

Nanostrukturierte Kohlenstoffmaterialien für Energietransport und Energiespeicherung

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Tim Ludwig

aus Daun



Köln, 2021

Abstract

A growing world population, the proceeding climate change and the scarcity of resources pose great challenges for the energy sector. In addition to the transition from fossil fuels to a sustainable energy supply using pioneering technologies, the technical progress of our society requires further improvement of existing energy storage systems and the development of alternative storage technologies.

Nanostructured carbon materials play a key role in the application areas of lithium-ion batteries (LIBs), lithium-sulfur batteries (LiSBs) and heat conducting nanofluids (NFs). The large variety of nanostructures (fullerenes (0D), carbon nanotubes (1D), graphene and graphene oxide (2D), nanodiamonds (3D)), and their high thermal and electrical conductivity as well as mechanical stability and flexibility enable a targeted use in many areas of the energy sector.

In this work, a major focus was set to the surface functionalization of carbon nanostructures and its effect on the stability of nanofluid dispersions. The preservation of the graphitic core of the graphene nanoplates (GnPs) offered a decisive advantage over the use of graphene oxide (GO), which could not guarantee efficient energy transport due to the complete oxidation. The structure and composition of the functionalized GnPs (f-GnPs) were systematically investigated by XRPD, IR, SEM and XPS measurements. The efficiency of the heat transport of these nanofluids was investigated by means of thermal conductivity and viscosity measurements. Fine-tuning of GnPs functionalization conditions resulted in an efficiency enhancement of 77 % compared to the base fluid.

Moreover, the self-assembly of dispersed 2D graphene oxide flakes enabled the formation of freestanding 3D film anodes for use in LIBs. In addition to heteroatom doping, the modification of the film characteristics via chemical pre-reduction and hydrothermal treatment, as well as systematic investigations of the effect on capacity and electrical conductivity, represent the main aspect of this thesis. The reduction and doping of the film structures were examined by XPS measurements and confirmed by DFT calculations. A capacity of 529 mAh g⁻¹ after 80 cycles was achieved for freestanding film anodes through an N-doping level of 9.2 at.%. In combination with the N-doping, pre-reduced film structures could reach high electrical conductivities of $25,253 \pm 2,077 \text{ S m}^{-1}$. Overall, the complex interaction of the chemical treatment and the resulting electrical and electrochemical properties of the freestanding films is presented.

Furthermore, $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -composite cathode materials have been developed for use in LiSBs. Therefore, various composite nanofiber materials were successfully prepared using the electrospinning process. A carbon coating enabled the active material to be effectively connected to the conductive matrix and the nanosized morphology of the active material led to many active centers of Li_2S , achieving capacity retention of 86 % (682 mAh g^{-1}) after 100 cycles. An additional anchoring of metal oxides in the fiber structure generated a Coulomb efficiency of more than 98 % after 100 cycles. The electron microscopic, structure-resolving, and electrochemical characterization of the prepared materials allowed insights on structure-property relationships of the synthesized cathode materials.

Overall, the results obtained in this thesis demonstrate the great diversity and enormous potential of nanostructured carbon materials for use in thermal nanofluids, as well as in lithium-ion and lithium-sulfur batteries.

Kurzzusammenfassung

Eine wachsende Weltbevölkerung, der voranschreitende Klimawandel und die Verknappung von Ressourcen stellen große Herausforderungen an den im Wandel befindlichen Energiesektor dar. Neben dem Übergang einer nicht-nachhaltigen Nutzung fossiler Brennstoffe zu einer nachhaltigen Energieversorgung mittels neuer Zukunftstechnologien, erfordert der technische Fortschritt unserer Gesellschaft die Weiterentwicklung bestehender Energiespeichersysteme und die Einführung neuartiger Speichertechnologien.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass nanostrukturierte Kohlenstoffmaterialien als Feststoffe in den Anwendungsbereichen Lithium-Ionen-Batterie, Lithium-Schwefel-Batterie und in Form von Dispersionen als wärmeleitfähige Nanofluide eine Kernfunktion einnehmen können. Die vorhandene große Strukturen-Vielfalt (Fullerene (0D), Kohlenstoffnanoröhren (1D), Graphen und Graphenoxid (2D), Nanodiamanten (3D)), hohe thermische und elektrische Leitfähigkeit sowie mechanische Stabilität und Flexibilität der Kohlenstoff-basierten Funktionsmaterialien, ermöglichen einen gezielten Einsatz in vielen Bereichen des Energiesektors.

Der Fokus dieser Forschung lag auf der Oberflächenfunktionalisierung der Kohlenstoffnanostrukturen und deren Auswirkung auf die Stabilität der Dispersion. Von entscheidender Bedeutung war dabei die Erhaltung des graphitischen Kerns der eingesetzten Graphen-Nanoplättchen (GnPs), die gegenüber der Verwendung von Graphenoxid (GO) einen entscheidenden Vorteil boten, da GO-Flakes aufgrund der vollständigen Oxidation keinen effizienten Energietransport gewährleisten konnten. Die Struktur und Zusammensetzung der funktionalisierten GnPs (f-GnPs) wurden durch systematische Studien mittels XRPD-, IR-, SEM- und XPS-Messungen untersucht. Die Effizienz des Wärmetransports als Nanofluid konnte mittels thermischer Leitfähigkeit und Viskositätsmessungen überprüft werden. Dabei wurden durch Modifikation der Funktionalisierungsbedingungen Effizienzsteigerungen von 77 % gegenüber der Basisflüssigkeit erzielt.

Für den Einsatz als Elektrodenmaterialien in LIBs wurde die Selbstanordnung dispergierter 2D-Graphenoxid-Flakes genutzt, um selbsttragende 3D-Film-Anoden herzustellen. Neben der Dotierung bildete speziell die Modifikation der Film-Strukturen mittels chemischer Vorreduktion mit Ascorbinsäure und hydrothormaler Behandlung, sowie die daraus resultierenden Steigerungen der Kapazität und elektrischen Leitfähigkeit den

Themenschwerpunkt dieser Arbeit. Die Reduktion und Dotierung der Film-Strukturen wurden mittels XPS-Messungen untersucht und durch DFT-Kalkulationen bestätigt. Eine Kapazität von 529 mAh g^{-1} nach 80 Zyklen konnten für freistehende Film-Anoden durch einen N-Dotierungsgrad von 9,2 At.% erzielt werden. Vorreduzierte Film-Strukturen lieferten in Verbindungen mit der N-Dotierung hohe elektrische Leitfähigkeiten von $25.253 \pm 2.077 \text{ S m}^{-1}$. Insgesamt zeigen die Untersuchungen das komplexe Zusammenspiel der chemischen Behandlung und der daraus resultierenden elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften der Film-Strukturen.

Darüber hinaus wurden $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -Komposit-Kathodenmaterialien für den Einsatz in Lithium-Schwefel-Batterien entwickelt. Die Formgebung verschiedener Komposit-Nanofasermaterialien erfolgte mit Hilfe des Elektrosplein-Prozesses. Eine Kohlenstoffummantelung ermöglichte eine effektive Anbindung des Aktivmaterials an die leitfähige Matrix und die nanoskalige Größe verursachte viele aktive Zentren des Li_2S , sodass nach 100 Zyklen ein Kapazitätserhalt von 86 % (682 mAh g^{-1}) erzielt werden konnte. Durch eine zusätzliche Verankerung von Metalloxiden in der Faserstruktur konnte eine Coulomb-Effizienz von mehr als 98 % nach 100 Zyklen erhalten werden. Die elektronenmikroskopische, strukturauflösende und elektrochemische Charakterisierung erlaubte Einblicke und Rückschlüsse auf die Struktur-Eigenschaften-Beziehung der synthetisierten Kathodenmaterialien.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse in dieser Arbeit die große Vielfältigkeit und das enorme Potential nanostrukturierter Kohlenstoffmaterialien für die Anwendung im thermischen Nanofluiden, sowie in Lithium-Ionen- und Lithium-Schwefel-Batterien.