Li⁺-Ionen über die Fe₃O₄-Nanopartikel schneller transportiert werden, was die Zyklenstabilität des Materials weiter erhöht [14].

3 Ergebnisse der experimentellen Untersuchung

3.1 Physikalische & Elektrochemische Untersuchungen an MoS₂

3.1.1 XRD-Messungen an MoS₂

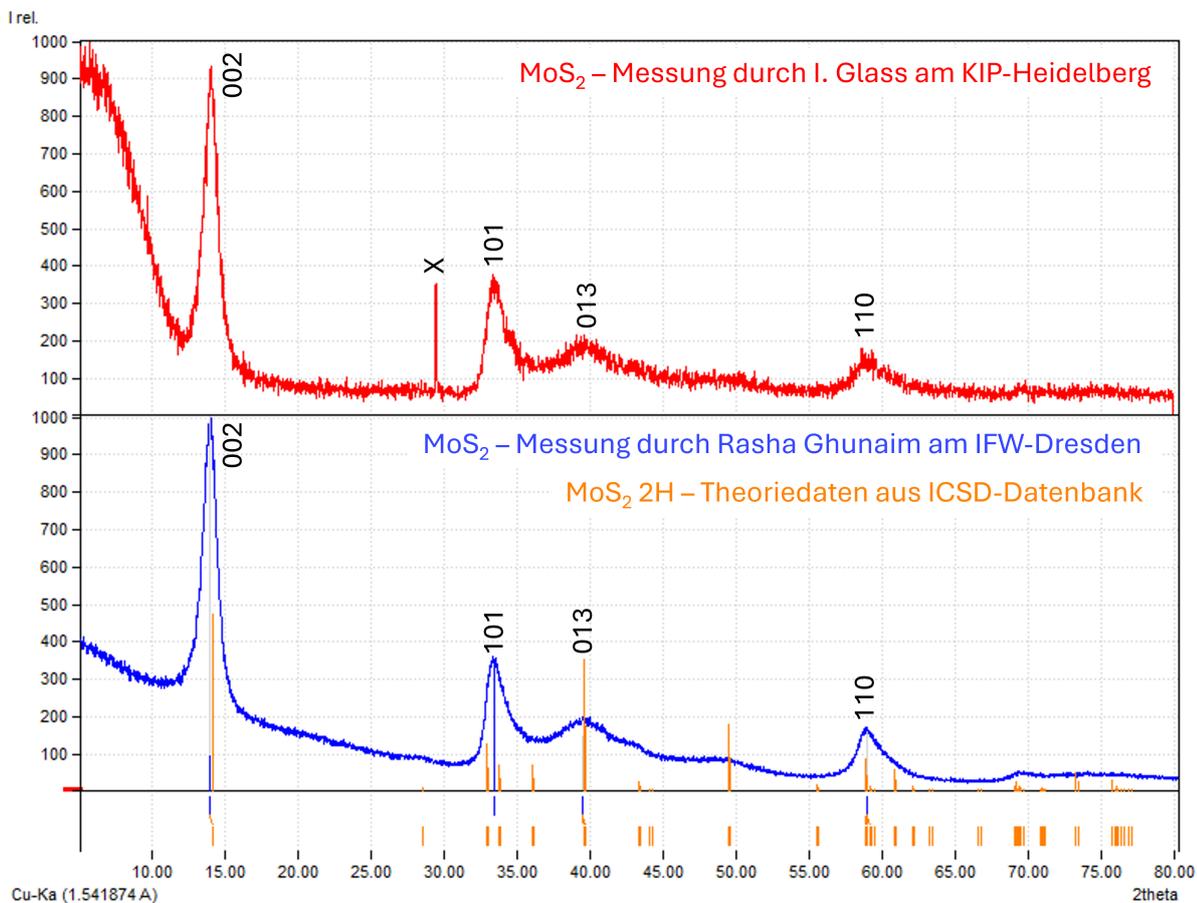


Abbildung 3.1: XRD-Messung an 2H MoS₂ im Vergleich mit den theoretischen Daten aus der ICSD-Datenbank (in orange). Rote Linie: XRD-Messung durchgeführt von I. Glass am Kirchhoff-Institut für Physik in Heidelberg. Blaue Linie: XRD-Messung durchgeführt von Rasha Ghunaim am IFW-Dresden. Zusätzlich in schwarz gekennzeichnet sind die charakteristischen Gitterparameter, die von Rasha Ghunaim aus den XRD-Daten berechnet wurden.

Zur physikalischen Charakterisierung des in dieser Arbeit verwendeten MoS₂, wurden in Zusammenarbeit mit Rasha Ghunaim vom IFW-Dresden sowie mit I. Glass am KIP-Heidelberg XRD-Daten aufgenommen und analysiert. In Abbildung 3.1 sind beide Messungen an MoS₂, sowie die Lage der theoretischen Peaks (in orange) eingezeichnet. Die Messungen durch I. Glass

sind in rot und die Messungen durch R. Ghunaim in blau dargestellt. Außerdem wurden bereits vier charakteristische Gitterparameter aus der Lage der Peaks berechnet und in schwarz an die jeweiligen Peaks eingezeichnet. Die Lage der Peaks stimmt im Allgemeinen gut mit den theoretischen Daten überein, wobei die gemessenen Peaks stets bei etwas niedrigeren Streuwinkeln auftreten. Besonders der (101)-Peak bei ca. $2\Theta = 33,3^\circ$ ist deutlich gegenüber dem zugehörigen theoretischen Peak bei $2\Theta = 33,7^\circ$ verschoben. Die Verschiebung der Peaks zu kleineren Streuwinkeln entspricht nach dem Bragg-Gesetz größeren Abständen zwischen den Gitterebenen. Dies könnte einen positiven Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften des Komposits haben. Die Lage des (002)-Peaks bei ca. $2\Theta = 14^\circ$ spricht laut [20] ebenfalls für eine gut ausgeprägte Schichtstruktur des MoS₂, was vermutlich die Interkalation von Li⁺-Ionen erleichtert.

In den XRD-Daten von I. Glass (rote Kurve in Abbildung 3.1) fällt ein scharfer Peak bei ca. $2\Theta = 29,4^\circ$ auf. Dieser hat keine Entsprechung in der Literatur und wird daher mit X bezeichnet. Es kann vermutet werden, dass dieser mit einer Verunreinigung des Probenmaterials zusammenhängt. Da der X-Peak in der XRD-Messung von R. Ghunaim (rote Linie in Abbildung 3.1) noch nicht zu sehen ist, muss davon ausgegangen werden, dass die Verunreinigung erst während des Transports der Probe in das Material gelangt sein muss.

3.1.2 REM- & TEM-Aufnahmen von MoS₂

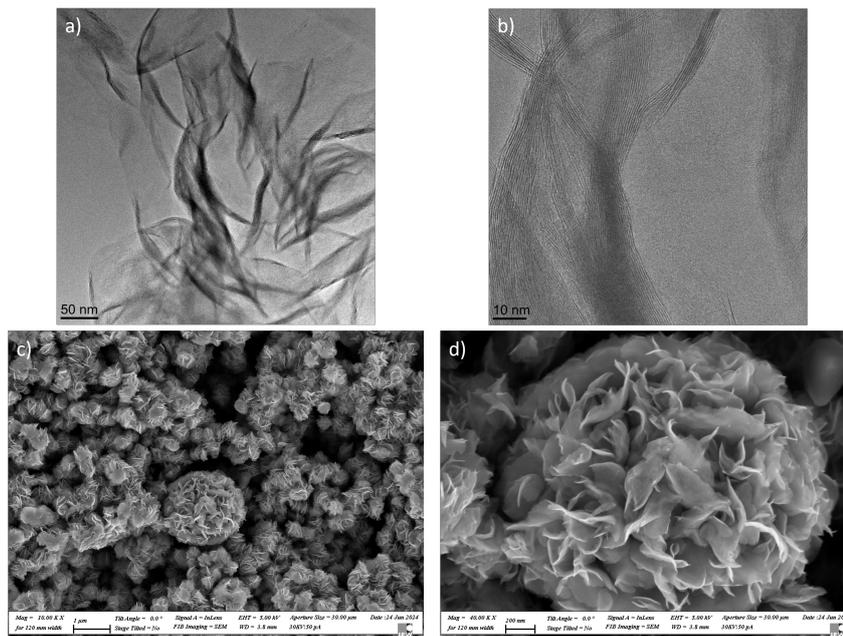


Abbildung 3.2: In a) und b): REM-Aufnahmen von MoS₂ bei verschiedenen Vergrößerungsstufen. In c) und d): TEM-Aufnahmen von MoS₂, wobei d) einer Vergrößerung von c) entspricht.

Die verwendeten MoS₂-Proben wurden zusätzlich durch Rasterelektronenmikroskopie (kurz: REM) sowie Transmissionselektronenmikroskopie (kurz: TEM) untersucht. Bilder unter dem Elektronenmikroskop eignen sich, um die Oberflächenstruktur eines Materials zu analysieren. Die Ergebnisse müssen allerdings mit Vorsicht interpretiert werden, da auf einer REM-Aufnahme immer nur ein Ausschnitt der betrachteten Probe zu sehen ist. Allgemeine Aussagen zu dem je-

weiligen Material können allein auf Grundlage von REM- und TEM-Aufnahmen deshalb nicht getroffen werden. Als Ergänzung zu den anderen in dieser Arbeit verwendeten Messmethoden, sind sie aber dennoch sinnvoll.

In Abbildung 3.2 a) und b) sind die TEM-Aufnahmen von MoS₂ dargestellt. Dabei entspricht Abbildung 3.2 b) einem vergrößerten Ausschnitt von Abbildung 3.2 a). Besonders in b) wird die Schichtstruktur von hexagonalem MoS₂ gut sichtbar. Abbildung 3.2 c) und d) zeigt die REM-Aufnahmen von MoS₂. Auch hier sind zwei verschiedene Vergrößerungsstufen derselben Aufnahme dargestellt. Die in Abbildung 3.2 c) und d) erkennbare äußere Struktur von MoS₂ wird in der Fachliteratur oft als "flowerlike" (zu deutsch: blumenartig) beschrieben. Diese makroskopische Zusammensetzung der einzelnen Schichten entsteht, da diese im Vergleich zu anderen Strukturen energetisch favorisiert ist [13].

3.1.3 Elektrochemische Charakterisierung von MoS₂

Zyklische Voltammetrie an MoS₂

Um die elektrochemischen Prozesse in MoS₂ zu untersuchen, wurden zunächst CV-Messungen an dem Material durchgeführt. Das elektrochemisch aktive Material für dieses Komposit besteht zu etwa 78 % aus MoS₂ und zu ca. 22 % aus Carbon Black. In Abbildung 3.3 sind die Messzyklen 1, 2, 5 und 10 des Zyklovoltammogramms für das Komposit zu sehen. Aufgetragen ist der spezifische Strom in mA g⁻¹ auf der y-Achse und die Zellspannung E_{WE} gegenüber Lithium auf der x-Achse. Gemessen wurde in einem Spannungsbereich von 0,01 V bis 3,00 V bei einer Scan-Rate von $\frac{dE}{dt} = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$. Falls nicht anders beschrieben, sind diese Messparameter für alle weiteren in dieser Arbeit aufgeführten CV-Messungen gültig.

Wir wollen nun zunächst nur den ersten Zyklus (schwarze Linie in Abbildung 3.3) betrachten. Hierbei wird die Zellspannung von anfangs ungefähr 3,20 V auf 0,01 V gesenkt und anschließend auf 3,00 V angehoben. Dabei lassen sich fünf deutlich ausgeprägte Reduktionspeaks RX, RY, R1, R2 und RC sowie drei deutliche Oxidationspeaks OC, O1 und O2 erkennen. Zunächst betrachten wir nur den ersten Zyklus im Zyklovoltammogramm (schwarze Linie in Abbildung 3.3).

Der RX-Peak bei ca. 2,5 V ist nur schwach ausgeprägt und findet bisher keine Erwähnung in der Literatur in Verbindung mit MoS₂-Anoden. Aus diesem Grund gehen wir davon aus, dass es sich hierbei um eine Verunreinigung der MoS₂-Probe durch einen unbekanntes Stoff X handeln könnte. Es liegt die Vermutung nahe, dass das Auftreten des RX-Peaks mit der Verunreinigung assoziiert ist, welche bereits in den XRD-Messungen in Abschnitt 3.1.1 nachgewiesen werden konnte. Da der RX-Peak in allen Messungen nach dem 1. Zyklus verschwindet, kann angenommen werden, dass die damit verbundenen elektrochemischen Prozesse in der Halbzelle irreversibel ablaufen. Ein maßgeblicher Effekt auf die reversible Kapazität nach vielen Zyklen kann damit zumindest ausgeschlossen werden.

Bei etwa 1,5 V ist ein schwacher Peak im CV-Diagramm 3.3 sichtbar, welcher im Folgenden

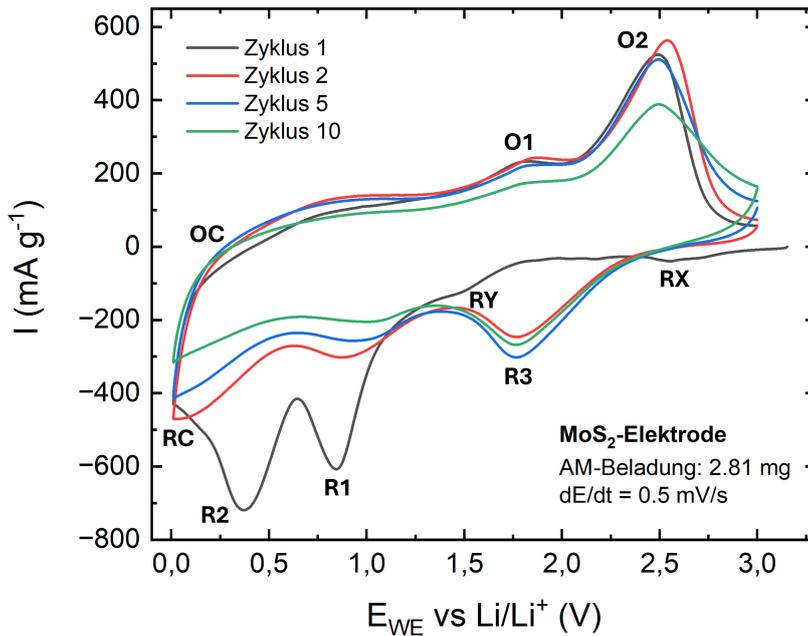


Abbildung 3.3: CV-Messung an MoS₂ über die ersten 10 Zyklen. Dargestellt sind Zyklus 1, 2, 5 und 10.

als RY bezeichnet wird. Dieser schwach ausgeprägte Peak ist auch in der Literatur bei MoS₂-Kompositen zu sehen, vor allem in Kombination mit rGO (Vgl. [18, 10]). Allerdings wird dazu kein entsprechender Reaktionsmechanismus erwähnt. Es muss also davon ausgegangen werden, dass die genauen Prozesse in diesem Spannungsbereich noch nicht hinreichend verstanden und weitere Untersuchungen in diesem Bereich nötig sind. Da diese den Rahmen dieser Arbeit übersteigen würden, wollen wir uns im Folgenden darauf beschränken, die bereits bekannten Reaktionsprozesse in MoS₂-basierten Kompositen besser zu verstehen.

Der erste stark ausgeprägte Reduktionspeak im 1. Zyklus ist der R1-Peak bei etwa 0,9 V, welcher mit dem Phasenübergang von der trigonal prismatischen 2H Phase zu oktaedrischem 1T MoS₂ assoziiert ist. Dieser Übergang findet statt, da die 1T Phase zu einer Absenkung der elektrischen Energie führt, wenn Elektronen von Lithium an das MoS₂ abgegeben werden [13]. Gleichzeitig kommt es in diesem Spannungsbereich zu der Interkalation von Li⁺-Ionen in MoS₂. Dieser Prozess ist aufgrund des dabei stattfindenden Restackings der MoS₂-Schichten größtenteils irreversibel, weshalb der R1-Peak in den folgenden Zyklen wesentlich schwächer ausgeprägt ist.

Bei etwa 0,4 V liegt der deutlich ausgeprägte R2-Peak, welcher mit der Umwandlung von interkaliertem Li_xMoS₂ zu metallischem Mo und Li₂S zusammenhängt (Gleichung 2.4). Außerdem kommt es im ersten Zyklus in diesem Spannungsbereich zur Ausbildung der Feststoff-Elektrolyt-Grenzphase (solid electrolyte interlayer, kurz: SEI) auf der Elektrodenoberfläche. Diese passivierende Schicht besitzt eine hohe ionische Leitfähigkeit, hemmt jedoch maßgeblich den Elektronenfluss. Die SEI verhindert somit eine fortschreitende Reduktion des Elektrolyts, welches

maßgeblich für die elektrochemische Stabilität der Zelle ist. Gleichzeitig wird für ihre Ausbildung aktives Lithium sowie Teile des Elektrolyt irreversibel gebunden. Dies erhöht den Zellwiderstand, was für einen drastischen Abfall der spezifischen Kapazität nach dem ersten Zyklus sorgt [21].

Zuletzt wird im Bereich von 0,01 V der in der Elektrode verfügbare Kohlenstoff (Carbon Black, kurz: CB) reduziert. Dies kommt durch den RC-Peak zum Ausdruck. Dieser Prozess ist zu großen Teilen reversibel. Die zugehörige Oxidation findet beim starken Anstieg der gemessenen Stromstärke im Bereich von 0,1 V statt [22]. Dieser Prozess ist in Abbildung 3.3 durch den Peak OC gekennzeichnet.

Wird die Spannung von 0,01 V zurück auf 3,00 V erhöht, sind 2 deutliche Oxidationspeaks erkennbar. Dabei ist der O1-Peak bei etwa 1,7 V mit der Deinterkalation von Li^+ -Ionen aus der MoS_2 -Schichtstruktur verbunden. Aufgrund der geringen Reversibilität dieses Prozesses, ist dieser Peak von Anfang an nur schwach ausgeprägt. Der Großteil der reversiblen Kapazität hängt schließlich mit dem Oxidationspeak O2 zusammen, welcher sich bei etwa 2,4 V befindet. Hier wird Li_2S zu S_8^{2-} unter der Freigabe von Li^+ -Ionen umgewandelt (siehe Reaktionsgleichung 2.5).

Nach dem initialen Zyklus verändert sich das CV-Profil in Abbildung 3.3 deutlich. Während der R2-Peak bei 0,4 V vollständig verschwindet, kommt es zu einem neuen Reduktionspeak R3. Dieser hängt mit der Rückwandlung von S_8^{2-} -Molekülen und Li^+ -Ionen zu Li_2S zusammen (siehe Reaktionsgleichung 2.6). Alle weiteren Prozesse laufen ab dem 2. Zyklus ähnlich ab, wobei sich die Fläche unterhalb der Kurven stetig verkleinert. Dies deutet darauf hin, dass die Prozesse innerhalb der Halbzelle auch nach dem 1. Zyklus nur in Teilen reversibel ablaufen.

Galvanostatische Zyklisierung mit Potential-Limitierung an MoS_2

In Abbildung 3.4 a) sind die GCPL-Messungen von MoS_2 über 100 Zyklen dargestellt. Es wurde in einem Spannungsbereich von 0,01 V - 3,00 V bei einer Stromdichte von 100 mAh g^{-1} gemessen. Für die initiale Kapazität lässt sich ein Wert von 662 mAh g^{-1} ablesen. Für das MoS_2 -Komposit mit 78:22 wt% MoS_2 :CB kann eine theoretische spezifische Kapazität von etwa 604 mAh g^{-1} errechnet werden (Theoretische spezifische Kapazität von CB: 372 mAh g^{-1} [23]). Dieser Wert ist etwas geringer als die gemessene Kapazität im ersten Zyklus, was erneut für eine Verunreinigung der Probe spricht [Rüdiger Klingeler, Private Kommunikation].

Die Lage der Potential-Plateaus in den GCPL-Daten gibt Auskunft über die Reaktionsprozesse innerhalb der Batteriezelle, welche mit den gemessenen Peaks aus dem Zyklovoltammogramm verglichen werden können. Um die Potential-Plateaus besser zu veranschaulichen, kann die Ableitung der Kapazität innerhalb der Zelle gegenüber der Spannung gebildet werden (siehe Abbildung 3.4 b)). Auf diese Weise werden, ähnlich eines CV-Diagramms, Spannungspeaks sichtbar, welche mit den jeweiligen Reaktionsmechanismen assoziiert sind. Gezeigt sind hierbei nur die Ableitungen der ersten 3 Zyklen, da sich an den zugrundeliegenden Reaktionsprozessen in den darauffolgenden Zyklen nichts verändert.

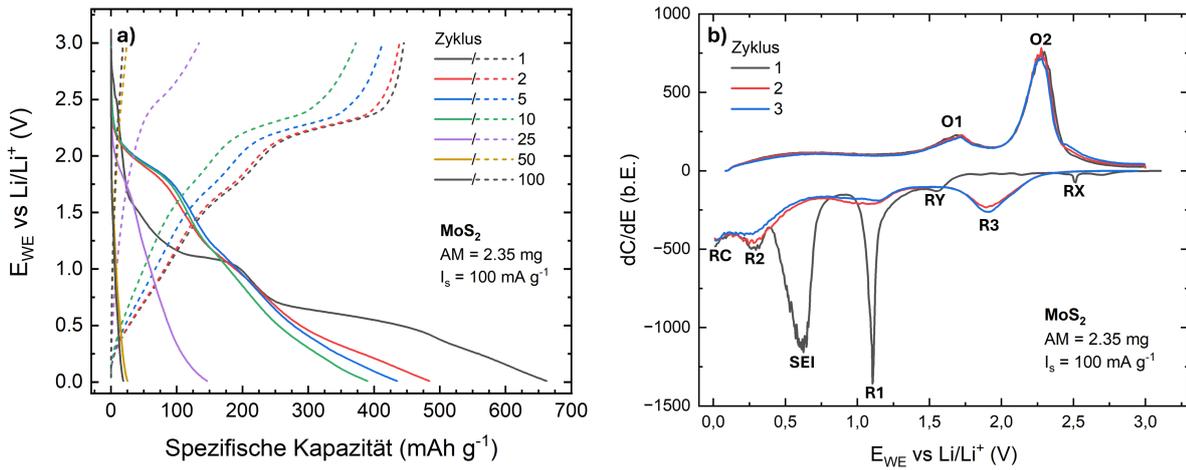


Abbildung 3.4: a) GCPL-Messung an MoS₂ über 100 Zyklen. b) Ableitung der Kapazität nach der Zellspannung für die ersten 3 Zyklen.

Die Lage der Spannungspeaks in 3.4 b) stimmt im Allgemeinen mit denen aus dem CV-Diagramm von MoS₂ überein. Auch hier wird der Reduktionspeak RX bei ca. 2,5 V im ersten Zyklus sichtbar, der vermutlich durch eine Verunreinigung des Materials erklärt werden kann. Auch der zuvor erwähnte RY-Peak bei etwa 1,5 V ist in 3.4 b) deutlich erkennbar. Weiterhin lassen sich die SEI-Bildung bei etwa 0,6 V und der Reaktionsmechanismus 2.4 bei ca. 0,3 V in dieser Darstellung klar voneinander trennen. Der Prozess 2.4 ist im ersten Zyklus am stärksten ausgeprägt und nimmt in den darauffolgenden Zyklen stark ab, da weniger interkaliertes Li_xMoS₂ zur Verfügung steht.

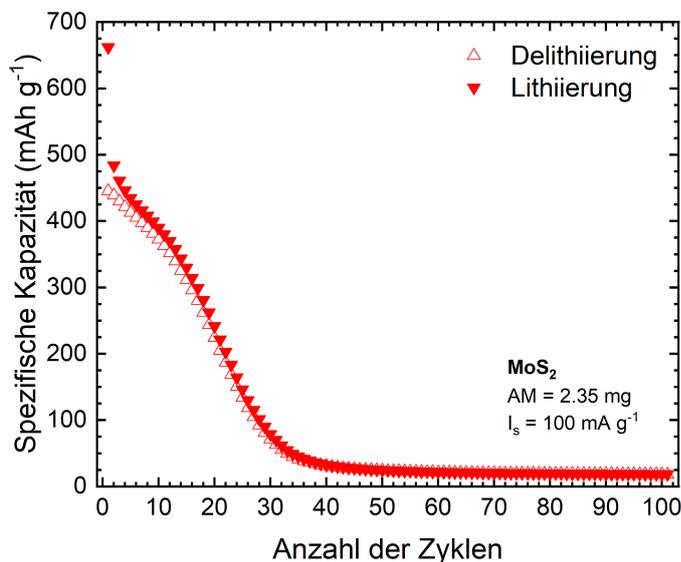


Abbildung 3.5: GCPL-Messung an MoS₂ über 100 Zyklen. Aufgetragen ist die Spezifische Kapazität gegenüber der Anzahl der Zyklen.

Für eine genauere Analyse der Zyklenstabilität wurde in 3.5 die spezifische Kapazität gegenüber

der Anzahl der Zyklen aufgetragen. Bereits im 2. Zyklus fällt die spezifische Kapazität unter einen Wert von 500 mAh g^{-1} . Dieser starke Abfall der Kapazität hängt vermutlich größtenteils mit der Ausbildung der SEI zusammen. Anschließend nimmt die Kapazität in den darauf folgenden Zyklen weiter ab. Nach 50 Zyklen erreicht die spezifische Kapazität von MoS_2 einen Wert von $\approx 25 \text{ mAh g}^{-1}$, welcher dann bis zum 100. Zyklus noch auf 19 mAh g^{-1} abfällt. Dieser drastische Rückgang der spezifischen Kapazität kann zumindest in Teilen vermutlich durch das Restacking der MoS_2 -Schichtstrukturen erklärt werden (siehe Abschnitt 2.3.1). Das Restacking sorgt mutmaßlich dafür, dass mit fortlaufender Zyklierung ein stetig kleiner werdender Anteil des Aktivmaterials für die Lithium-Ionen-Interkalation nutzbar wird. Somit verringert sich auch die Anzahl der abgegebenen Elektronen und damit die erreichbare Kapazität pro Zyklus. Allerdings liegt die reversible Kapazität des MoS_2 -Komposits mit etwa 20 mAh g^{-1} sogar unter der zu erwartenden spezifischen Kapazität für den CB-Anteil (etwa 82 mAh g^{-1}). Es liegt demnach die Vermutung nahe, dass große Teile des Aktivmaterials nach einigen Zyklen überhaupt nicht mehr zu spezifischen Kapazität des Komposits beitragen.

3.2 Physikalische & Elektrochemische Untersuchungen an MoS₂-rGO

Für die Untersuchung der MoS₂-rGO-Verbindung wurden im Rahmen dieser Arbeit gleich zwei verschiedene Komposite betrachtet, die sich in ihren Massenverhältnissen unterscheiden. Zunächst werden wir ein MoS₂-rGO-Komposit mit einem Massenverhältnis von 5:1 (MoS₂:rGO) untersuchen. Dieses wird im Folgenden mit MoS₂-rGO-51 bezeichnet. Weiterhin werden wir ein MoS₂-rGO-Komposit mit einem Massenverhältnis von 1:1 charakterisieren, welches mit MoS₂-rGO-11 bezeichnet wird. Beide Komposite beinhalten in ihrem Aktivmaterial einen Anteil von ca. 11% Carbon Black. Der Vergleich beider Proben soll Auskunft darüber geben, wie sich unterschiedliche rGO-Anteile auf die elektrochemischen Eigenschaften des Anodenmaterials auswirken.

3.2.1 XRD-Messungen an MoS₂-rGO-51

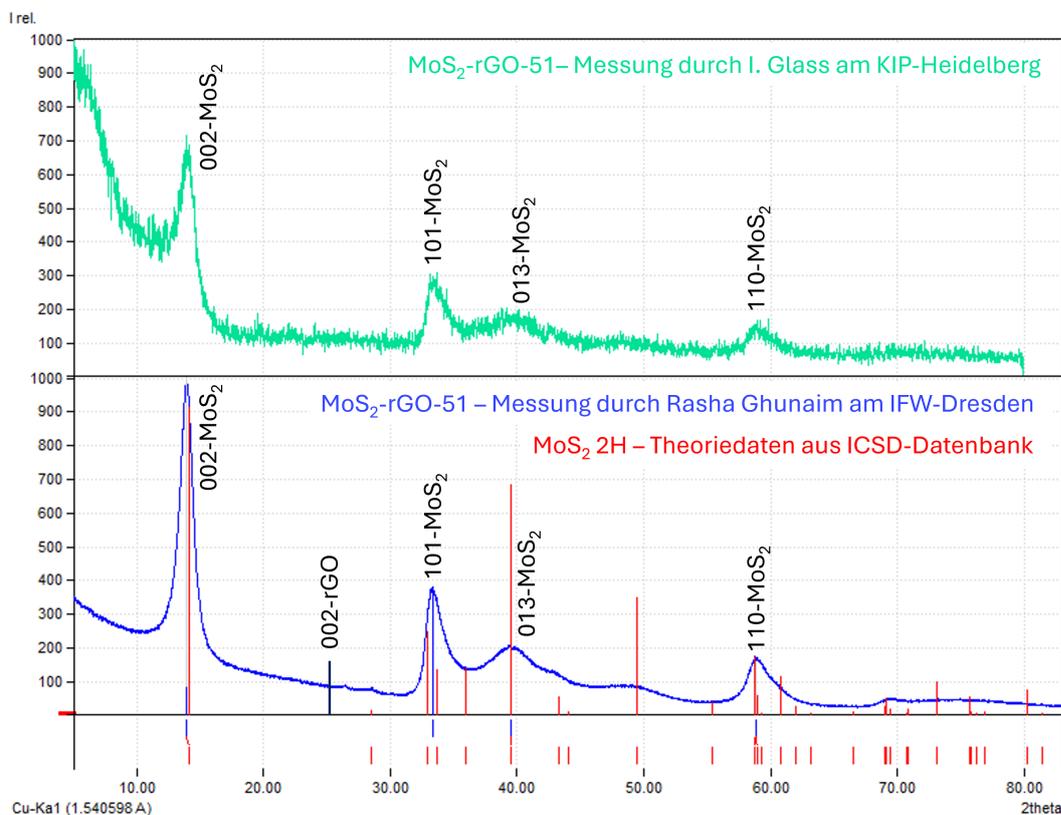


Abbildung 3.6: XRD-Messung an der MoS₂-rGO-51-Verbindung. Grüne Kurve: Messungen durch I. Glass am KIP-Heidelberg. Blaue Kurve: Messung durch Rasha Ghunaim am IFW-Dresden. Theoretische Daten aus der ICSD-Datenbank zu MoS₂ sind in rot markiert. Außerdem wurde in schwarz der theoretische (002)-Peak von rGO markiert (vgl. [18])

Für das MoS₂-rGO-51-Komposit wurden erneut XRD-Messungen angefertigt und analysiert. In Abbildung 3.6 sind durch die blaue Kurve die Messungen vom IFW-Dresden dargestellt. Die grüne Kurve in Abbildung 3.6 zeigt hingegen die Messungen durch I. Glass am KIP-Heidelberg. Erneut sind in rot die theoretischen Peaks von MoS₂ aus der ICSD-Datenbank abgebildet. Da für rGO zum Zeitpunkt der Auswertung keine theoretischen XRD-Daten in der ICSD-Datenbank

vorlagen, wurde die theoretische Lage des (002)-Peaks für rGO händisch mit in das Diagramm 3.6 eingezeichnet (Quelle: [18]).

Durch Betrachtung von Abbildung 3.6 wird zunächst bestätigt, dass es sich bei dem enthaltenen Graphen tatsächlich um rGO und nicht etwa um GO handelt. GO besitzt nämlich einen (002)-Peak bei ca. $2\Theta = 10^\circ$, während rGO einen Peak bei $2\Theta = 24^\circ$ aufweist, wie er auch in Abbildung 3.6 zu sehen ist (vgl. [24]). Auffällig ist, dass bei den von I. Glass aufgenommenen XRD-Daten kein (002)-Peak für das rGO innerhalb der Messgenauigkeit sichtbar ist. Dies deutet darauf hin, dass der rGO-Anteil innerhalb der gemessenen Probe sehr gering ist. In beiden Messungen kommt es außerdem bei dem enthaltenen rGO zu einer deutlichen Verschiebung des (002)-Peaks von 24° zu etwa 27° gegenüber der Literatur [18]. Dabei ist ein Peak bei einem größeren Winkel durch das Bragg-Gesetz mit einem kleineren Abstand zwischen den Kristallgitterebenen assoziiert. Dies legt die Vermutung nahe, dass die einzelnen rGO-Schichten in der hier untersuchten Probe dichter aneinanderliegen und somit keine echte Komposit-Bildung zwischen dem MoS_2 und den rGO-Schichten stattgefunden haben könnte. Sowohl der geringe Anteil an enthaltenem rGO in der Probe als auch die mangelnde Komposit-Bildung könnten sich negativ auf die elektrochemische Performance des Materials auswirken.

3.2.2 XRD-Messungen an MoS_2 -rGO-11

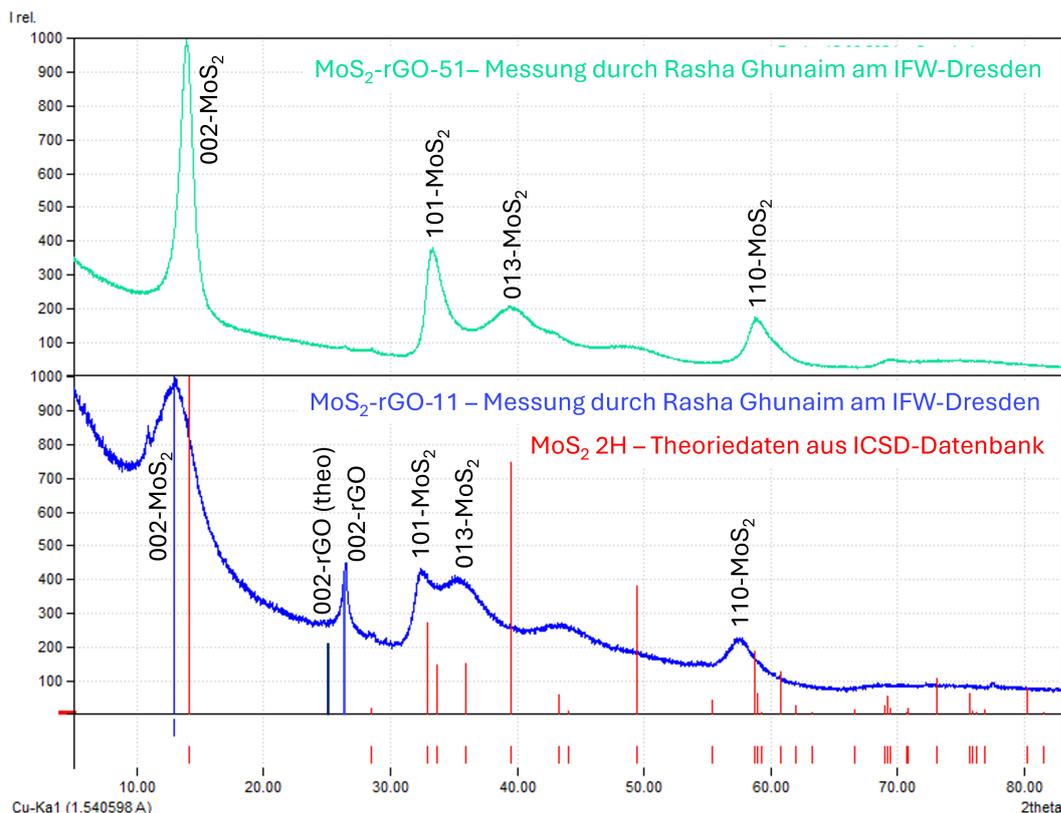


Abbildung 3.7: XRD-Messung an den MoS_2 -rGO-Verbindungen im Vergleich. Grüne Kurve: Messung des MoS_2 -rGO-51-Komposits. Blaue Kurve: Messung des MoS_2 -rGO-11-Komposits. Beide Messungen wurden durch Rasha Ghunaim am IFW-Dresden angefertigt.

Für das MoS₂-rGO-11-Komposit wurde nur eine XRD-Messung durchgeführt. Diese ist in Abbildung 3.7 durch die blaue Kurve dargestellt. Vergleichend dazu ist durch die grüne Kurve in Abbildung 3.7 erneut die XRD-Messung des MoS₂-rGO-51-Komposits zu sehen. In Rot sind die theoretischen Daten für MoS₂ eingezeichnet.

Die Messung an dem MoS₂-rGO-11-Komposit (blaue Kurve) zeigt einen deutlich größeren (002)-Peak für das rGO bei etwa $2\theta = 27^\circ$ verglichen mit der Messung an MoS₂-rGO-51. Dies kann wahrscheinlich mit dem deutlich höheren rGO-Anteil in der Probe begründet werden. Weiter sind der (101)- und der (013)-Peak von MoS₂ in dem MoS₂-rGO-11-Komposit (blaue Kurve) gegenüber den Peaks aus der grünen Kurve einige Grad nach links verschoben. Der (013)-Peak hat dabei die größte Verschiebung durchlaufen. Dies könnte damit begründet werden, dass hier eine bessere Komposit-Bildung zwischen den MoS₂-Schichten und dem Graphen stattgefunden hat. Dies wäre außerdem eine Erklärung dafür, dass die einzelnen MoS₂-Lagen weiter auseinander liegen und somit die entsprechenden Peaks auf dem XRD-Graphen bei niedrigeren Streuwinkeln auftreten.

3.2.3 REM-Aufnahmen der beiden MoS₂-rGO-Komposite

Zur oberflächlichen Analyse der Kristallstruktur wurden für beide MoS₂-rGO-Proben REM-Aufnahmen unter dem Elektronenmikroskop angefertigt. Wie bereits weiter oben erwähnt, sind die daraus abgeleiteten Ergebnisse mit Vorsicht zu interpretieren.

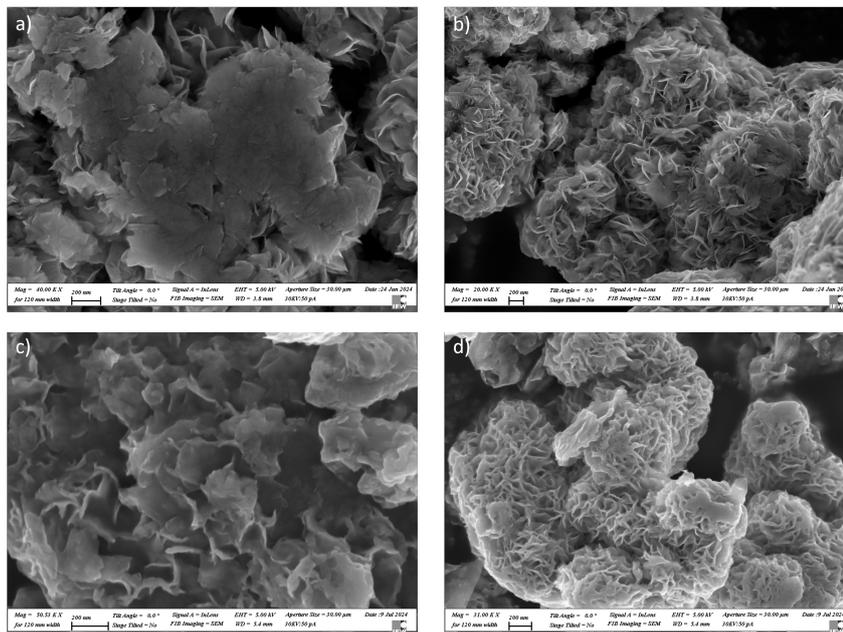


Abbildung 3.8: REM-Aufnahmen an den zwei untersuchten MoS₂-rGO-Kompositen. a) und b): Messungen an MoS₂-rGO-51. c) und d): Messungen an MoS₂-rGO-11. Angefertigt von Rasha Ghunaim am IFW-Dresden

In Abbildung 3.8 a) und b) sind REM-Aufnahmen an MoS₂-rGO-51 mit verschiedenen Vergrößerungsstufen zu sehen. Dabei ist nach wie vor die blumenartige Struktur der MoS₂-Schichten erkennbar. Allerdings scheint diese auf den gewählten Ausschnitten weniger deutlich ausgeprägt

zu sein als in der MoS_2 -Probe. Dies könnte darin begründet sein, dass die Zugabe von rGO einen Einfluss auf die äußere Strukturausprägung von MoS_2 hat. Eine mögliche Hypothese ist, dass durch die Van-der-Waals-Kräfte zwischen den MoS_2 - und den rGO-Schichten die Entstehung der blumenartigen Struktur teilweise unterdrückt wird. Um diese Prozesse genauer zu verstehen, müssten tiefgehende Untersuchungen an der Struktur des Komposits angestellt werden.

Abbildungen 3.8 c) und d) zeigen REM-Aufnahmen des MoS_2 -rGO-11-Komposits. Auch hier scheint die blumenartige Struktur schwächer ausgeprägt zu sein als in der MoS_2 -Probe. Quantitative Aussagen können allein auf Grundlage der REM-Aufnahmen allerdings nicht getroffen werden.

3.2.4 Elektrochemische Charakterisierung von MoS_2 -rGO-51

Zyklische Voltammetrie an MoS_2 -rGO-51

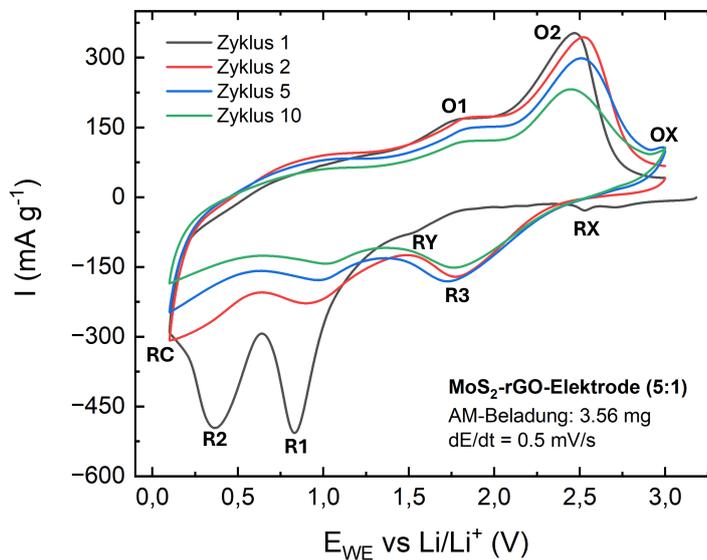


Abbildung 3.9: CV-Messung an MoS_2 -rGO-51. Dargestellt sind Zyklus 1, 2, 5 und 10.

Das Zyklovoltammogramm des MoS_2 -rGO-51-Komposits in Abbildung 3.9 zeigt große Ähnlichkeit mit der Messung an MoS_2 in Abbildung 3.3. Dies spricht dafür, dass der geringe rGO-Anteil in der Probe kaum einen Einfluss auf die elektrochemischen Prozesse des Komposits hat. Auch in Abbildung 3.9 sind die charakteristischen Redox-Peaks RX, R1, R2, RC, RY, O1 und O2 deutlich sichtbar, die bereits in Abschnitt 3.1.3 besprochen wurden. Auffällig ist einzig der OX-Peak bei ca. 3,00 V, welcher bei dem MoS_2 -rGO-51-Komposit etwas deutlicher auftritt, als dies bei MoS_2 der Fall ist. Es wird jedoch vermutet, dass OX nichts mit den eigentlichen Oxidationsprozessen von MoS_2 oder rGO zu tun hat, da in diesem Bereich bislang keine Reaktionsprozesse in der Literatur beschrieben wurden (Vgl. [18, 10]). Wahrscheinlicher ist, dass dieser schwache Oxidationspeak mit dem Reduktionspeak RX assoziiert ist, welcher vermutlich durch eine Verunreinigung des Materials zustande gekommen ist.

Galvanostatische Zyklisierung mit Potential-Limitierung an MoS₂-rGO-51

Die GCPL-Daten an MoS₂-rGO-51 sind in Abbildung 3.10 dargestellt. Die theoretische spezifische Kapazität des Komposits beträgt etwa 647 mAh g⁻¹, sofern man für das Graphen die theoretische Kapazität von 740 mAh g⁻¹ berücksichtigt [25]. Die tatsächlich gemessene initiale Kapazität für das MoS₂-rGO-51-Komposit beträgt hingegen 422 mAh g⁻¹. Dieses Ergebnis spricht dafür, dass Teile des Aktivmaterials nicht zu der spezifischen Kapazität des Komposits beitragen. Weiter nimmt die spezifische Kapazität in den darauffolgenden Zyklen stark ab und liegt im 100. Zyklus nur noch bei 20 mAh g⁻¹.

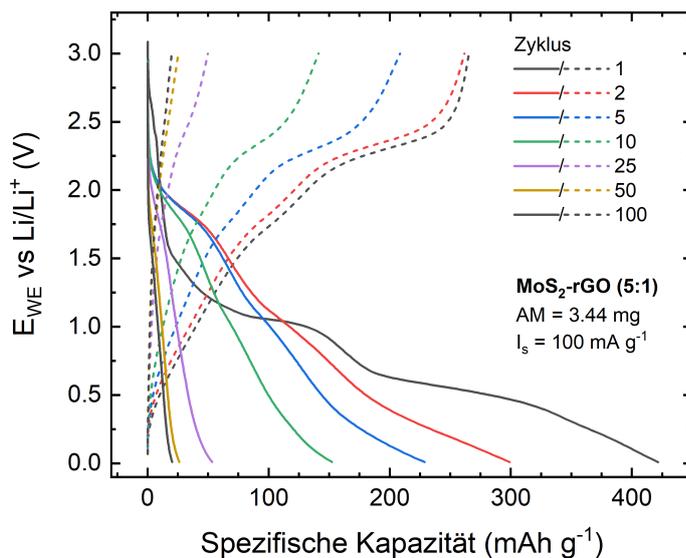


Abbildung 3.10: a) GCPL-Messung an MoS₂-rGO-51 über 100 Zyklen. b) Ableitung der Kapazität nach der Zellspannung für die ersten 3 Zyklen.

Diese Ergebnisse legen die Vermutung nahe, dass die Probe mit einem MoS₂:rGO Massenverhältnis von 5:1 keine verbesserten elektrochemischen Eigenschaften im Vergleich zu dem MoS₂-Komposit aufweist. Tatsächlich nimmt hier die initiale Kapazität im Vergleich zu MoS₂ sogar um etwa 36% ab. Da bereits in den XRD-Daten sowie den CV-Messungen kein deutlicher Einfluss von rGO zu erkennen war, kann vermutet werden, dass durch den geringen Massenanteil von rGO keine wirkliche Komposit-Bildung zwischen MoS₂ und Graphen stattgefunden hat. Dieses Argument reicht allerdings nicht aus, um die geringe gemessene spezifische Kapazität im 1. Zyklus von 422 mAh g⁻¹ zu erklären. Mutmaßlich hat bei dieser Messung nur ein Teil des Aktivmaterials tatsächlich zur spezifischen Kapazität beigetragen.

In Abbildung 3.11 ist die spezifische Kapazität von MoS₂-rGO-51 gegenüber der Zyklenzahl aufgetragen. Auch bei dieser Darstellung zeigt sich ein ähnlicher Verlauf wie für MoS₂ in Abbildung 3.5. Die Kapazität fällt bis zum 30. Zyklus stark ab, was für ein starkes Restacking der MoS₂-Schichtstruktur spricht. Anschließend wird die Kurve in Abbildung 3.11 flacher und die Kapazität nähert sich einem Wert von ca. 20 mAh g⁻¹. Dieses Ergebnis ist vergleichbar mit dem von MoS₂. Insgesamt kommt es bei dem MoS₂-rGO-51-Komposit also zu keiner Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften gegenüber MoS₂.

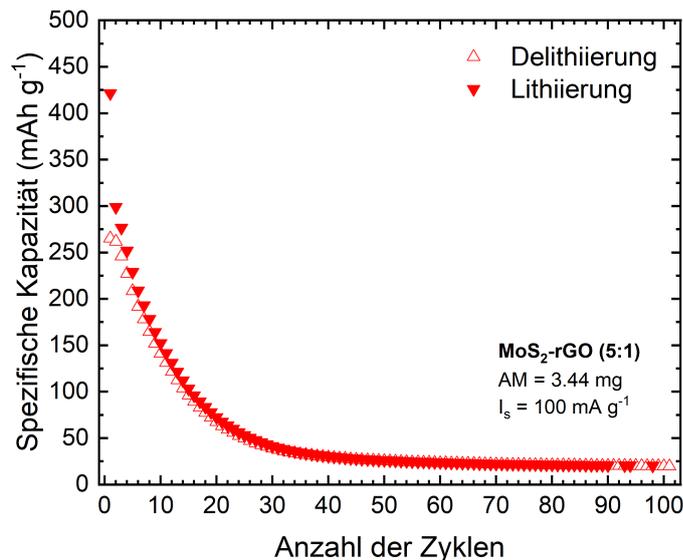


Abbildung 3.11: GCPL-Messung von MoS₂-rGO-51 über 100 Zyklen. Aufgetragen ist die Spezifische Kapazität gegenüber der Anzahl der Zyklen.

3.2.5 Elektrochemische Charakterisierung von MoS₂-rGO-11

Zyklische Voltammetrie an MoS₂-rGO-11

Wir betrachten nun das MoS₂-rGO-11-Komposit mit einem Massenverhältnis von 1:1. In Abbildung 3.12 zeigen sich bereits in den CV-Messungen deutliche Unterschiede gegenüber der MoS₂-rGO-51-Probe. Zunächst fällt auf, dass alle Peaks im Vergleich zu dem MoS₂-rGO-51-Komposit in Abbildung 3.9 deutlich verschoben sind. Da die Scan-Rate beider Messungen identisch ist, muss von einer Veränderung in der Kinetik innerhalb des Materials ausgegangen werden. Diese hat neben der Scan-Rate einen erheblichen Einfluss auf die Lage der CV-Peaks [7]. Eine Veränderung der Kinetik ist ein erster Hinweis darauf, dass eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit tatsächlich stattgefunden hat.

Verglichen mit dem Zyklovoltammogramm des MoS₂-rGO-51-Komposits, ist kein RX-Peak in der MoS₂-rGO-11-Probe zu erkennen. Der leicht ausgeprägte RY-Peak ist zwar zu etwas höheren Spannungen verschoben, aber vergleichbar mit der in MoS₂-rGO-51. Auch der R1-Peak ist deutlich zu höheren Spannungen verschoben, was vermutlich zu einer Verschmelzung des R1-Peaks mit dem R3-Peak ab dem 2. Zyklus führt. Aufgrund bisheriger Untersuchungen in der Literatur erwarten wir, dass der R3-Peak für das MoS₂-rGO-11-Komposit nur schwach im Vergleich zu MoS₂ ausgeprägt ist [18]. Dafür ist in Abbildung 3.12 der RC-Peak deutlich ausgeprägt, welcher allgemein mit der Reduktion von Kohlenstoff assoziiert ist [22]. Dieses Ergebnis entspricht den Erwartungen und lässt sich auf den hohen Kohlenstoff-Anteil in rGO zurückführen. Weiter ist der Oxidationspeak O1 bei ca. 1,85 V im ersten Zyklus stärker ausgeprägt als für das MoS₂-Komposit. Der O1-Peak ist mit der Deinterkalation von Li⁺-Ionen aus den MoS₂-Schichten assoziiert ist. Der stark ausgeprägte O1-Peak spricht deshalb dafür, dass die Zugabe von 50 wt% rGO zu dem MoS₂ die elektrische Leitfähigkeit des Materials tatsächlich verbessert und somit ein größerer Anteil des MoS₂-Materials für die De-/Interkalation von Li⁺-Ionen zugänglich

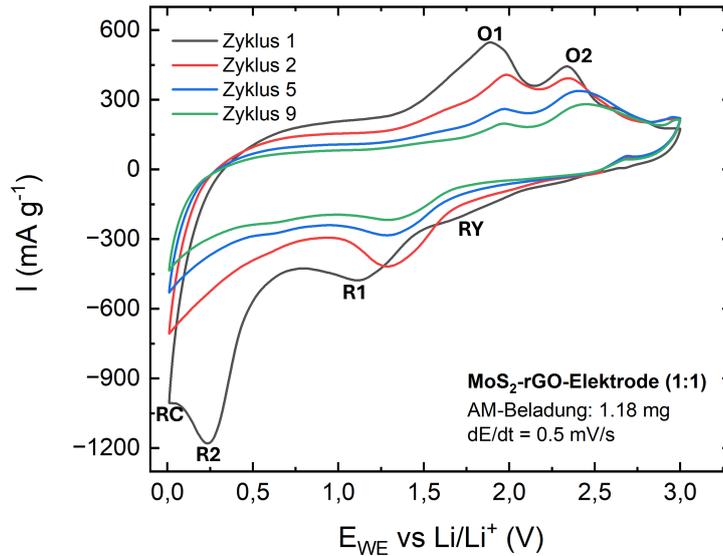


Abbildung 3.12: CV-Messung an MoS₂-rGO-11. Dargestellt sind Zyklus 1, 2, 5 und 10.

wird.

Galvanostatische Zyklisierung mit Potential-Limitierung an MoS₂-rGO-11

Die initiale Kapazität des MoS₂-rGO-Komposits ist mit 793 mAh g⁻¹ um fast 19% höher als für das MoS₂-Komposit (Abbildung 3.13 a)). Auch verglichen mit der theoretischen spezifischen Kapazität für das Komposit von ungefähr 668 mAh g⁻¹ entspricht dies einer deutlichen Steigerung. Dies stärkt die Vermutung einer verbesserten elektrischen Leitfähigkeit des Verbundmaterials. Im zweiten Zyklus fällt die Kapazität bereits auf unter 500 mAh g⁻¹ und nimmt auch in den darauffolgenden Zyklen weiter stark ab. Nach 100 Zyklen liegt die spezifischen Kapazität für das MoS₂-rGO-11-Komposit bei 59 mAh g⁻¹. Dies entspricht immerhin einer Steigerung von etwa 210% gegenüber dem MoS₂-Komposit. Außerdem liegt dieser Wert über der theoretischen spezifischen Kapazität des CB-Anteils in der Probe, was dafür spricht, dass zumindest ein Teil des MoS₂ bzw. des rGO bis zum Ende elektrochemisch aktiv bleibt.

Um die auftretenden Redoxreaktionen in der Probe besser nachzuvollziehen, wurde in Abbildung 3.13 b) die Ableitung der Kapazität gegenüber der Zellspannung für die ersten drei Zyklen gebildet. Auch hier ist der R1-Peak im Vergleich zu MoS₂ deutlich verschoben. Der R3-Peak ist bei dieser Messung ebenfalls nicht sichtbar, was für eine Überlagerung mit dem verschobenen R1-Peak spricht. Dafür sind in Abbildung 3.13 b) gegenüber dem Zyklovoltammogramm von MoS₂-rGO-11 einige zusätzliche Oxidationspeaks sichtbar: Der OC-Peak bei ca. 0,1 V ist wahrscheinlich mit der Deinterkalation von Li⁺-Ionen aus dem Kohlenstoff verknüpft [22]. Bei den Peaks OX und OY kann bislang keine Aussage getroffen werden. Es liegt die Vermutung nahe, dass diese - ähnlich zu RX - durch Verunreinigungen der Probe zustande gekommen sind. Da OX und OY allerdings nur im ersten Zyklus deutlich sichtbar sind, kann davon ausgegangen

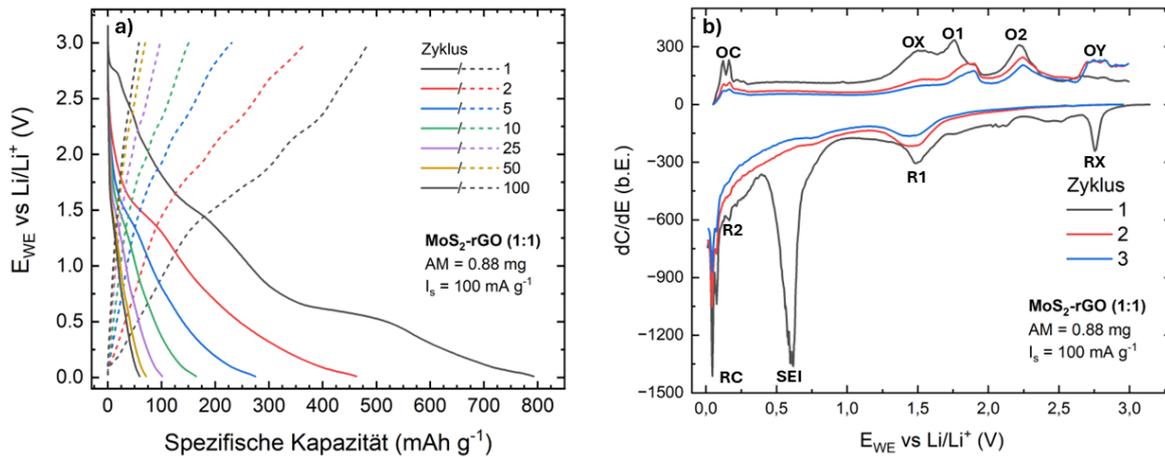


Abbildung 3.13: a) GCPL-Messung an MoS₂-rGO-11 über 100 Zyklen. b) Ableitung der Kapazität nach der Zellspannung für die ersten 3 Zyklen.

werden, dass sie für die reversible Kapazität des Materials kaum eine Rolle spielen.

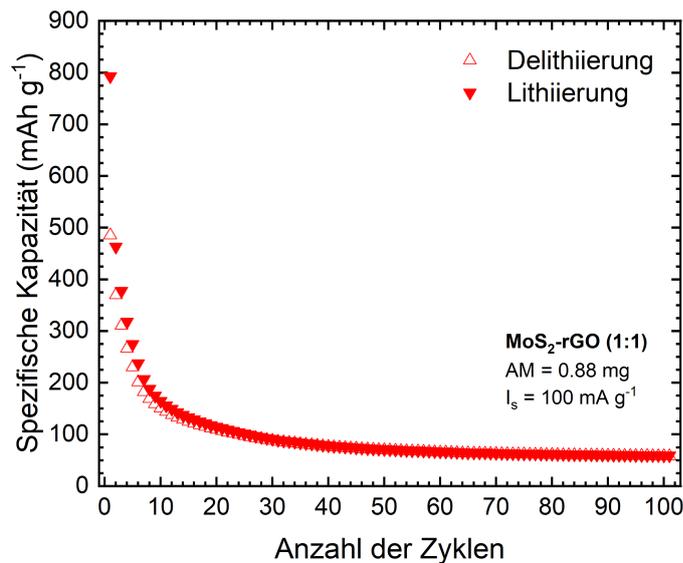


Abbildung 3.14: GCPL-Messung an MoS₂-rGO-11 über 100 Zyklen. Aufgetragen ist die Spezifische Kapazität gegenüber der Anzahl der Zyklen.

Um die Zyklenstabilität des MoS₂-rGO-11-Komposits besser zu veranschaulichen, wurden in Abbildung 3.14 die spezifischen Kapazitäten gegenüber der Anzahl der Zyklen aufgetragen. Hierbei wird deutlich, dass die Kapazität innerhalb der ersten 20 Zyklen stark abfällt. Dies spricht für Restacking-Prozesse der MoS₂-Schichten, wie sie bereits weiter oben besprochen wurden. Nach dem 20. Zyklus wird die Kurve in Abbildung 3.14 flacher, was für eine Stabilisierung der Kapazität spricht. Insgesamt konnte gezeigt werden, dass sich die Zugabe von rGO zu MoS₂ positiv auf die elektrochemischen Eigenschaften dieses Anodenmaterials auswirkt. Konkret wurde eine Erhöhung der spezifischen Kapazität gegenüber der Theorie gemessen, was höchstwahrscheinlich

auf die verbesserte elektrische Leitfähigkeit des Materials zurückgeführt werden kann. Auf die Stabilität des Materials scheint die Zugabe von rGO allerdings keinen positiven Effekt zu haben.

3.3 Physikalische & Elektrochemische Untersuchungen an $\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$

3.3.1 XRD-Messungen an $\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$

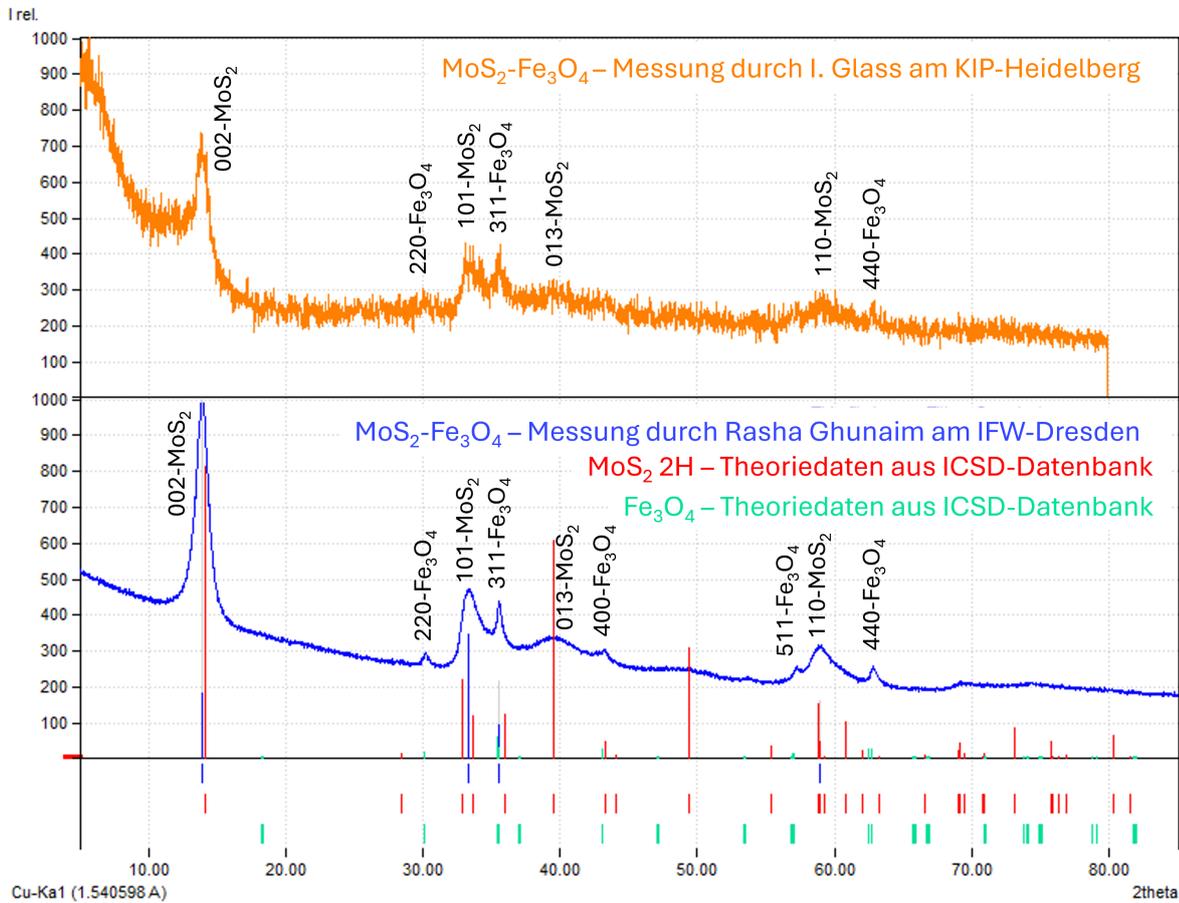


Abbildung 3.15: XRD-Messung an der $\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ -Verbindung. Orangene Kurve: Messungen durch I. Glass am KIP-Heidelberg. Blaue Kurve: Messung durch Rasha Ghunaim am IFW-Dresden. Theoretische Daten aus der ICSD-Datenbank zu MoS_2 und Fe_3O_4 sind in rot bzw. in grün markiert.

Zur Untersuchung der Kristallstruktur von $\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$, wurden auch für dieses Komposit XRD-Daten erhoben und ausgewertet. Die blaue Kurve in 3.15 zeigt die Ergebnisse der XRD-Messung an $\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$, welche am IFW-Dresden durchgeführt wurden. Die theoretischen Peaks aus der ICSD-Datenbank sind für MoS_2 in rot und für Fe_3O_4 in grün gekennzeichnet. Außerdem ist im oberen Teil des Schaubilds in orange die Messung des Komposits durch I. Glass am KIP in Heidelberg zu sehen. In schwarz sind zu den Peaks die jeweiligen Millerschen Indizes eingetragen. Letztere stimmen im Allgemeinen gut mit den erwartbaren Gitterkonstanten überein (vgl. auch [26]). Wir können daher davon ausgehen, dass es sich bei dem Material tatsächlich um ein Komposit aus MoS_2 und Fe_3O_4 -Nanopartikeln handelt.

Um eine Verunreinigung der Probe durch den Transport auszuschließen, wurden vor der Präparation der Elektroden erneut XRD-Messungen an dem $\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ -Komposit durchgeführt (siehe orangene Kurve in Abbildung 3.15). Diese Messung zeigt eine gute Übereinstimmung mit den

zuvor aufgenommenen XRD-Daten. Es sind lediglich etwas weniger Peaks zu erkennen als in der blauen Kurve, was der größeren Messgenauigkeit zugeschrieben werden kann. Nach den XRD-Ergebnissen in Abbildung 3.15 kann auf keine Verunreinigungen des $\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ -Komposits geschlossen werden.

3.3.2 REM- & TEM-Aufnahmen von $\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$

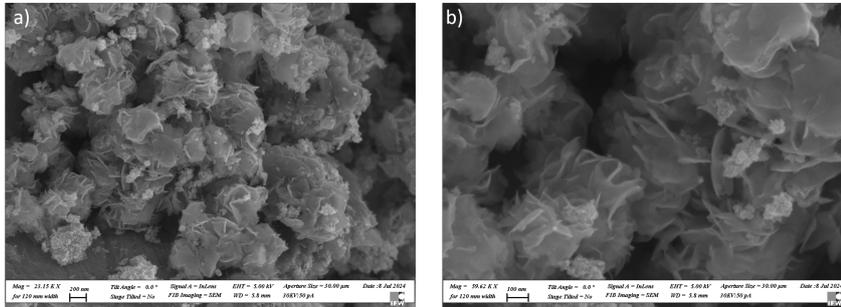


Abbildung 3.16: a) und b): TEM-Aufnahmen, c) und d): REM-Aufnahmen der $\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ -Verbindung. Angefertigt durch Rasha Ghunaim in Zusammenarbeit mit dem IFW-Dresden

Um die Größe und Struktur der Fe_3O_4 -Partikel zumindest qualitativ zu untersuchen, wurden REM-Aufnahmen von dem $\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ -Komposit angefertigt. Abbildung 3.16 b) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt aus 3.16 a). In beiden Abbildungen ist die erwartete Anlagerung von Fe_3O_4 -Partikeln auf dem MoS_2 zu erkennen. Dabei wird der Größenunterschied zwischen den beiden Materialien deutlich. Insbesondere scheint die Bezeichnung der Fe_3O_4 -Partikel als Nanopartikel gerechtfertigt zu sein, da diese nach Abbildung 3.16 zumindest in einem Größenbereich von etwa 50-200 nm zu liegen scheinen. Bei der Interpretation dieser Ergebnisse ist zu beachten, dass auf den REM-Aufnahmen nur die makroskopische Struktur und nicht die einzelnen Atomschichten von MoS_2 beziehungsweise Fe_3O_4 zu sehen sind. Es ist somit wahrscheinlich, dass die tatsächlichen Nanopartikel noch wesentlich kleiner sind. Genaue quantitative Aussagen können allein auf Grundlage von Abbildung 3.16 allerdings nicht getroffen werden. Dennoch dienen die REM-Aufnahmen einer ersten Bestätigung, dass es bei der Synthese zu einer guten Durchmischung der beiden Anodenmaterialien gekommen ist.

3.3.3 Elektrochemische Charakterisierung von $\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$

Zyklische Voltammetrie an $\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$

In Abbildung 3.17 ist das Zyklovoltammogramm für das $\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ -Komposit dargestellt. Auch hier lassen sich die typischen Reduktionspeaks RY, R1, R2, R3 und RC sowie O1 und O2 von MoS_2 erkennen. Außerdem ist der RY-Peak bei ca. 1,5 V sichtbar, welcher ebenfalls von MoS_2 herrührt (vgl. Abschnitt 3.1.3).

Auffällig ist im Vergleich zur MoS_2 -Probe, dass der RX-Peak bei etwa 2,5 V in Abbildung 3.17 nicht erkennbar ist. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der XRD-Messungen in 3.15, in

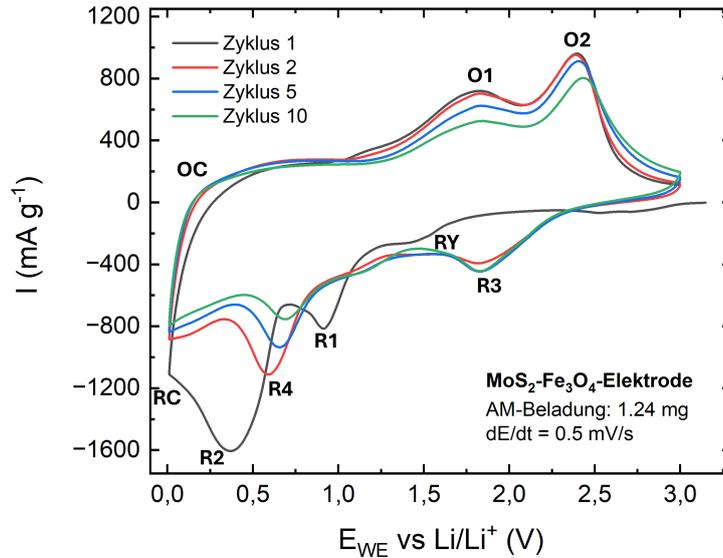


Abbildung 3.17: CV-Messung an $\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$. Dargestellt sind Zyklus 1, 2, 5 und 10.

denen keine Verunreinigung des Materials festgestellt werden konnte. Der breite R2-Peak bei ca. 0,4 V ist in Abbildung 3.17 besonders stark ausgeprägt. Dies liegt wahrscheinlich an einer Überlagerung der Reduktionsprozesse in MoS_2 und Fe_3O_4 . Letztere finden bei ca. 0,6 V statt und tragen damit zum R2-Peak bei. Außerdem kommt es in diesem Spannungsbereich während des ersten Zyklus zur Ausbildung der SEI, welche ebenfalls in dem R2-Peak zum Ausdruck kommt.

Ab dem zweiten Zyklus tritt auch in Abbildung 3.17 der charakteristische R3-Peak auf, welcher mit der Rückwandlung von S_8^{2-} -Molekülen und Li^+ -Ionen zu Li_2S zusammenhängt (Reaktionsgleichung 2.6). Außerdem kommt es nach dem ersten Zyklus zur Ausprägung eines neuen Reduktionspeaks R4 bei etwa 0,6 V. Dieser ist vermutlich mit der Umwandlung von Fe_3O_4 zu metallischem Fe und der Einlagerung von Li^+ -Ionen in MoS_2 verbunden [27, 10].

Galvanostatische Zyklisierung mit Potential-Limitierung an $\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$

Wir betrachten nun die GCPL-Messungen an dem $\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ -Komposit in Abbildung 3.18 a). Die initiale Kapazität des $\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ -Komposits liegt bei 1011 mAh g^{-1} , was einer Steigerung von 51% gegenüber dem MoS_2 -Komposit entspricht. Die theoretische spezifische Kapazität für das $\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ -Komposit liegt bei etwa 632 mAh g^{-1} . Die weitaus höhere gemessene spezifische Kapazität im ersten Zyklus lässt sich vermutlich durch eine Verunreinigung der Probe erklären. Allerdings könnte auch ein Synergieeffekt zwischen MoS_2 und den Fe_3O_4 -Nanopartikeln eine Rolle spielen. Dieser Synergieeffekt zwischen den Aktivmaterialien könnte mutmaßlich die Einlagerung von Li^+ -Ionen in die MoS_2 -Schichtstruktur fördern. Die Kapazität nach 100 Zyklen liegt mit 133 mAh g^{-1} um 600% höher als für MoS_2 . Allerdings kann daraus nicht zweifelsfrei geschlossen werden, dass die Zugabe der Fe_3O_4 -Nanopartikel tatsächlich einen stabilisierenden Effekt auf das Anodenmaterial hat. Vielmehr scheint auch hier nach einigen Zyklen nicht mehr

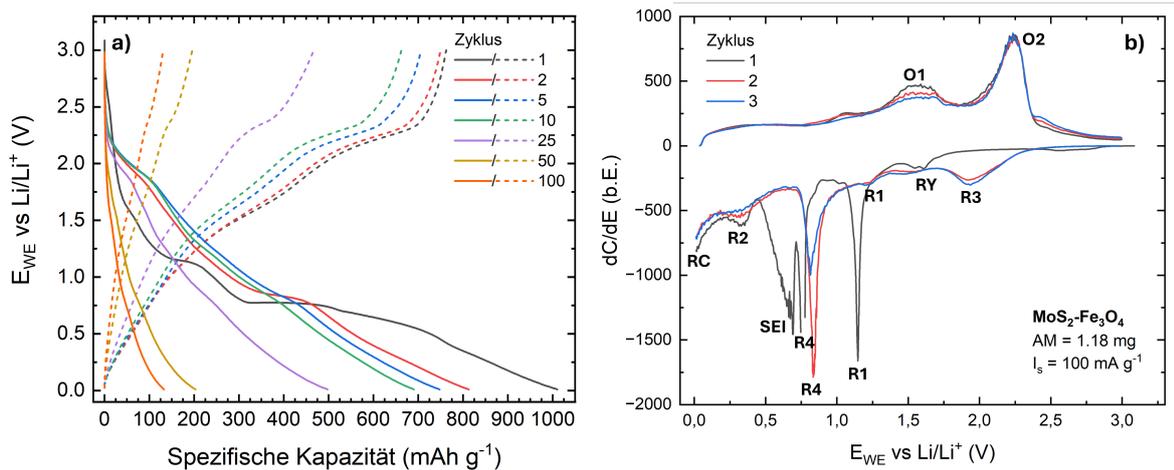


Abbildung 3.18: a) GCPL-Messung an $\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ über 100 Zyklen. b) Ableitung der Kapazität nach der Zellspannung für die ersten 3 Zyklen.

das gesamte Aktivmaterial an den elektrochemischen Prozessen teilzunehmen.

In Abbildung 3.18 b) sind die Ableitungen der Kapazitäten gegenüber der Zellspannung für die ersten drei Zyklen gezeigt. Bei dieser Darstellung werden die Spannungsplateaus der GCPL-Messungen als Peaks sichtbar. Diese stimmen im Allgemeinen gut mit den Ergebnissen der CV-Daten in 3.17 überein. Insbesondere sind in Abbildung 3.18 b) die Reduktionspeaks R1, R2 und R4, sowie der SEI-Peak bei 0,6 V wesentlich besser differenzierbar als im Zyklovoltammogramm des Komposits. Es sei angemerkt, dass einige Messpunkte des R4-Peaks im 1. Zyklus in 3.18 b) für die Auswertung nicht berücksichtigt wurden. Deren Beträge übertreffen die restlichen Messdaten um mehr als ein Zehnfaches. Es liegt daher die Vermutung nahe, dass es sich bei diesen extremen Werten um Messfehler handelt. Der R4-Peak des Fe_3O_4 ist auch in Zyklus 2 und 3 noch deutlich zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass ein Teil der hohen Kapazität in den ersten Zyklen vor allem durch die Redoxreaktionen innerhalb des Fe_3O_4 zustande kommen.

Der Oxidationspeak O1 in Abbildung 3.18 b) ist etwas stärker ausgeprägt als bei MoS_2 . Dieser ist mit der Deinterkalation von Li^+ -Ionen aus den MoS_2 -Schichten assoziiert. Außerdem trägt auch die Oxidation von metallischem Fe zu Fe_3O_4 einen Teil zu dem O1-Peak bei, welche den Reduktionsprozessen des R2-Peaks gegenübersteht.

Um bessere Aussagen über die Zyklenstabilität des $\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ -Komposits treffen zu können, wurde die Entwicklung der spezifischen Kapazität über 100 Zyklen in Abbildung 3.19 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Kapazität ähnlich wie in MoS_2 bis zum 50. Zyklus stark abnimmt. Allerdings fällt die Kapazität wesentlich langsamer ab, als dies bei MoS_2 der Fall ist. Dies stützt die Vermutung, dass die Restacking Prozesse innerhalb des Materials durch die Fe_3O_4 -Nanopartikel zumindest verlangsamt werden können. Auch liegt die Kapazität nach 100 Zyklen mit 133 mAh g^{-1} um 600% höher als bei MoS_2 . Dies kann vermutlich in Teilen der reversiblen spezifischen

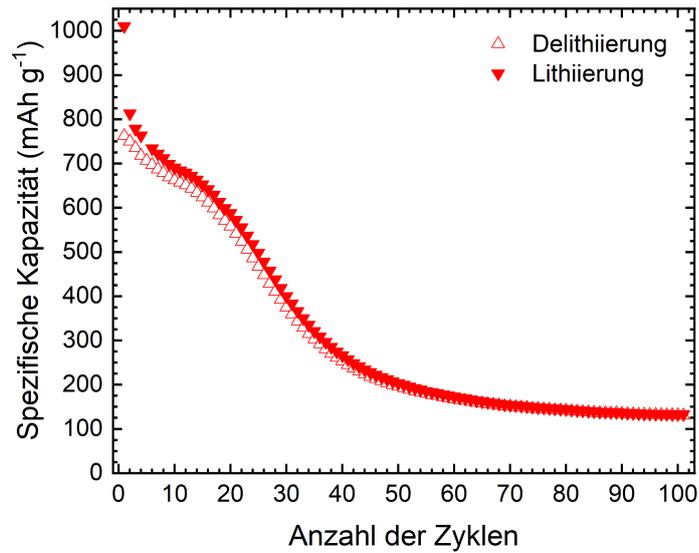


Abbildung 3.19: GCPL-Messung an $\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ über 100 Zyklen. Aufgetragen ist die Spezifische Kapazität gegenüber der Anzahl der Zyklen.

Kapazität des Fe_3O_4 zugeordnet werden. Ob tatsächlich auch ein höherer Anteil des MoS_2 bis zum 100. Zyklus elektrochemisch aktiv bleibt, kann aus diesen Ergebnissen nicht geschlossen werden.

3.4 Physikalische & Elektrochemische Untersuchungen an $\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$

Die Kombination aus MoS_2 zusammen mit Fe_3O_4 und rGO als Anodenmaterial für den Einsatz in LIBs wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmalig untersucht. Es liegen dementsprechend noch keine Vergleichsdaten für dieses neuartige Komposit vor. Dennoch können aufgrund der vorangegangenen Untersuchungen an den einzelnen Bestandteilen Hypothesen für das erwartete Verhalten des Verbundmaterials aufgestellt werden. Aufgrund der zuvor gemessenen Synergieeffekte zwischen MoS_2 und rGO respektive Fe_3O_4 , gehen wir davon aus, dass auch die Kombination aller drei Stoffe zu einer deutlichen Steigerung der elektrochemischen Performance gegenüber MoS_2 führt. Konkret erwarten wir eine verbesserte elektrische Leitfähigkeit durch Zugabe von rGO, welche sich durch eine Steigerung der Kapazität über alle Zyklen hinweg ausdrückt. Außerdem erwarten wir eine weitere Steigerung der initialen Kapazität sowie eine Stabilisierung der reversiblen Kapazität, welche durch die Einlagerung der Fe_3O_4 -Nanopartikel in die MoS_2 -Schichtstruktur hervorgerufen wird. Diese Hypothesen sollen im Folgenden überprüft werden.

3.4.1 XRD-Messungen an $\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$

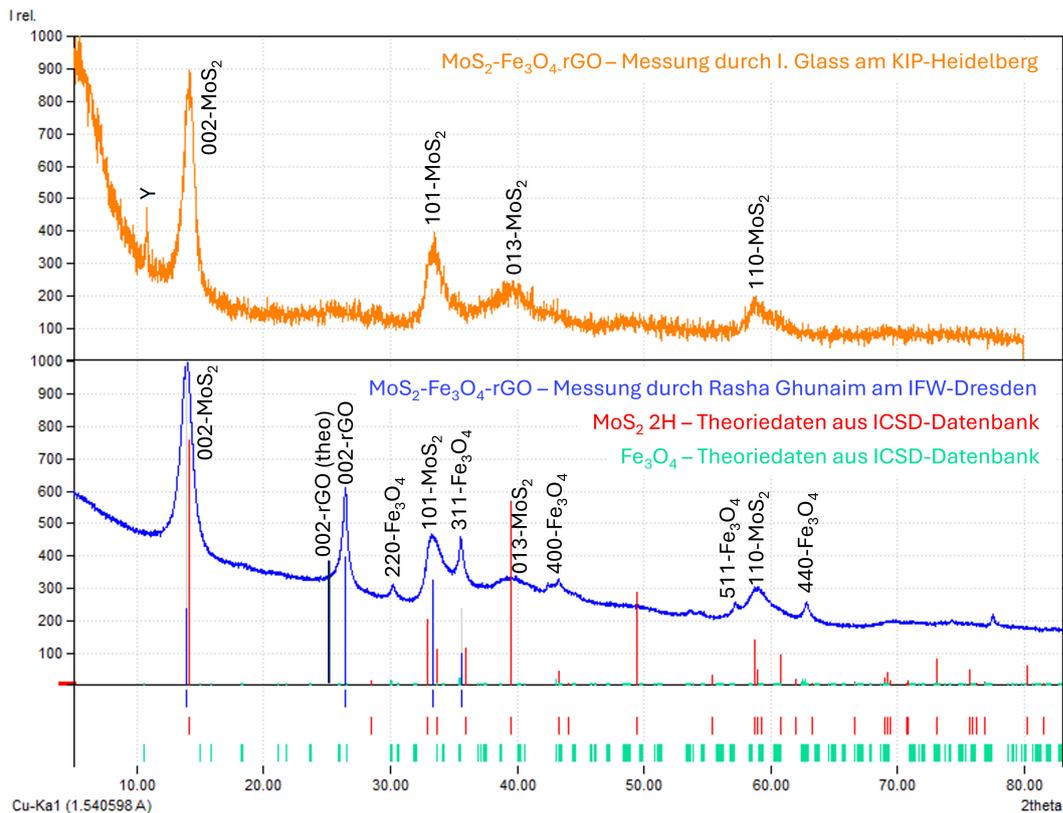


Abbildung 3.20: XRD-Messungen an $\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$. Orangene Kurve: Messungen durch I. Glass am KIP-Heidelberg. Blaue Kurve: Messungen durch Rasha Ghunaim am IFW-Dresden. Theoretische Daten aus der ICSD-Datenbank zu MoS_2 und Fe_3O_4 sind in rot bzw. in grün markiert.

In Abbildung 3.20 (blaue Linie) ist die XRD-Messung durch Rasha Ghunaim an dem $\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$ -Komposit zu sehen. Erneut sind die theoretischen Daten für MoS_2 in rot sowie für Fe_3O_4 in grün eingezeichnet. Die orangene Kurve in Abbildung 3.20 zeigt die Messung des Komposits durch I. Glass am KIP-Heidelberg.

Beide Messungen zeigen eine Überlagerung der charakteristischen Peaks aller drei Ausgangsstoffe, wie sie bereits in den obigen Abschnitten beschrieben wurden. Erneut fällt eine Verschiebung des (002)-Peaks von rGO zu etwas höheren Streuwinkeln gegenüber der Literatur auf, was auf eine kompakte Gitterstruktur des rGO hinweist. In der Messung von I. Glass fällt außerdem ein scharfer Peak in den XRD-Daten bei ca. $2\theta = 11^\circ$ auf. Dieser kann keinem der drei Materialien zugeordnet werden und stellt somit höchstwahrscheinlich eine Verunreinigung des Komposits dar.

3.4.2 REM- & TEM-Aufnahmen von $\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$

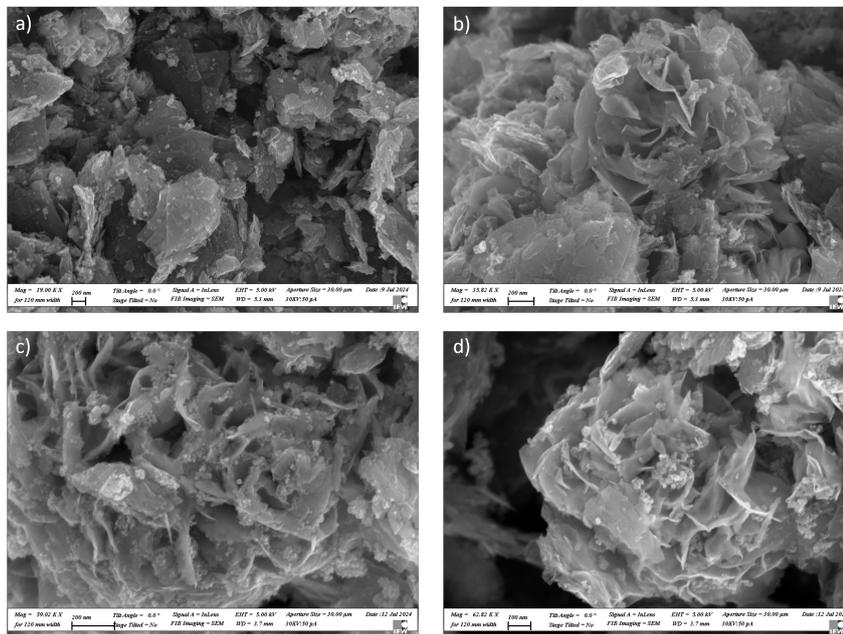


Abbildung 3.21: TEM-Aufnahmen an $\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$

Aufnahmen unter dem Elektronenmikroskop zeigen die Oberflächenstruktur des neuartigen Komposits. Wie in Abbildung 3.21 zu sehen ist, kommt es bei dem Verbundmaterial nur noch teilweise zu einer blumenartigen Anordnung der MoS_2 und rGO Schichtsysteme. An einigen Stellen sind stattdessen flache Schichtstrukturen zu erkennen (siehe Abbildung 3.21 a) und c)). Da diese Beobachtung bereits bei dem $\text{MoS}_2\text{-rGO}$ -Komposit gemacht wurde, spricht dies für einen Einfluss der rGO-Zugabe. Wie bereits in Abschnitt 2.4.1 besprochen liegt die Hypothese nahe, dass die Van der Waals-Bindungen zwischen MoS_2 und rGO die vorhandenen Schichten stabilisieren und somit ein Zusammenkleben zu blumenartigen Strukturen verhindern. Da eine genauere Untersuchung dieser Wechselwirkungsprozesse außerhalb des Fokus dieser Arbeit liegt, wollen wir im Weiteren nicht näher auf die veränderte Struktur des Verbundmaterials eingehen. In Abbildung 3.21 ist außerdem die Einlagerung von Fe_3O_4 -Nanopartikeln innerhalb der Schicht-

strukturen deutlich sichtbar. Insgesamt entsprechen die REM-Aufnahmen den Erwartungen und deuten auf eine gute Durchmischung der Materialien hin.

3.4.3 Elektrochemische Charakterisierung von $\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$

Zyklische Voltammetrie an $\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$

Innerhalb des 1. Zyklus der CV-Messungen in Abbildung 3.22 lassen sich die fünf charakteristischen Reduktionspeaks von MoS_2 , sowie zwei Oxidationspeaks erkennen. Wie schon bei dem $\text{MoS}_2\text{-rGO}$ -Komposit ist der Kohlenstoffanteil in dieser Probe besonders hoch, was vermutlich zu der starken Ausprägung des RC-Peaks beiträgt. Auffällig ist außerdem der RX-Peak, welcher deutlicher ausgeprägt ist, als bei den bisher betrachteten Proben. Dieser liegt in Abbildung 3.22 etwas oberhalb von 2,5 V und hängt höchstwahrscheinlich mit einer Verunreinigung des Probenmaterials zusammen, wie sie bereits bei der Analyse der XRD-Daten in Abbildung 3.20 vermutet wurde. Die gleiche Begründung wird auch für den sehr schwach ausgeprägten RZ-Peak angenommen, welcher nur im ersten Zyklus sichtbar ist. Insgesamt wird bereits durch Betrachtung der CV-Daten ersichtlich, dass ein Großteil der initialen Kapazität nach dem ersten Zyklus verloren geht. Im Gegenzug scheinen die Redoxreaktionen nach ab dem zweiten Zyklus wesentlich stabiler abzulaufen, als dies bei den bisher betrachteten Proben der Fall war. Dies wird vor allem an den Oxidationspeaks O1 und O2 deutlich, welche für alle abgebildeten Zyklen nahezu kongruent sind. Außerdem spiegelt sich diese Vermutung in der Entwicklung des R1-Peaks wider, der zwar nach dem ersten Zyklus stark abnimmt, in den darauffolgenden Zyklen aber recht stabil bleibt. Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, dass die Restacking-Prozesse in $\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ nach dem ersten Zyklus stark unterdrückt sind.

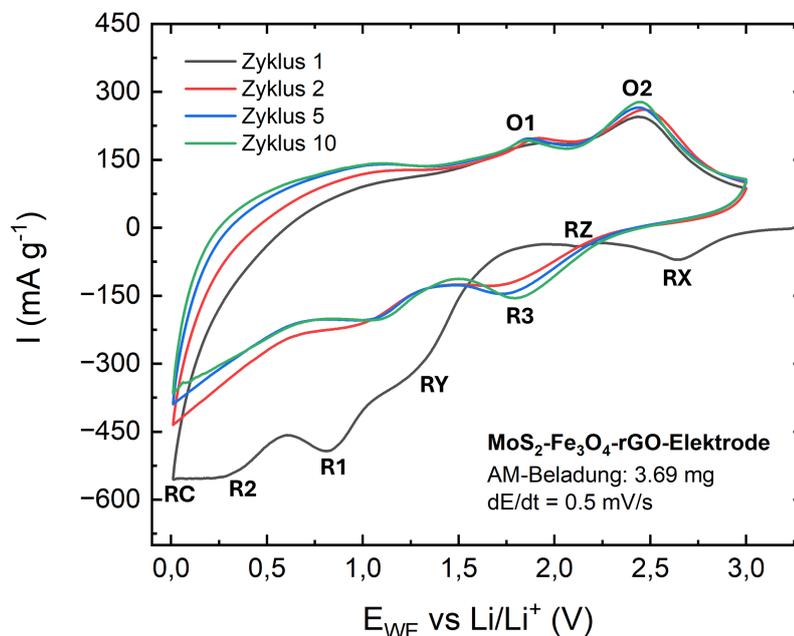


Abbildung 3.22: CV-Messungen an $\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$. Dargestellt sind Zyklus 1, 2, 5 und 10.

Galvanostatische Zyklisierung mit Potential-Limitierung an MoS₂-Fe₃O₄-rGO

Die theoretische spezifische Kapazität des MoS₂-Fe₃O₄-rGO-Komposits beträgt etwa 664 mAh g⁻¹. Die Auswertung der GCPL-Daten an MoS₂-Fe₃O₄-rGO zeigt, dass eine sehr hohe initiale Kapazität von ca. 1027 mAh g⁻¹ im ersten Zyklus erreicht wird (siehe Abbildung 3.23 a)). Diese liegt damit deutlich höher als die theoretische spezifische Kapazität, was höchstwahrscheinlich mit Verunreinigungen in der Probe erklärt werden kann.

Weiterhin kann eine Stabilisierung der reversiblen Kapazität bereits ab dem 5. Zyklus festgestellt werden. Der Kapazitätsabfall nach zwischen dem 1. und dem 2. Zyklus ist dabei wesentlich stärker ausgeprägt als für das MoS₂-Fe₃O₄-Komposit. Wir stellen die Hypothese auf, dass dies an der erhöhten elektrischen Leitfähigkeit liegt. Denn eine höhere elektrische Leitfähigkeit sorgt mutmaßlich dafür, dass ein größerer Teil des Anodenmaterials für die De-/Interkalation von Li⁺-Ionen erreichbar wird und es folglich zu stärkeren Verformungen der MoS₂-Schichtstruktur kommt. Nach diesen initialen Verformungen im ersten Zyklus sorgt die Zugabe von Fe₃O₄-Nanopartikeln dann mutmaßlich für eine Stabilisierung der Schichtstruktur, was sich auch in den gemessenen GCPL-Daten in Abbildung 3.24 widerspiegelt.

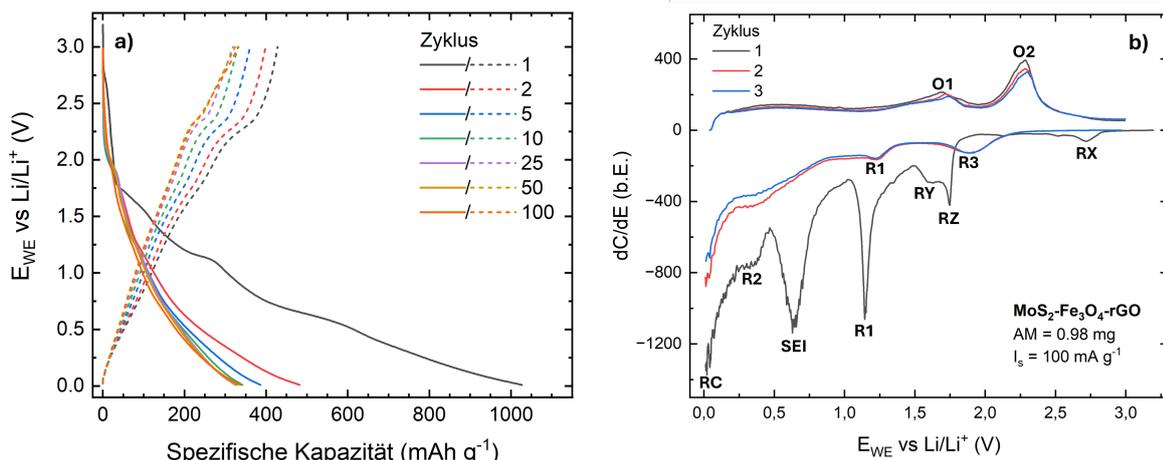


Abbildung 3.23: a) GCPL-Messungen an MoS₂-Fe₃O₄-rGO über 100 Zyklen. b) Ableitung der Kapazität gegenüber der Zellspannung für die ersten drei Zyklen.

Die Auswertung der Spannungsplateaus innerhalb der GCPL-Messungen in Abbildung 3.23 b) zeigt eine gute Vergleichbarkeit mit dem Zyklovoltammogramm in 3.22. Auch hier ist der RX-Peak bei ca. 2,8 V zu sehen. Außerdem tritt im 1. Zyklus ein breiter Doppelpack bei ca. 1,6 V bzw. 1,75 V auf. Der RY-Peak war bislang in allen gemessenen Proben zu sehen und hängt daher wahrscheinlich mit Reduktionsprozessen in MoS₂ zusammen. Allerdings gibt es für die genauen Prozesse, die damit verknüpft sind noch keine entsprechende Erwähnung in der Literatur. Der RZ-Peak bei 1,75 V wurde hingegen bisher in keiner anderen Probe beobachtet. Aufgrund der XRD-Daten in Abbildung 3.20 b), welche eine klare Verunreinigung durch einen unbekanntem Stoff Y zeigen, gehen wir davon aus, dass der RZ-Peak mit dieser Verunreinigung zusammenhängt. Da dieser, genau wie der RX- und der RY-Peak nur im ersten Zyklus auftritt,

ist er für die langfristige Kapazität des Materials irrelevant. Weiterhin wird in 3.23 b) deutlich, dass die Reduktionspeaks im 2. und 3. Zyklus nahezu übereinander liegen. Dies deckt sich mit der vorherigen Beobachtung, dass die Kapazität bereits ab dem 5. Zyklus mehr oder weniger stabil bleibt.

Um die Zyklenstabilität des $\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$ -Komposits abschließend zu betrachten, tragen wir die Kapazität gegenüber der Anzahl der Zyklen auf (Abbildung 3.24). Hier wird der starke Abfall nach dem ersten Zyklus besonders gut sichtbar. Allerdings zeigt sich auch, dass die Kapazität bereits nach dem 10. Zyklus sehr stabil bleibt und teilweise sogar etwas ansteigt. Nach 100 Zyklen beträgt die reversible Kapazität des neuartigen Verbundmaterials immer noch 325 mAh g^{-1} . Dies entspricht einer Steigerung der Zyklenstabilität gegenüber dem MoS_2 -Komposit von über 1.600%. Dieses Ergebnis unterstützt die These, dass eine Kombination von MoS_2 , rGO und Fe_3O_4 -Nanopartikeln zu einer deutlich gesteigerten elektrochemischen Performance in LIBs führt.

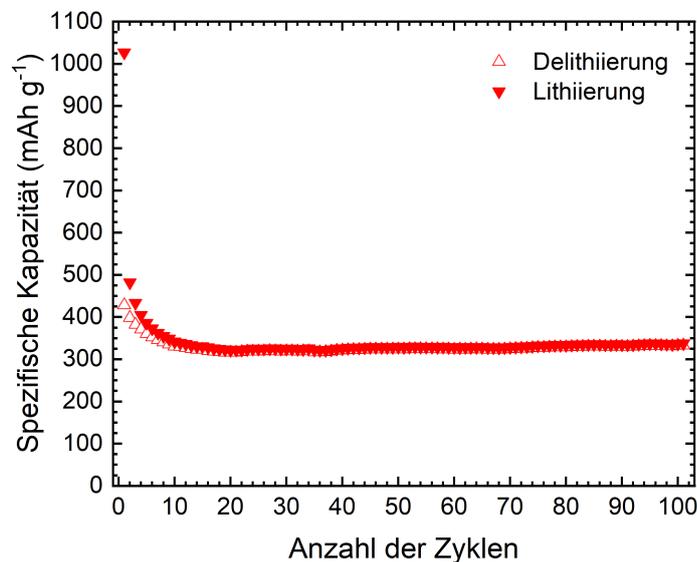


Abbildung 3.24: GCPL-Messung an $\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$ über 100 Zyklen. Aufgetragen ist die Spezifische Kapazität gegenüber der Anzahl der Zyklen.

3.5 Vergleichende Diskussion der Ergebnisse

In diesem Kapitel wurden fünf verschiedene MoS₂-Komposite physikalisch charakterisiert sowie hinsichtlich ihrer elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Dabei wurden CV- und GCPL-Messungen durchgeführt, um die spezifische Kapazität, sowie die Zyklenstabilität der Proben zu messen. Außerdem konnte über diese Messmethoden Aufschluss über die in den Proben stattfindenden Redox-Prozesse gefunden werden. Um eine gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurden dabei die Messparameter Scan-Rate und Stromdichte für alle Messungen konstant gehalten. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Messungen der spezifischen Kapazitäten aller in dieser Arbeit aufgeführten Proben in Tabelle 3.1 zusammengefasst. In Abbildung 3.25 ist außerdem die Zyklenstabilität über 100 Zyklen für alle Proben vergleichend abgebildet.

Probe	MoS ₂	MoS ₂ -rGO-51	MoS ₂ -rGO-11	MoS ₂ -Fe ₃ O ₄	MoS ₂ -Fe ₃ O ₄ -rGO
C _{1st}	662	422	793	1011	1027
C _{25th}	146	53	101	497	325
C _{50th}	25	26	71	203	329
C _{100th}	19	20	59	133	336

Tabelle 3.1: Zusammenfassung der gemessenen Spezifische Kapazitäten für die einzelnen Komposite jeweils für den 1., den 25., den 50. und den 100. Zyklus (alle Angaben in mAh g⁻¹).

Für die physikalische Charakterisierung der Proben wurden XRD- sowie REM-Daten analysiert. Diese dienten vor allem dazu sicherzustellen, dass alle Komposite die erwartete Struktur und Zusammensetzung aufweisen. Bei den XRD-Daten stimmen im Allgemeinen alle gefundenen Peaks gut mit der Literatur überein. Bei den rGO-haltigen Proben konnte eine Verschiebung des (002)-Peaks von rGO zu höheren Streuwinkeln festgestellt werden. Dies deutet auf eine kompaktere Kristallstruktur hin, was eine mangelnde Komposit-Bildung des rGO mit den MoS₂-Schichten vermuten lässt. Zusätzlich kam es bei der MoS₂-rGO-11-Probe im Vergleich zum MoS₂-rGO-51-Komposit zu einer Verschiebung des (101)- sowie des (013)-Peaks von MoS₂ zu niedrigeren Streuwinkeln. Das zeigt eine Aufweitung der Schichtabstände von MoS₂. Es liegt daher die Vermutung nahe, dass es durch den größeren rGO Anteil in der MoS₂-rGO-11-Probe zu einer verbesserten Interaktion der rGO- und er MoS₂-Schichten kommt, was sich in einer Ausdehnung der (101)- und (013)-Gitterabstände von MoS₂ ausdrückt. Weiter konnten sowohl bei MoS₂, als auch bei dem MoS₂-Fe₃O₄-rGO-Komposit in den XRD-Messungen eindeutige Verunreinigungen des Materials festgestellt werden. Auch bei der Auswertung der initialen spezifischen Kapazitäten wurden bei mehreren Kompositen Verunreinigungen vermutet. Da diese erst nach dem Transport auftraten, liegt die Vermutung nahe, dass es beim Umfüllen oder beim Transport selbst zu diesen Verunreinigungen gekommen sein muss. Diese Erklärung erscheint auch dadurch plausibel, dass die Proben teilweise undicht verpackt waren, was bei der ersten Betrachtung der Proben im Labor auffiel. Da diese Verunreinigungen allgemein nur Auswirkung auf die initiale spezifische Kapazität, nicht aber auf die reversible Kapazität haben, dürften die gefundenen reversiblen Kapazitäten dennoch für alle Proben aussagekräftig sein.

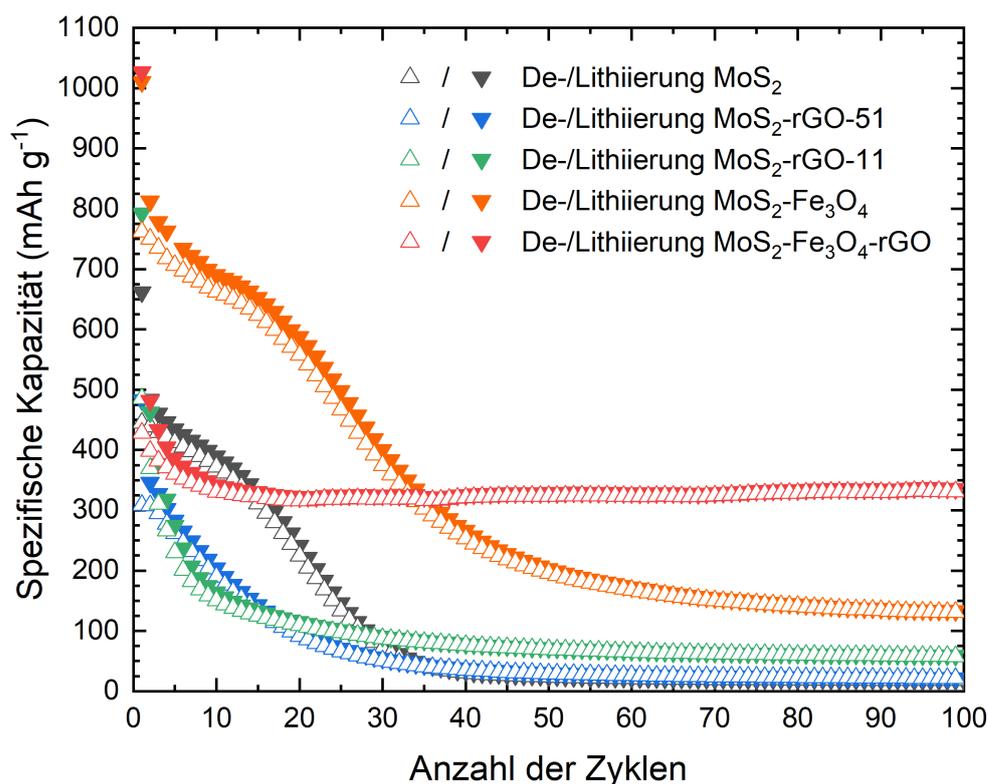


Abbildung 3.25: Spezifische Kapazität gegenüber der Zyklenzahl für alle in dieser Arbeit gemessenen Proben.

Hinsichtlich der elektrochemischen Eigenschaften konnten für die ersten vier Komposite die Ergebnisse aus der Literatur qualitativ nachgemessen werden. Für das MoS₂-rGO-51-Komposit wurde aufgrund des geringen rGO Anteils sowie der mutmaßlich schlechten Durchmischung des Materials ein vernachlässigbarer Effekt auf die elektrochemische Performance von MoS₂ gefunden. Hierbei muss kritisch angemerkt werden, dass die Massenbeladung bei dieser Messung mit 3,44 mg ungleich höher ausfiel als bei allen anderen Messungen. Eine höhere Massenbeladung könnte mutmaßlich dazu führen, dass ein geringerer Teil des Aktivmaterials tatsächlich für De-/Interkalationsprozesse zugänglich wird. Es kann somit nicht ausgeschlossen werden, dass die geringere initiale Kapazität in dem MoS₂-rGO-51-Komposit auch mit der höheren Massenbeladung zusammenhängt. Zur genaueren Untersuchung dieses Zusammenhangs sind weitere Messungen beider Komposite und deren Vergleich erforderlich.

Bei dem MoS₂-rGO-11-Komposit mit einem Massenverhältnis von 1:1 konnte eine Steigerung der spezifischen Kapazität von etwa 20% im ersten Zyklus sowie eine Steigerung von über 210% nach 100 Zyklen gemessen werden. Dies spricht für eine starke Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften dieses Komposits im Vergleich zu MoS₂, wie sie qualitativ auch in der Literatur gefunden wird (siehe [18]). Es liegt daher die Vermutung nahe, dass bei einem höheren Anteil an rGO von 50 wt% trotz der kompakteren Kristallstruktur eine ausreichende Durchmischung mit

der MoS₂-Schichtstruktur stattfinden kann, um eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit zu erzielen. Weiter ist die spezifische Kapazität von MoS₂-rGO bei einem Verhältnis von 1:1 zwar langfristig höher, im Bereich der ersten 25 Zyklen liegt sie aber unterhalb der von MoS₂. Dies lässt sich vermutlich auf die höhere elektrische Leitfähigkeit des Verbundmaterials zurückführen. Diese sorgt mutmaßlich dafür, dass mehr Li⁺-Ionen in das Material interkalieren können, was wiederum zu einer stärkeren Verformung des Materials beiträgt. So könnte es vor allem in den ersten Zyklen zu verstärkten Restacking-Prozessen kommen, was den starken Abfall der spezifischen Kapazität zu Beginn im Vergleich zu MoS₂ erklären könnte.

Für das MoS₂-Fe₃O₄-Komposit wurde eine initiale spezifische Kapazität von 1011 mAh g⁻¹ gemessen, was einer Steigerung gegenüber MoS₂ von 51% entspricht. Diese spezifische Kapazität fällt bis zum 100. Zyklus auf 133 mAh g⁻¹. Das entspricht einer Steigerung der spezifischen Kapazität um 600% im Vergleich zu MoS₂. Insgesamt scheint demnach die Kapazität bei dem MoS₂-Fe₃O₄-Komposit etwas langsamer abzufallen als bei MoS₂. Dennoch braucht auch dieses Komposit über 90 Zyklen, um sich einer stabilen spezifischen Kapazität anzunähern.

Zuletzt wurde das MoS₂-Fe₃O₄-rGO-Komposit untersucht, welches eine initiale spezifische Kapazität von 1027 mAh g⁻¹ besitzt. Dies entspricht einer Steigerung gegenüber MoS₂ von knapp 54%. Damit konnte hier die höchste spezifische Kapazität im ersten Zyklus von allen gemessenen Proben nachgewiesen werden. Auch nach 100 Zyklen beträgt die spezifische Kapazität noch 336 mAh g⁻¹, was einer Verbesserung von über 1600% verglichen mit MoS₂ entspricht. In Abbildung 3.25 (rote Messpunkte) wird außerdem ersichtlich, dass die Zyklenstabilität des neuartigen Komposits die aller anderen gemessenen Proben bei weitem übertrifft. Bereits nach etwa 20 Zyklen stellt sich eine reversible spezifische Kapazität von ca. 330 mAh g⁻¹ ein, was für eine herausragende Stabilität des Anodenmaterials spricht.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden fünf verschiedene MoS₂-basierte Anodenmaterialien für die Anwendung in LIBs untersucht. Für die physikalische Charakterisierung der Proben wurden XRD-Messungen sowie REM- und TEM-Aufnahmen analysiert. Anschließend wurden alle Komposite einer elektrochemischen Untersuchung durch zyklische Voltammetrie und galvanostatische Zyklisierung mit Potential-Limitierung unterzogen. Ziel war dabei, die entsprechenden Werte aus der Literatur für MoS₂, die beiden MoS₂-rGO-Komposite und das MoS₂-Fe₃O₄-Komposit nachzuvollziehen. Dabei konnte zunächst die theoretische Kapazität von MoS₂ von 669 mAh g⁻¹ in guter Übereinstimmung reproduziert werden. Außerdem konnte qualitativ nachgewiesen werden, dass MoS₂ mit 20 mAh g⁻¹ nach dem 100. Zyklus eine geringe Zyklenstabilität besitzt. Dies kann vermutlich durch Restacking-Prozesse während der Zyklisierung erklärt werden.

Für die MoS₂-rGO-Verbindung wurden zwei unterschiedliche Zusammensetzungen gemessen. Dabei zeigte sich bei einem Massenverhältnis von 5:1 (MoS₂:rGO) kein positiver Effekt der rGO-Zugabe auf die spezifische Kapazität sowie die Zyklenstabilität der Halbzelle. Dies lag vermutlich an einer mangelnden Komposit-Bildung des rGO mit den MoS₂-Schichten. Diese Hypothese wird auch durch die Analyse der XRD-Daten gestützt, welche auf eine kompaktere Kristallstruktur des rGO im Vergleich zur Literatur hinweisen. Das zweite MoS₂-rGO-Komposit mit einem Massenverhältnis von 1:1 zeigte hingegen eine deutlich gesteigerte spezifische Kapazität im ersten Zyklus sowie nach 100 Zyklen im Vergleich zu MoS₂. Einzig nach 25 Zyklen war die spezifische Kapazität des MoS₂-Komposits höher als die von MoS₂-rGO-11 (vgl. Abbildung 3.25). Dies könnte damit begründet werden, dass durch die mutmaßlich erhöhte elektrische Leitfähigkeit in dem MoS₂-rGO-Komposit ein größerer Anteil des Anodenmaterials aktiv an der De-/Lithiierung von Lithium-Ionen teilnehmen kann. Dadurch kommt es vermutlich insbesondere während der ersten Zyklen zu einer stärkeren Verformung des Materials sowie zu vermehrtem Restacking, was einen starken Abfall der spezifischen Kapazität innerhalb der ersten 25 Zyklen zur Folge hätte.

In qualitativer Übereinstimmung mit der Literatur wies das MoS₂-Fe₃O₄-Komposit eine um 51% höhere initiale Kapazität sowie eine deutlich gesteigerte Zyklenstabilität nach 100 Zyklen im Vergleich zu MoS₂ auf. Dies stützt die Annahme, dass durch die Einlagerung von Fe₃O₄-Nanopartikeln zwischen die MoS₂-Schichten diese stabilisiert und das Restacking durch Van-der-Waals-Kräfte während der De-/Interkalationsprozesse verringert wird.

Zuletzt wurde das neuartige Komposit, bestehend aus allen drei Materialien, erstmals elektrochemisch charakterisiert. Hierbei zeigte sich eine höhere initiale Kapazität (1027 mAh g⁻¹) als in

allen anderen gemessenen Kompositen. Auch die Zyklenstabilität zeigt mit über 1600% nach 100 Zyklen eine deutliche Verbesserung im Vergleich zu MoS₂. Die hohen spezifischen Kapazitäten bei diesem Komposit können vermutlich sowohl der Zugabe von rGO wie auch dem Fe₃O₄-Anteil in der Probe zugeordnet werden. Während das rGO mutmaßlich die elektrische Leitfähigkeit des Materials steigert, tragen die Fe₃O₄-Nanopartikel vor allem durch ihre inhärenten elektrochemischen Prozesse einen Teil zur gesamten spezifischen Kapazität des Komposits bei. Hinsichtlich der Zyklenstabilität scheint besonders die Zugabe der Fe₃O₄-Nanopartikel relevant zu sein. Allerdings sind hier die Hinweise aus den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen nicht eindeutig. Es müssten also weitere Messungen an MoS₂-Fe₃O₄-basierten Proben und insbesondere tiefer gehende Materialanalysen durchgeführt werden, um die Restacking-Prozesse während der Zyklierung besser zu verstehen.

Insgesamt zeichnet sich das neuartige Komposit, verglichen mit den anderen in dieser Arbeit behandelten Anodenmaterialien, durch eine herausragende Stabilität der spezifischen Kapazität aus. Dies ermutigt weitere Forschung an der MoS₂-Fe₃O₄-rGO-Verbindung zur Anwendung als Anodenmaterial in LIBs. Insbesondere könnte eine Variation der Massenverhältnisse der einzelnen Materialien betrachtet werden. Durch eine Veränderung der Zusammensetzung des Materials könnten noch höhere reversible Kapazitäten für das MoS₂-Fe₃O₄-rGO-Komposit erzielt werden. Zusätzliche Faktoren, wie beispielsweise die Massenbeladung der Elektrode sowie der verwendete Elektrolyt könnten ebenfalls näher untersucht werden, um die elektrochemische Performance des Komposits weiter zu verbessern.

5 Literaturverzeichnis

- [1] Christian Julien, Alain Mauger, Ashok Vijh, Karim Zaghib, Christian Julien, Alain Mauger, Ashok Vijh, and Karim Zaghib. *Lithium batteries*. Springer, 2016.
- [2] Da Deng. Li-ion batteries: basics, progress, and challenges. *Energy Science & Engineering*, 3(5):385–418, 2015.
- [3] Claire Curry. Lithium-ion battery costs and market. *Bloomberg New Energy Finance*, 5(4-6):43, 2017.
- [4] Matthew Li, Jun Lu, Zhongwei Chen, and Khalil Amine. 30 years of lithium-ion batteries. *Advanced Materials*, 30(33):1800561, 2018.
- [5] Lianyu Zhao, Yishan Wang, Chuncheng Wei, Xiaoxiao Huang, Xueqian Zhang, and Guangwu Wen. Mos₂-based anode materials for lithium-ion batteries: Developments and perspectives. *Particuology*, 87:240–270, 2024.
- [6] KM Garadkar, AA Patil, PP Hankare, PA Chate, DJ Sathe, and SD Delekar. Mos₂: Preparation and their characterization. *Journal of Alloys and Compounds*, 487(1-2):786–789, 2009.
- [7] Noémie Elgrishi, Kelley J Rountree, Brian D McCarthy, Eric S Rountree, Thomas T Eisenhart, and Jillian L Dempsey. A practical beginner’s guide to cyclic voltammetry. *Journal of chemical education*, 95(2):197–206, 2018.
- [8] Verband der Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik. Kompendium: Li-ionen-batterien: im bmwi förderprogramm ikt für elektromobilität ii: Smart car–smart grid–smart traffic: Grundlagen, bewertungskriterien, gesetze und normen.
- [9] B Schönfeld, JJ Huang, and SC Moss. Anisotropic mean-square displacements (msd) in single-crystals of 2h-and 3r-mos₂. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 39(4):404–407, 1983.
- [10] Tyler Stephenson, Zhi Li, Brian Olsen, and David Mitlin. Lithium ion battery applications of molybdenum disulfide (mos₂) nanocomposites. *Energy & Environmental Science*, 7(1):209–231, 2014.
- [11] Goki Eda, Hisato Yamaguchi, Damien Voiry, Takeshi Fujita, Mingwei Chen, and Manish Chhowalla. Photoluminescence from chemically exfoliated mos₂. *Nano letters*, 11(12):5111–5116, 2011.
- [12] Hualing Zeng, Junfeng Dai, Wang Yao, Di Xiao, and Xiaodong Cui. Valley polarization in mos₂ monolayers by optical pumping. *Nature nanotechnology*, 7(8):490–493, 2012.
- [13] Hui Li, Weijun Li, Lin Ma, Weixiang Chen, and Jianming Wang. Electrochemical lithiation/delithiation performances of 3d flowerlike mos₂ powders prepared by ionic liquid assisted hydrothermal route. *Journal of alloys and compounds*, 471(1-2):442–447, 2009.
- [14] Yu Chen, Bohang Song, Xiaosheng Tang, Li Lu, and Junmin Xue. Ultrasmall fe₃o₄ nanoparticle/mos₂ nanosheet composites with superior performances for lithium ion batteries. *small*, 10(8):1536–1543, 2014.

- [15] Andrew TS Wee. Graphene: the game changer?, 2012.
- [16] Gints Kucinskis, Gunars Bajars, and Janis Kleperis. Graphene in lithium ion battery cathode materials: A review. *Journal of Power Sources*, 240:66–79, 2013.
- [17] E Jaafar, Muhammad Kashif, Siti Kudnie Sahari, and Zainab Ngaini. Study on morphological, optical and electrical properties of graphene oxide (go) and reduced graphene oxide (rgo). In *Materials Science Forum*, volume 917, pages 112–116. Trans Tech Publ, 2018.
- [18] Kun Chang and Weixiang Chen. In situ synthesis of mos 2/graphene nanosheet composites with extraordinarily high electrochemical performance for lithium ion batteries. *Chemical Communications*, 47(14):4252–4254, 2011.
- [19] Fei Wang, Xinyue Wen, Uttam Mittal, Rasoul Khayyam Nekouei, Tobias Foller, Yuan Shang, Abhirup Bhadra, Dewei Chu, Neeraj Sharma, Dipan Kundu, et al. Structure-dependent lithium storage characteristics of fe3o4/rgo aerogels. *Carbon*, 222:119003, 2024.
- [20] Mugyeom Choi, Jieun Hwang, Handi Setiadi, Wonyoung Chang, and Jaehoon Kim. One-pot synthesis of molybdenum disulfide–reduced graphene oxide (mos2-rgo) composites and their high electrochemical performance as an anode in lithium ion batteries. *The Journal of Supercritical Fluids*, 127:81–89, 2017.
- [21] Aiping Wang, Sanket Kadam, Hong Li, Siqi Shi, and Yue Qi. Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (sei) for lithium-ion batteries. *NPJ Computational materials*, 4(1):15, 2018.
- [22] L Fransson, Tom Eriksson, Kristina Edström, Torbjörn Gustafsson, and John Oswald Thomas. Influence of carbon black and binder on li-ion batteries. *Journal of power sources*, 101(1):1–9, 2001.
- [23] RM Gnanamuthu and Chang Woo Lee. Electrochemical properties of super p carbon black as an anode active material for lithium-ion batteries. *Materials Chemistry and Physics*, 130(3):831–834, 2011.
- [24] Leszek Stobinski, Beata Lesiak, A Malolepszy, Marta Mazurkiewicz, Bogusław Mierzwa, Joseph Zemek, P Jiricek, and Igor Bieloshapka. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the xrd, tem and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 195:145–154, 2014.
- [25] Zhikun Ma. Preparation of graphene and its application in lithium batteries. In *Journal of Physics: Conference Series*, volume 2009, page 012065. IOP Publishing, 2021.
- [26] Yan Wei, Bing Han, Xiaoyang Hu, Yuanhua Lin, Xinzhi Wang, and Xuliang Deng. Synthesis of fe3o4 nanoparticles and their magnetic properties. *Procedia Engineering*, 27:632–637, 2012.
- [27] Kai Zhu, Yu Zhang, Hailong Qiu, Yuan Meng, Yu Gao, Xing Meng, Zhongmin Gao, Gang Chen, and Yingjin Wei. Hierarchical fe3o4 microsphere/reduced graphene oxide composites as a capable anode for lithium-ion batteries with remarkable cycling performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 675:399–406, 2016.

Erklärung

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

Heidelberg, den 07.01.2025

A handwritten signature in black ink, reading "Tim Ufer". The signature is written in a cursive style with a large, stylized 'T' and 'U'.

Tim Johannes Ufer

Danksagung

Zum Abschluss möchte ich mich noch herzlich bei all jenen bedanken, die mich tagtäglich im Labor sowie beim Schreiben dieser Arbeit unterstützt haben.

Vielen Dank an Professor Rüdiger Klingeler, der mir die Arbeit auf diesem unglaublich spannenden Gebiet überhaupt erst ermöglicht hat!

Weiter gilt mein Dank natürlich meinem Betreuer Jieyuan, der sich stets für meine Fragen Zeit genommen hat. Außerdem möchte ich mich bei meinem inoffiziellen Betreuer Tom Wickenhäuser bedanken, der diese Arbeit Korrektur gelesen hat und mir auch sonst jederzeit mit Rat und Tat beiseite stand. Ich habe unsere fachlichen und auch privaten Unterhaltungen sehr genossen.

Zu guter Letzt einen großen Dank an das gesamte F25-Team. Ich habe mich bei euch unglaublich wohl gefühlt und konnte in den letzten Monaten bei euch unfassbar viel dazulernen!