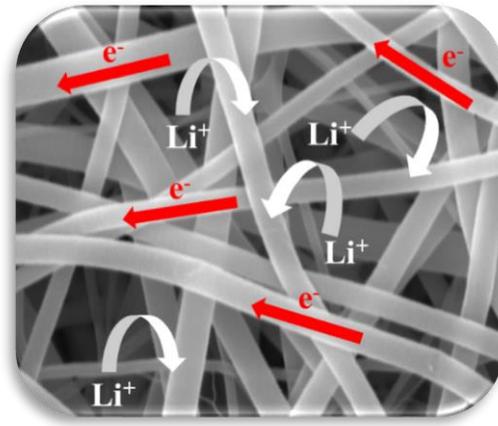


# Chemische Synthese von Keramik- und Kompositfasern mittels Elektrosplennen und CVD zur Anwendung als Anodenmaterialien in Lithium-Ionen-Batterien



## Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

**Mehtap Büyükyazi**

aus Köln



Köln, 2016

Berichtersteller:

Prof. Dr. Sanjay Mathur

Prof. Dr. Axel Klein

Tag der mündlichen Prüfung: 30.10.2015

- *Meiner Familie* -

- *Ailem için* -

## Kurzzusammenfassung

Die spektakulären Fortschritte auf dem Gebiet der chemischen Materialsynthese in den vergangenen Jahren haben die Erforschung neuer Funktionsmoleküle (sog. Präkursoren) zu einer wichtigen Fragestellung der metallorganischen Chemie etabliert. In dieser Dissertation wurden  $\beta$ -heteroarylsubstituierte Alkenole als Liganden verwendet um neuartige sowie stabile und flüchtige  $\text{Co}^{\text{II}}$ - und  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexe herzustellen. Der Fokus lag in der Synthese dieser Verbindungen und in der vollständigen Charakterisierung mit Hilfe verschiedener analytischer Methoden (XRD, NMR, EI-MS, IR, UV-Vis und TGA/DSC). Der Einsatz von synthetisierten Metall- $\beta$ -heteroarylalkenolaten und Metallalkoxiden in der Materialsynthese führte zur gezielten Erzeugung von festen Phasen. Durch die Verwendung geeigneter molekularer Vorstufen sowie durch gezielte Variation der Synthesebedingungen konnten mono- ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) und bimetallische ( $\alpha$ - $\text{LiFeO}_2$ ) Oxide mittels unterschiedlicher Methoden wie Elektrosponnen und chemische Gasphasenabscheidung (thermisch und plasma-gestützt) in nanoskaliger Dimension hergestellt werden. Aufgrund der guten elektrochemischen Eigenschaften der Metalloxide in Lithium-Ionen-Batterien stehen diese als Anodenmaterialien im Fokus der aktuellen Forschung, wobei das Hauptaugenmerk in der Darstellung von 3D Nanofasernetzwerken lag. Ein besonderes Interesse bestand in der Optimierung der Morphologie und Phasenzusammensetzung von Elektrodenmaterialien sowie der Elektrodenarchitektur um die Leistungsfähigkeit der Lithium-Ionen-Batterien durch verbesserten Fluss der  $\text{Li}^+$ -Ionen zu steigern. Da die praktische Anwendung von Keramiken jedoch durch die strukturelle Instabilität und langsame Kinetik von  $\text{Li}^+$ -Ionen- und Elektronentransport in Elektroden eingeschränkt ist, wurden zur Verbesserung dieser Eigenschaften die Metalloxid-basierte Kohlenstofffasern hergestellt und die elektrochemischen Resultate dieser Komposit- mit Keramikfasern vergleichend analysiert. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass mit amorphem Kohlenstoff funktionalisierte Metalloxide ( $\text{CoO}/\text{C}$ ,  $\alpha$ - $\text{LiFeO}_2/\text{C}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{C}$ ,  $\text{C}/\text{TiO}_2$ ) und Heterostrukturen ( $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{C}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) verbesserte Batterieeigenschaften aufwiesen. Insbesondere die 3D Kompositnanofasernetzwerke könnten zukünftig aufgrund der vorteilhaften Eigenschaften dieser Strukturen, wie z.B. guter Ladungsträgertransport durch eine vernetzte Struktur, guter Kontakt zum Elektrolyten, hohe Porosität und gute Spannungsrelaxation, als potentielle selbsttragende Elektrodenmaterialien eingesetzt werden.

## Abstract

The spectacular progress in the domain of materials science in the last two decades is particularly attributed to the chemical materials synthesis based on the application of precursor molecules for the controlled synthesis of nanodimensional materials. In this dissertation  $\beta$ -heteroarylsubstituted alkenol ligands were used to synthesize new thermally stable and volatile  $\text{Co}^{\text{II}}$ - and  $\text{Co}^{\text{III}}$ -complexes. The focus was the synthesis and the complete characterization of these compounds with the help of different analytical methods (XRD, NMR, EI-MS, IR, UV-Vis and TGA/DSC). The use of synthesized metal- $\beta$ -heteroarylalkenolates and metal alkoxides in the material chemistry and controlled variation of synthesis parameters led to targeted production of solid-state phases. Nanostructured mono- ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and bimetallic ( $\alpha$ - $\text{LiFeO}_2$ ) oxides were obtained using these molecular compounds by different approaches like electrospinning and chemical vapor deposition (thermal as well as plasma-assisted). The prepared compounds were investigated as anode materials due to good electrochemical properties of metal oxides in lithium-ion-batteries, whereas the main focus lied in the preparation of 3D nanofiber networks. A particular interest was the optimization of the morphology and phase composition of electrode materials as well as the electrode architecture to increase the performance of lithium-ion-batteries by improving the transport of  $\text{Li}^+$ -ions in the material. As the practical use of ceramics is limited by the structural instability and slow kinetic of  $\text{Li}^+$ -ion and electronic transport in electrodes, metal oxide-based carbon fibers were produced, whereby the electrochemical results of these composite and ceramic materials were comparatively analyzed. The study has shown that functionalized metal oxides with amorphous carbon ( $\text{CoO}/\text{C}$ ,  $\alpha$ - $\text{LiFeO}_2/\text{C}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{C}$ ,  $\text{C}/\text{TiO}_2$ ) and other metal oxides ( $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{C}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) exhibited improved battery properties. In particular, the 3D networks of composite nanofibers could be seen as potential self-supported electrode materials in future due to several beneficial properties of these structures such as efficient charge carrier transport owing to the intertwined structure, good contact to the electrolyte, high porosity and facile strain relaxation during Li intercalation and extraction processes.