

Germaniumbasierte Nanomaterialien für wiederaufladbare Batterien

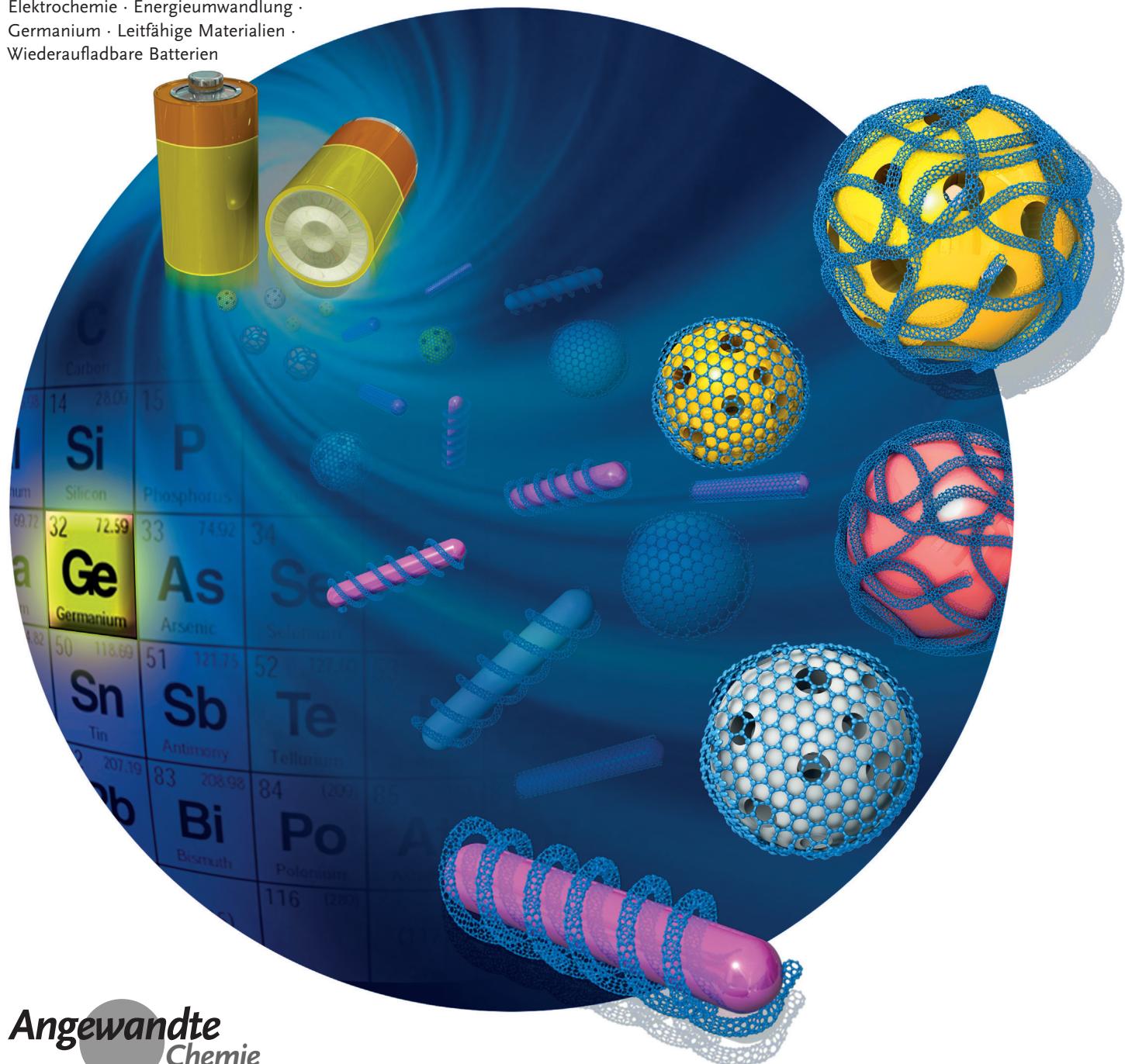
Songping Wu,* Cuiping Han, James Iocozzia, Mingjia Lu, Rongyun Ge, Rui Xu und Zhiqun Lin*

Stichwörter:

Elektrochemie · Energieumwandlung ·

Germanium · Leitfähige Materialien ·

Wiederaufladbare Batterien



Germaniumbasierte Nanomaterialien haben sich wegen ihrer einzigartigen chemischen und physikalischen Eigenschaften zu wichtigen Kandidaten für die nächste Generation von Energiespeichersystemen entwickelt. In diesem Aufsatz stellen wir den aktuellen Stand der Forschung hinsichtlich des Designs, der Synthese, der Verarbeitung und der Anwendung von germaniumbasierten Materialien in der Batterietechnologie vor. Außerdem fassen wir die jüngsten Fortschritte im Bereich der Ge-basierten Nanokomposit-Elektrodenmaterialien und Elektrolyte für Festkörperbatterien zusammen. Schließlich diskutieren wir die Grenzen von Ge-basierten Materialien für Energiespeicheranwendungen und stellen – mit Schwerpunkt auf kommerziellen Produkten und theoretischen Untersuchungen – Überlegungen an, in welche Richtung sich die Forschung weiterbewegen könnte.

1. Einleitung

Derzeit entwickeln sich neue rentable elektronische Geräte mit beeindruckender Geschwindigkeit aus kleinformatigen Laborkuriositäten. Sauberere und langlebigere Energiespeichersysteme sind dabei für sämtliche aktuellen und zukünftigen Technologien von höchster Bedeutung. Dementsprechend sind verschiedene neue Batteriekonzepte entwickelt worden, darunter Flussbatterien,^[1,2] Li-S- und Natriumionenbatterien, Li-O₂-Batterien,^[3,4] thermische Batterien,^[5] Natrium-Schwefel-Batterien,^[6] atmende Natrium-batterien (Na₂O),^[7] Magnesiumionenbatterien^[8] und viele weitere. Die Anforderungen an die Batterien der nächsten Generation sind außerordentlich hoch und umfassen unter anderem eine höhere Kapazität, eine bessere Sicherheit, eine schnellere Wiederaufladung und niedrigere Kosten. Bei den verschiedenen Systemen ist die Erfüllung all dieser Anforderungen äußerst anspruchsvoll, was den Sprung zu einer industriellen Entwicklung bisher verhindert. Eine eher schrittweise Zielsetzung für die Batterien der nächsten Generation könnte realistischer sein. Zum Beispiel stellen Kosten von 0.15\$ Wh⁻¹ für eine einzelne Batterie bei einer Energiedichte von mehr als 180 Wh kg⁻¹ bei 270 W kg⁻¹ nach 1000 Zyklen einen vernünftigen Bezugspunkt zur Bewertung neuer Technologien dar.^[4a,9]

Die vielseitige und umfangreiche Forschung an Energiespeichertechnologien der nächsten Generation verspricht, die Entwicklung besserer Energiespeicher voranzubringen und damit zahlreiche dringliche Bedürfnisse zu erfüllen. Unter den vielen aktuell möglichen, wiederaufladbaren Energiespeichersystemen sind Lithiumionenbatterien (LIBs) der Stand der Technik. Sie nehmen derzeit den größten Teil des Marktes in einem zunehmend diversifizierten Bereich von Anwendungen ein. Natürlich handelt es sich dabei um keine neue Technologie. LIBs sind bereits seit über 20 Jahren die dominierende mobile Energiequelle im Leben der Menschen.^[10] Durch das Aufkommen von Hochenergianwendungen in den Bereichen Elektrofahrzeuge, stationäre Stromspeicherung, intelligente Stromnetze und sogar mobile und tragbare Elektronikgeräte werden jedoch immer höhere Ansprüche an die aktuelle LIB-Technologie gestellt. Beson-

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	8029
2. Anodenmaterialien für LIBs	8031
3. Anodenmaterialien für Natriumionenbatterien (SIBs)	8047
4. Ge-basierte und andere Feststoffelektrolyte	8048
5. Zusammenfassung und Ausblick	8050

ders Elektrofahrzeuge setzen sich wegen der beachtlichen Zunahme der Energieeffizienz immer mehr durch.

So sind wiederaufladbare Systeme mit hoher Energiespeicherkapazität in den Mittelpunkt des Interesses gerückt – und damit auch der Wunsch, diese Systeme noch weiter zu verbessern.^[10]

2012 nannte das JCESR (Joint Center for Energy Storage Research) ein Ziel für kommerzielle Batteriepacks zur Verwendung in Elektrofahrzeugen, das überaus herausfordernd scheint, nämlich 400 Wh kg⁻¹ bis 2017.^[11] Solch ein Ziel ist zu hoch gesteckt, um es mit herkömmlichen Batterien zu erreichen. Aktuelle LIBs bieten eine Energiedichte von 120 Wh kg⁻¹^[12,13] und sollen in naher Zukunft (2–3 Jahre) 180–200 Wh kg⁻¹ erreichen. Dies ist zwar ermutigend, die theoretische Kapazität herkömmlicher Anodenmaterialien (d.h. Graphit) beträgt jedoch nur 372 mA h g⁻¹, was die Verbesserung der Gesamtenergiespeicherleistung erheblich begrenzt.^[14] Die Anforderungen durch Hochleistungsanwendungen führen zur Entwicklung besonders leistungsfähiger Elektrodenmaterialien, da diese hauptsächlich für die Begrenzung der Gesamtleistung von wiederaufladbaren Batterien verantwortlich sind. Seit kurzem konzentrieren sich intensive Forschungen auf alternative Elektroden (d.h. aus Übergangsmetalloxiden und Metallen wie Si oder Sn), um mögliche preisgünstige Hochleistungsmaterialien als Ersatz für derzeitige Elektrodenmaterialien auszuloten.^[13,15–17]

Typische Batteriematerialien nach den neuen Konzepten sind Oxide (einschließlich ternärer Oxide^[18,19]), Sulfide^[20–22] und Metalle.^[23–25] Sie bieten ausgeprägte Vorteile wie geringe Kosten, gute Verfügbarkeit und hohe Speicherkapazität und wurden daher als Elektrodenmaterialien für LIBs und Natriumionenbatterien (NIBs) umfassend untersucht.^[26,27]

[*] Prof. S. Wu, M. Lu, R. Ge, R. Xu
School of Chemistry and Chemical Engineering
South China University of Technology
Guangzhou City, Guangdong, 510641 (China)
E-Mail: chwsp@scut.edu.cn
Dr. C. Han, J. Iocozzia, Prof. Z. Lin
School of Materials Science and Engineering
Georgia Institute of Technology
Atlanta, Georgia 30332 (USA)
E-Mail: zhiqun.lin@mse.gatech.edu

Dabei geht man davon aus, dass Metalle die Kandidatenmaterialien für die höchste Li-Speicherfähigkeit darstellen, und zwar wegen der einfachen Elementaddition.^[28,29] Kürzlich rückten auch siliciumbasierte Materialien als mögliche Anodenmaterialien der nächsten Generation in den Fokus. Diese werden vorwiegend von Firmen untersucht.^[30,31] Zum Beispiel können in Pilotanlagen synthetisierte Si/C- und SiO_x/C-Materialien reversible Kapazitäten von 450 mA h g⁻¹ bei 180 mA g⁻¹ nach 800 Zyklen und 700 mA h g⁻¹ bei 180 mA g⁻¹ nach 400 Zyklen erreichen. Die größten Hindernisse bei der Kommerzialisierung von siliciumbasierten Anoden in LIBs bleiben die geringe Leitfähigkeit und die große Volumenausdehnung (> 300 %) während der Lithiierung und Delithiierung.^[32] In diesem Aufsatz liegt der Schwerpunkt auf dem Metall Germanium und seiner Anwendung im Bereich der Energiespeicherforschung. Dieses Material findet zunehmend Interesse als Anodenmaterial. Gründe dafür liegen in der hohen theoretischen Kapazität (1600 mA h g⁻¹ für Li_{4.4}Ge), der ausgezeichneten elektrischen Leitfähigkeit (ca. 100-mal höher als Si), der hohen Li⁺-Mobilität (400-mal höher als Si) und der bemerkenswerten mechanischen Festigkeit.

Germanium ist ein hartes, grauweißes Halbmetall mit schönem metallischem Glanz. Im Zuge der Magmakristallisation kann Germanium Silicium oder Aluminium in Mineralgittern ersetzen und ist so ungleichmäßig in silikatischen Gesteinen verteilt. 1886 isolierte Winkler ein neues Element aus Argyrodit und nannte es anschließend zu Ehren seines Heimatlands Germanium. Germanium kommt weit verbreitet vor, allerdings nur in geringen Konzentrationen. In der

Natur liegt es meist in geringen Konzentrationen in verschiedenen mineralischen Formen vor. Demzufolge war es schwierig, ausreichende Mineralkonzentrationen zu erhalten oder zu finden, um eine größere industrielle Nutzung zu gewährleisten.

Infolgedessen wurde die industrielle Anwendung von Germanium nach seiner Entdeckung viele Jahre lang ignoriert, bis es in der Mitte der 1940er Jahre seinen Einzug in die Halbleiterindustrie hielt. Dort etablierte sich Germanium im frühen Stadium der Entwicklung der Halbleiterelektronik zunächst als das Leitmaterial, bevor es durch ein billigeres und reichlich vorhandenes Material ersetzt wurde: Silicium. Dennoch war Germanium wegen seiner einzigartigen Vorteile, etwa der hohen Elektronenmobilität (Bandlücke von Ge: 0.7 eV bei 300 K), der hohen Frequenz (für Ge-basierte Bauteile) und der beachtlichen mechanischen Festigkeit, für Anwendungen im Bereich der Hochfrequenz-,^[33] Ferninfra-rot- und Raumfahrttechnik von Interesse. Heute wird Germanium zunehmend in der Faseroptik und Infrarotoptik,^[34,35] in Solarzellen,^[36] Wasserstoffspeicherlegierungen,^[37] Supraleitern^[38] sowie Katalysatoren eingesetzt (Schema 1).^[39] 2011 wurden weltweit etwa 118 Tonnen Germanium hergestellt, im Wesentlichen in China (80 t), Russland (5 t) und den Vereinigten Staaten (3 t). Offensichtlich sind Technologien auf Basis von Germanium also keineswegs obsolet, sondern erstarren trotz der Schwierigkeiten bei seiner Gewinnung.

Dieser Aufsatz konzentriert sich auf gegenwärtige und in der Entwicklung befindliche Anwendungen von Germanium in der Batterietechnologie der nächsten Generation. Es gibt mehrere aktuelle Übersichten zu metallbasierten Materialien



Songping Wu promovierte 2002 an der South China University of Technology (China) bei Prof. Guobang Gu. In den letzten zehn Jahren war er als Associate Professor an der South China University of Technology tätig. 2006–2007 arbeitete er als Gastwissenschaftler an der Hongkong Polytechnic University und 2013–2014 am Georgia Institute of Technology. Er beschäftigte sich mit fortgeschrittenen funktionalen Keramik- und Lithiumionenbatterie-Materialien. Sein aktuelles Forschungsinteresse richtet sich auf graphenbasierte Materialien für Lithiumionenbatterien.



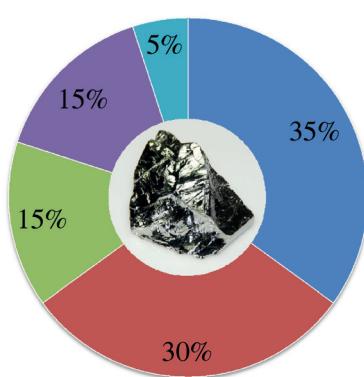
Cuiping Han erhielt ihren B.S. 2010 von der China University of Petroleum (Huadong) und promovierte 2015 an der Tsinghua University bei Prof. Baohua Li. Von 2014 bis 2015 war sie zu Gast am Georgia Institute of Technology in der Gruppe von Prof. Zhiqun Lin. Derzeit arbeitet sie als Postdoktorandin (Xiangjiang-Stipendienprogramm) bei Prof. Ching-Ping Wong an der Tsinghua University und Chinese University of Hongkong. Ihre Forschungsinteressen konzentrieren sich auf Lithiumionenbatterien und Superkondensatoren.



James Iocozzia ist Student im Masterstudium an der School of Materials Science and Engineering am Georgia Institute of Technology. 2012 erhielt er seinen Bachelor of Science in Polymer and Fiber Engineering vom Georgia Institute of Technology. Seine Forschungsinteressen umfassen Nanokomposite, Blockcopolymeren und hyperverzweigte Polymersysteme zur Entwicklung von funktionellen harten und weichen organisch/anorganischen Nanomaterialien. Er ist Graduate Fellow for National Defense Science and Engineering (NDSEG), ein Graduate Student Presidential Fellow, ein NSF EAPS Fellow und ein BIONIC Scholar.



Mingjia Lu erhielt ihren Bachelor 2012 vom Institute of Physical Chemistry der Henan Polytechnic University (China). Derzeit arbeitet sie an der School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology bei Prof. Songping Wu an ihrer Masterarbeit. Ihr Forschungsinteresse gilt der Hochtemperatur-Leistungsfähigkeit graphenbasiert Anodenmaterialien für zukünftige Lithiumionenbatterien.



Schema 1. Industrielle Germaniumverwendung nach Sektor (2007). Der Einschub zeigt einen polykristallinen Germaniumblock mit unebener Oberfläche.

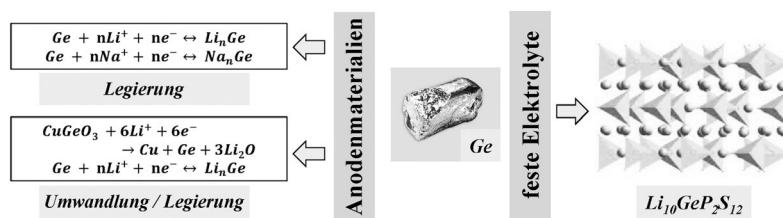
für die Energiespeicherung und -umwandlung^[40-43] mit einem Schwerpunkt auf der Synthese von Ge-Nanodrähten,^[44] hauptsächlich über die kolloidale Route.^[45] Allerdings fehlt eine kritische Übersicht, die sich ausschließlich auf germanumbasierte Materialien für Anwendungen in Batterien der nächsten Generation konzentriert. Mit diesem Aufsatz präsentieren wir eine aktuelle und umfassende Zusammenfassung der jüngsten Fortschritte beim rationalen Design von germanumbasierten Kompositen mit einem Schwerpunkt auf

- Faseroptik
- Infraroptik
- Katalysator
- Elektronik und Solarzellen
- andere

Anoden und festen Elektrolyten für Energiespeichervorrichtungen (LIBs und NIBs) der nächsten Generation. Selbstverständlich können Ge-basierte Materialien auch als Kathodenmaterialien verwendet werden, jedoch ist dies nicht Gegenstand dieses Aufsatzes.^[46] Außerdem diskutieren wir hier Details über etablierte und verallgemeinerbare Syntheseewege, strukturelle Konfigurationen, die mehrere Dimensionen überspannen, elektrochemische Leistungen und Li-Zyklisierungsmechanismen (Schema 2).

2. Anodenmaterialien für LIBs

Wie von Reddy et al. vorgeschlagen,^[47] können Elemente wie Si, Sb, Sn, In, Cd und Mg^[48] die Lithiumspeicherung und das Zyklisierungsverhalten über Legierungs-/Entlegierungs-



Schema 2. Links: typische elektrochemische Reaktionsmechanismen für die Lithiierung über Legierungsbildung und Urmwandlung; rechts: repräsentative Struktur einer Festelektrolytverbindung.

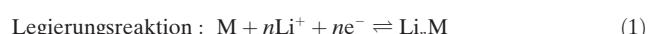


Rongyun Ge schloss ihr Bachelorstudium 2012 an der Henan University of Technology (China) ab. Derzeit fertigt sie unter Anleitung von Prof. Songping Wu an der South China University of Technology ihre Masterarbeit an.



Rui Xu erhielt ihren Bachelor 2012 vom Institute of Chemical and Materials Engineering an der Hubei Polytechnic University (China). Derzeit arbeitet sie an der School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology an ihrer Masterarbeit bei Prof. Songping Wu. Ihr aktuelles Forschungsinteresse gilt graphenbasierten Anodenmaterialien für Lithiumionenbatterien.

reaktionen bei Potentialen von weniger als 1 V gegen Li-Metall erleichtern. Daher sind solche Elemente aussichtsreiche Anodenmaterialien für LIBs. Der allgemeine Li-Zyklisierungsmechanismus der Metalllegierung/-entlegierung in LIBs ist durch Gleichung (1) gegeben.



Wiederholte Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass die Li-Zyklenstabilität solcher Metalle über Legierungs-/Entlegierungsreaktionen infolge der großen Volumenänderungen während der Li-Zyklisierung unzuverlässig ist. In einigen Fällen können die Veränderungen bis zu 434 % für Si-



Zhiqun Lin ist Professor an der School of Materials Science and Engineering am Georgia Institute of Technology. 2002 erhielt er seinen Ph.D. in Polymerwissenschaften und -Engineering von der University of Massachusetts, Amherst bei Prof. Tom Russell. Zu seinen Forschungsinteressen zählen Lithiumionenbatterien, Perowskit-Solarzellen, Polymer-Solarzellen, farbstoffsensibilisierte Solarzellen, halbleitende organisch-anorganische Komposite, Photokatalyse, Wasserstoffherzeugung, Quantenpunkte (-stäbe), Polymere, die Bildung und der Zusammenbau hierarchischer Strukturen sowie Grenzflächeneigenschaften.

licium, 382 % für Germanium und 305 % für Zinn ausmachen.^[49] Dies führt unweigerlich zu einer „elektrochemischen Pulverisierung“ des aktiven Materials an der Elektrode. Letztlich resultieren daraus ein Zerfall der Elektrode und ein Kapazitätsschwund bei längerem Zyklisieren.

2.1. Hintergrund

2.1.1. Synthese von Germanium-Nanostrukturen

Es ist allgemein anerkannt, dass geeignete Verarbeitung und Synthesewege zu speziellen Metallmorphologien, Größen und räumlichen Anordnungen führen können. Folgerichtig können individuelle Struktur-Eigenschafts-Beziehungen etabliert werden, die jeweils für Anwendungen in verschiedenen Bereichen geeignet sein können. Um neu strukturierte Ge-Nanomaterialien mit verbesserter elektrochemischer Leistung zu erhalten, wurden mehrere Ansätze untersucht. Ausgewählte Beispiele hierfür sind: die Elektroabscheidung von Ge-Nanodrähten,^[50] die Mikroproduktion von Ge-Mikrostäbchen,^[51] Dampf-Flüssigkeit-Feststoff-(VLS)-Wachstum^[52] von einkristallinen Ge-Nanodrähten, Synthese von Ge-Nanopartikeln in geschmolzenem Salz,^[53] Gasphasenphotolyse,^[54] Radiofrequenz(RF)-Sputter-Synthese von Ge-Nanofilmen,^[55] chemische Gasphasenabscheidung (CVD)^[56] von porösen Ge-Wänden sowie Elektroabscheidung aus ionischen Flüssigkeiten, um Ge-Nanoröhren zu erhalten (Abbildung 1).^[57] Bei der Formgebung von nanostrukturiertem Germanium ist insbesondere die Ionenstrahlmodifizierung nützlich (hier ist Hohlraum-, poröses, nanoporöses, mit Kratern versehenes und Bienenwaben-Ge bekannt).^[40] Diese Strukturen bieten zumindest einen der folgenden Vorteile:

- 1) eine ausreichende Anzahl an Hohlräumen, um Volumenschwankungen während des Zyklisierens abzufangen,
- 2) schnelle Transportwege für Elektronen und Lithiumionen,
- 3) stabile, *in situ* gebildete „Solid Electrolyte Interface“ (SEI)-Schichten.^[41]

In den folgenden Abschnitten gehen wir näher auf diese Vorteile (wenn vorhanden) sowie auf andere nützliche und interessante Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ein.

2.1.2. Li-Speicherungsmechanismus

In Bezug auf metallisches Ge für LIB-Anodenmaterialien gibt es umfassende, grundlegende Forschungsarbeiten, die bereits zu einem guten Verständnis geführt haben. Zu den vielen Vorteilen von Ge in seiner aktiven Rolle in LIBs gehören vor allem die Abnahme der Diffusionsbarrieren,^[58] hohe Lochkonzentrationen von $8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und ein geringer Widerstand von $4 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}^{-1}$ in verschiedenen Morphologien.^[59]

2.1.2.1. Li-Mobilität in Li-Ge-Legierungen

Bei der Untersuchung der Lithiuminsertion wurde schon früh festgestellt, dass das anfänglich kristalline Ge einen zweistufigen Umwandlungsprozess durchläuft. Zunächst

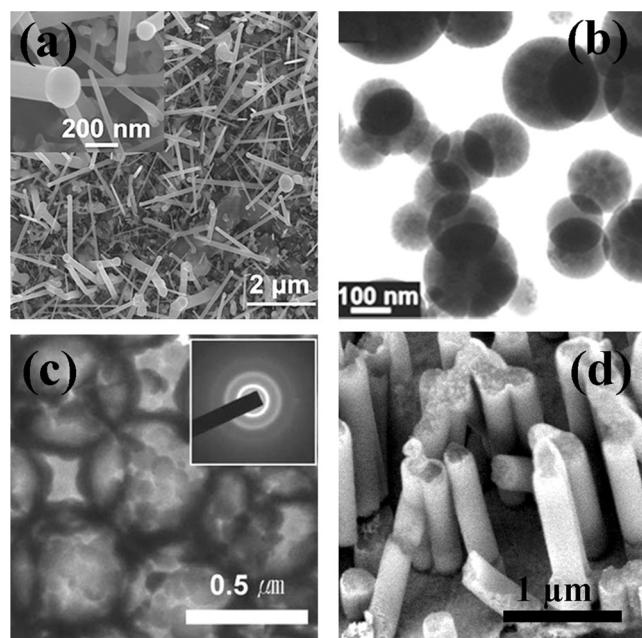


Abbildung 1. Typische, auf unterschiedlichem Wege hergestellte Nano- und Mikrostrukturen: a) Rasterelektronenmikroskop(SEM)-Aufnahme von über VLS-Wachstum synthetisierten Ge-Nanodrähten. Wiedergabe aus Lit. [52] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry, Copyright 2014. b) Transmissionselektronenmikroskop(TEM)-Aufnahmen von mittels Gasphasen-Pyrolyse synthetisierten Ge-NCs. Wiedergabe aus Lit. [54] mit Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2012. c) Stark vergrößerte TEM-Aufnahme von über CVD hergestellten inversen Ge-Opalen mit porösen Wänden. Der Einschub zeigt ein Feinelektronenbeugungsdiagramm (SAED). Wiedergabe nach Lit. [56] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry, Copyright 2012. d) Schnittansicht von mittels Elektroabscheidung abgeschiedenen Ge-Nanoröhrchen. Wiedergabe aus Lit. [57] mit Genehmigung von Elsevier, Copyright 2014.

bildet sich intermediäres amorphes Li_xGe , um nachfolgend in die reguläre kristalline $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$ -Phase überzugehen. Poröse Nanodrähte zeigten hohe Lithiierungs-/Delithiierungsgeschwindigkeiten und eine ausgezeichnete mechanische Festigkeit.^[60] Interessanterweise ist die Legierungsbildung zwischen Li und einem Metall bei Li-Ge-Legierungen energetisch begünstigt. Daher kann Li auf Zwischengitterplätzen ohne Weiteres im Wirtmaterial wandern.^[49] Darüber hinaus bleibt die Li-Transporteffizienz in Ge-Elektroden sowohl während des Ladens als auch während des Entladens unverändert.^[30] First-Principle-Dichtefunktionalrechnungen zeigten das Fehlen einer Orientierungsabhängigkeit bei Lithiierungsstartspannungen in Ge.^[61] In einer 2014 erschienenen Publikation^[62] wurde gezeigt, dass die Li-Mobilität in Elektroden aus kristallinem Germanium (c-Ge) tendenziell durch die Li-Ge-Wechselwirkung diktiert wird ($D_{\text{Li}} = 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$). Die Mobilität erhöht sich mit fortschreitender Lithiierung dann bis auf etwa $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$. Dies zeigt, dass die rasche Li-Diffusion im amorphen Li_xGe bereits in sehr frühen Stadien der Lithiierung direkt mit den atomaren Umlagerungen der Wirt-Ge-Atome zusammenhängt.

2.1.2.2. Li-Speicherung und strukturelle Stabilität von Li-Ge-Legierungen

Einige aktuelle Arbeiten beleuchten den Li-Speichermechanismus in Ge-basierten Materialien während des Zyklierens. Dazu wurde der Lithiierungs-/Delithiierungsprozess von Ge-Anodenmaterialien untersucht. Für eine gute Li-Speicherungsfähigkeit während der Entlade-/Ladeprozesse spielt im Allgemeinen die Bildung von amorphen Li-Ge-Legierungen eine entscheidende Rolle.^[63–65] Die Annahme war, dass die Umwandlung zwischen kristallinem und amorphem Ge während des Li-Zyklierens über eine einfache gegenseitige Umwandlung von amorph zu kristallin zwischen Li_9Ge_4 ^[63] und $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$ ^[66] auftritt. Zeilinger und Fässler untersuchten anschließend weitere Li-Ge-Legierungen, um die zugrundeliegenden Mechanismen in Ge-basierten Elektroden besser zu verstehen.^[64] Dabei zeigte sich, dass lokal gebildete, lithiumreiche Regionen der Li-Ge-Phase, d. h. $\text{Li}_{17}\text{Ge}_4$ und $\text{Li}_{16.38}\text{Ge}_4$ ($\text{Li}_{4.1}\text{Ge}$), isotop zu den jeweiligen Si-Phasen kristallisieren und analog zum $\text{Li}_{17}\text{Pb}_4$ - bzw. $\text{Li}_{4.11}\text{Si}$ -Strukturtyp sind. Die räumliche Anordnung von amorphem Li-Ge wurde vor kurzem mittels In-situ-⁷Li-NMR-Spektroskopie^[67] und Röntgentechniken bestätigt.^[68] Die Reversibilität der Lithiierung/Delithiierung von Ge-Nanostäbchen, die während des Zyklierens von mehrwandigen CNTs verkapst waren, wird als deutlicher Beleg für die Coexistenz von amorphen und kristallinen Li-Ge-Phasen betrachtet. Die hohe Kapazität kann dabei mit elektrisch getriebenen, metastabilen, überlithiierten Li-Ge-Legierungen in Verbindung gebracht werden, die innerhalb der Struktur vorhanden sind (Abbildung 2a).^[67] Es wurden auch andere interessante komplexe Lithiierungseigenschaften beobachtet, z. B. die lokale Umwandlung von Li_7Ge_3 in Li_7Ge_2 . Dies ist eine Folge des allmählichen Bruchs von Ge-Ge-Bindungen zwischen den Ge-Ge-Dimeren (Hanteln) während der Lithiierung. Danach wächst kristallines $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$, wobei sich am Ende der Entladung eine überlithiierte Phase $\text{Li}_{15+\delta}\text{Ge}_4$ bildet.^[69] Eine theoretische Studie lässt darauf schließen, dass Li_7Ge_3 die stabilste Zusammensetzung im Li-Ge-Phasendiagramm sein sollte.^[65]

Zur Aufrechterhaltung der hohen reversiblen Kapazität der Ge-Elektrode ist die strukturelle Stabilität der physikalischen Elektrode unerlässlich. Deshalb richten sich viele Bemühungen auf ein besseres Verständnis der Vorgänge und eine bessere Stabilität. So lassen sich eine Spannungs-Dehnungs-Manipulation langlebiger, hochkapazitiver Elektroden sowie die Gewinnung elektrischer Energie durch mechanische Bewegung mittels der gekoppelten Wirkung von Lithiierungskinetik und mechanischer Beanspruchung beim elektrochemischen Zyklieren erzielen (Abbildung 2b).^[70] Die langreichweitige strukturelle Stabilität wurde bereits früher mithilfe verschiedener Methoden untersucht. So berichteten Liang et al., dass Germanium-Nanopartikel im Verlauf des Zyklierens robust blieben, ohne dass Risse sichtbar wurden.^[71] In einer anderen Publikation gaben Weker et al. an, dass sich bei Ge-Partikeln während des Zyklierens signifikante Größenabhängige Eigenschaften finden.^[72] Nur Ge-Partikel mit einem Durchmesser von mehr als einigen Mikrometern zeigten während des Zyklierens Risse. Dabei

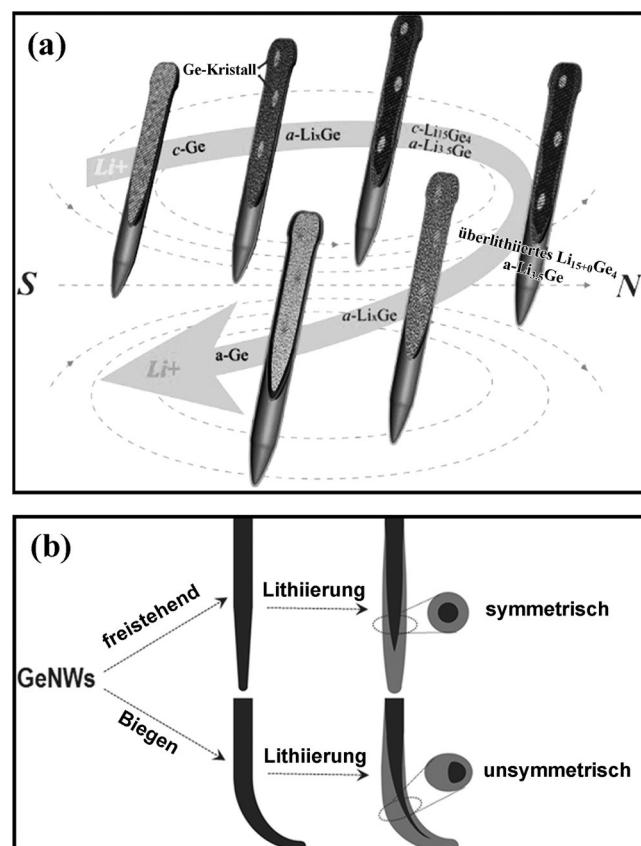


Abbildung 2. a) Strukturelle Umlagerung und Phasenentwicklung der verschiedenen Li-Ge-Legierungsphasen während der (Ent)legierungsreaktionen mit Lithium. Wiedergabe aus Lit. [67] mit Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2015. b) Nachweis der gesteuerten Lithiierung von Germanium-Nanodrähten (Ge-NWs) durch äußeres Biegen. Wiedergabe aus Lit. [70] mit Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2014.

erfahren kleine Ge-Partikel Volumenausdehnung und Rissbildung vor ihren größeren Pendants, verlieren aber schnell elektrischen Kontakt.

Die obengenannten Erfolge gewähren jedoch nur ein grundsätzliches Verständnis von Ge-basierten Elektrodenmaterialien. Die genaue Ursache der Li-Speicherfähigkeit und der Zusammenhang mit dem Phasenübergang der Li-Ge-Legierungen während des Zyklierens bleiben unklar. Daher konzentrieren wir uns als Nächstes auf die Li-Zyklierungseigenschaften von Ge-basierten Elektroden und den Einfluss von Synthesewegen, Morphologien und Strukturen auf ihre elektrochemischen Leistungen.

2.2. Reines Ge für LIBs

2.2.1. Ge-Nanopartikel für LIBs

Zunächst betrachten wir Ge-Nanopartikel-elektroden (oder Nanodraht-elektroden), die über herkömmliche Schlickergussprozesse hergestellt wurden. So berichteten Ke et al. vor kurzem über wasserstoffreduzierte, mikrometergroße Ge-Pulver, die eine ausgezeichnete spezifische Kapazität von ca. 1500 mA h g^{-1} nach 40 Zyklen bei 50 mA g^{-1} zeigen (Abbil-

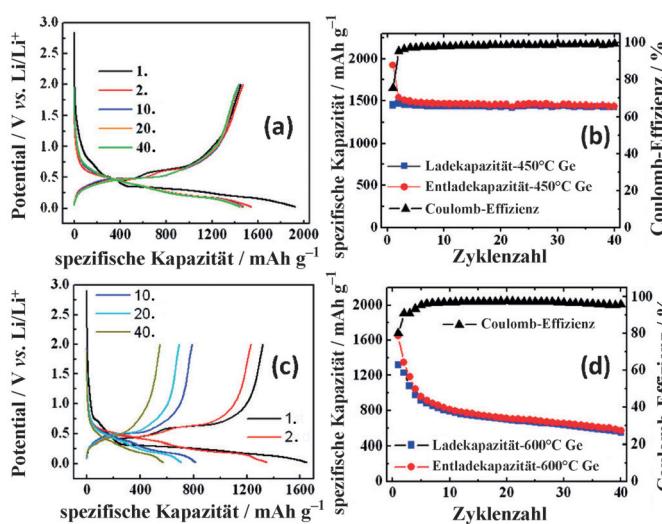


Abbildung 3. Elektrochemische Eigenschaften von Volumen-Ge-Elektroden, die durch thermische Reduktion von GeO_2 bei 450°C (a und b) bzw. 600°C (c und d) hergestellt wurden. a) Spannungsprofil der bei 450°C reduzierten Elektrode, b) spezifische Kapazität gegen die Zyklenzahl der bei 450°C reduzierten Elektrode, c) Spannungsprofil der bei 600°C reduzierten Elektrode und d) spezifische Kapazität gegen die Zyklenzahl der bei 600°C reduzierten Elektrode. Die Stromdichte betrug 50 mA g^{-1} . Wiedergabe aus Lit. [73] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry, Copyright 2014.

dung 3).^[73] In einem anderen Bericht lieferten wasserstoffreduzierte Ge-Mikrokuben über bis zu 200 Zyklen bei 0.1 C eine reversible Kapazität von 1250 mA h g^{-1} mit guter Morphologie-Erhaltung.^[74] Darüber hinaus sind Ge-Mikrokuben auch hinsichtlich der Langzeit-Zyklenleistung vorteilhafter als mikrometergroße Ge-Pulver.

Ein besonderer Schwerpunkt der Arbeiten an Ge-Elektroden war, eine stabile Leistung über langzeitiges Zyklieren bei hohen Strömen zu erreichen. 2010 lieferten langreichweitig geordnete, poröse dreidimensionale (3D)-Ge-Nanopartikel, die unter Verwendung eines SiO_2 -Templats hergestellt wurden, bis zu 100 Zyklen lang die beachtliche Kapazität von 1415 mA h g^{-1} bei 1 C .^[75] Später erbrachte eine makroporöse Ge-Partikel-Elektrode, die von Jia et al. über eine magnesiothermische Reduktionsmethode hergestellt worden war,^[76] nicht nur eine hohe reversible Kapazität von 1131 mA h g^{-1} bei 1 C nach 200 Zyklen, sondern war mit einer Kapazität von 717 mA h g^{-1} bei 5 C auch für hohe Entladerraten geeignet (Abbildung 4). Die Leistungseigenschaften stimmen mit früheren Ergebnissen für in Lösung gewachsene Ge-Nanodrähte überein^[77] (z. B. eine reversible Kapazität von 1248 mA h g^{-1} nach 100 Zyklen und gute Kapazitäten bei hohen Entladerraten wie 600 mA h g^{-1} nach 1200 Zyklen bei 1 C).

2.2.2. Bindemitteelfreie Ge-Nanostrukturen für LIBs

Viel Aufmerksamkeit hat das In-situ-Wachstum von Ge-Nanodrähten auf Metallsubstraten (bindemitteelfreie Elektroden) gefunden, und zwar wegen ihrer Fähigkeit zur Spannungsrelaxation, der guten Beständigkeit, der kurzen Li-

Diffusionsentfernung und des kompakten elektrischen Kontakts.^[78,79]

2.2.2.1. VLS-Wachstum

VLS-Wachstum ist ein tragfähiger Weg, um Ge-Nanodrähte (Ge-NWs) herzustellen. Schon früh wurde die elektrochemische Leistung von Ge-Elektroden hinsichtlich einer Verwendung als Anodenmaterial für LIBs untersucht.^[51,80] Bereits 2008 wurde gezeigt, dass Ge-Nanodrahtelektroden,^[78] die mittels VLS-Wachstum auf metallischen Stromableitersubstraten gezüchtet wurden, eine Entladekapazität von 1141 mA h g^{-1} über 20 Zyklen bei einer Entladerrate von 0.05 C zeigen. Danach wurden größere Stromdichten angelegt, um den Einfluss der Stromdichte auf die reversible Kapazität aufzuklären. Die thermische Coverdampfung von Ge/Sn wurde genutzt, um einkristalline Ge-Nanodrähte zu synthetisieren, die mit einem dünnen Mantel aus amorphem Germaniumsuboxid (GeO_x) überzogen waren.^[81] Die frei-

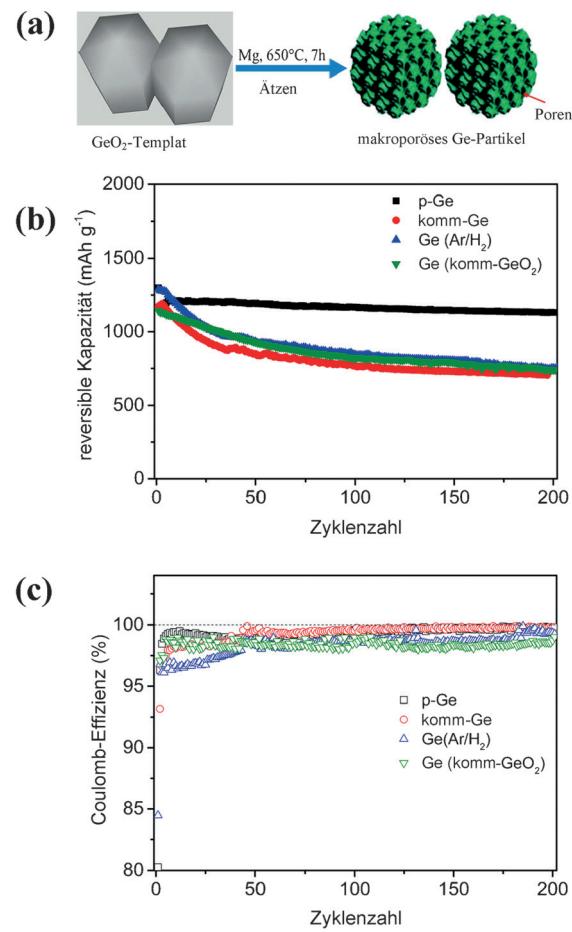
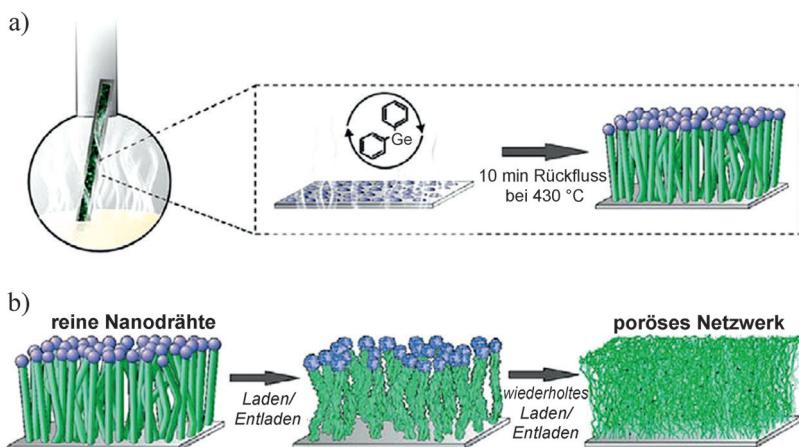


Abbildung 4. a) Verfahren zur Herstellung von porösem Ge-Anodenmaterial durch magnesiothermische Reduktion von GeO_2 . b) Delithiierungs-Kapazitätskurven und c) Coulomb-Effizienz-Kurven bei Zyklieren unter konstantem Strom von Ge-basierten Elektroden, einschließlich $p\text{-Ge}$, kommerziellem Ge, Ge (Ar/H_2) (reduziert in einer Ar/H_2 -Atmosphäre (95:5 Vol-%)) und Ge(komm- GeO_2) (aus kommerziellem GeO_2 hergestelltes Ge) bei 0.1 C (1. Zyklus) und 1 C (folgende Zyklen). Cutoff-Spannungen: 0.01 und 1.5 V . Wiedergabe aus Lit. [76] mit Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2014.



Schema 3. a) Verfahren zur NW-Synthese. Ein vorbehandeltes Edelstahlsubstrat wird mithilfe einer einfachen Glasapparatur in die Dampfphase eines hochsiedenden Lösungsmittels gesetzt. Die Temperatur des Körbchens wird allmählich auf 430°C erhöht, und dann wird die Germaniumvorstufe injiziert. Das Wachstum verläuft über den bekannten VLS-Mechanismus. b) Kumulative Auswirkungen der Zyklisierung auf die NW-Architektur. Die reine Ge-NW-Anordnung wird als Folge des Lade-/Entladeprozesses in ein poröses Netzwerk aus aktivem Material umgewandelt. Die Umwandlung tritt während der ersten 100 Zyklen auf. Wiedergabe aus Lit. [82] mit Genehmigung American Chemical Society, Copyright 2014.

tragenden Ge-Nanodrahtelektroden zeigten ausgezeichnete Kapazitätseigenschaften (eine Kapazität von 900 mA h g^{-1} bei einer Rate von 1 C) mit nur geringer Abschwächung beim Zyklisieren (0.01 % pro Zyklus). Außerdem berichteten Kennedy et al. (Schema 3)^[82] über eine hohe Kapazitätsstabilität, bei der noch nach 1100 Zyklen bei 0.5 C Kapazitäten von 900 mA h g^{-1} erhalten wurden. Die hohe Leistungsfähigkeit wird der Umwandlung der Ge-Nanodrähte in ein kontinuierliches poröses Netzwerk zugeschrieben.

Darüber hinaus vertrugen kristalline Ge-Nanodrahtfilme, die über einen elektrochemischen Flüssig-flüssig-fest(ec-LLS)-Wachstumsprozess generiert wurden,^[79] eine stabile Entladekapazität von 973 mA h g^{-1} bei 1 C (d.h. 1624 mA g^{-1}) nach 20 Zyklen. Die spezifische Kapazität einer ähnlichen ionenstrahlgemischten Ge-Elektrode erreichte schließlich 1500 mA h g^{-1} bei Zyklisierungsraten von 0.2–1.6 C nach 25 Zyklen.^[80]

2.2.2.2. Elektroabscheidung und andere Techniken

In einer interessanten Arbeit wurde eine Elektroabscheidung aus ionischer Flüssigkeit verwendet, um dreidimensional geordnete, makroporöse (3DOM-)Filme bei Raumtemperatur herzustellen.^[83] Das 3D-geordnete makroporöse Ge lieferte eine reversible Kapazität von 1024 mA h g^{-1} und nur einen geringen Kapazitätsverlust auf 844 mA h g^{-1} nach 50 Zyklen bei 0.2 C. Anoden aus einer Ge-Nanoröhrchenanordnung, die mittels templatgestützter Elektroabscheidung aus einer ionischen Flüssigkeit hergestellt wurde, zeigten nach 250 Zyklen bei 0.2 C eine Kapazitätserhaltung von 98 % bezogen auf den 50. Zyklus (1025 mA h g^{-1}). In einer anderen Untersuchung wurde Germanium mittels CVD mit Hochfrequenzplasma auf Nickel-Nanokegel-Anordnungen elektrochemisch abgeschieden^[84]

und zeigte nach 50 Zyklen eine reversible spezifische Kapazität von 468 mA h g^{-1} bei einer Rate von 0.5 C.

Zusätzlich zu den erwähnten, kristallinen Ge-Nanodrähten wurde auch über amorphe Ge-Nanoröhrchen berichtet.^[85] Amorphe Ge-Nanoröhrchen, die mithilfe einer Templat-technik direkt auf metallischen Stromableitersubstraten synthetisiert wurden, lieferten nach 20 Zyklen reversible Kapazitäten von ca. 1300 mA h g^{-1} bei 0.05 C (1 C = 1600 mA h g^{-1}) und hatten bei 2 C eine Restkapazität von bis zu 700 mA h g^{-1} mit einer Coulomb-Effizienz von mehr als 99 %. Doppelt aktive Sn/Ge-Nanodrahtanordnungen, die durch Lösungsmittel-Dampf-Züchtung (solvent-vapor-growth, SVG) hergestellt wurden, zeigten nach 50 Zyklen bei 0.5 C Kapazitäten von mehr als 1000 mA h g^{-1} (1245 mA g^{-1} bei mit Sn angeimpftem Si und 640 mA g^{-1} bei mit Sn angeimpftem Ge).^[86]

Die hohen Erstentlade-/Erstladekapazitäten von bindemittelfreien Ge-Elektroden sind beeindruckend. Weiterhin ist zu erwarten, dass die Langzeit-Zyklisierungseigenschaften die realistischen Anforderungen für Ge-Anodenmaterialien erfüllen sollten.

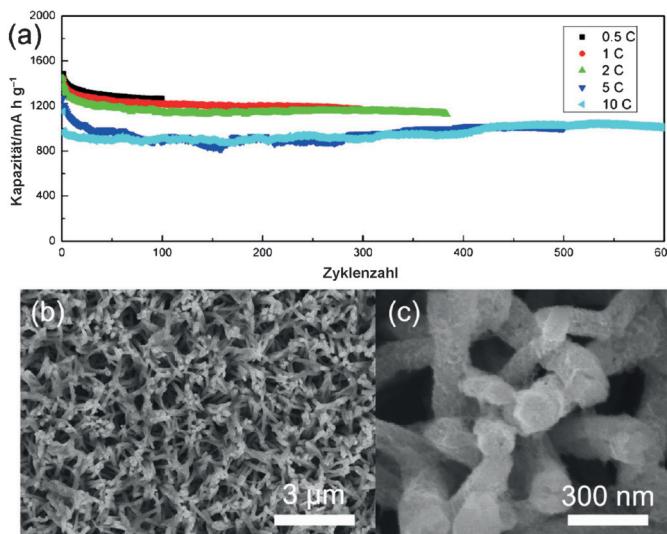
Bei Batterieanwendungen sind für eine kommerzielle Nutzung Entlade-/Ladekapazitäten mit hohen Strömen wesentlich. Im Allgemeinen sinken die reversiblen Kapazitäten von bindemittelfreien Ge-Elektroden bei geringen Stromdichten von 0.1–0.5 C nach 200–1100 Zyklen auf $900\text{--}1200 \text{ mA h g}^{-1}$.^[82,87] Darüber hinaus hatten die (bindemittelfreien) Ge-Nanodrähte, die von Mullane et al. hergestellt wurden,^[88] eine hohe Ratenstabilität mit einer Entladekapazität von 800 mA h g^{-1} bei einer Entladerate von bis zu 10 C.

Ein antimonumwickelter Germaniumdraht erzeugte eine reversible Kapazität von mehr als 1000 mA h g^{-1} über 400 Zyklen mit minimalem Kapazitätsverlust bei 40 C (40000 mA g^{-1}). Diese bemerkenswerte Stabilität des C-Faktors ist der Kern-Schale-Struktur der Ge-Sb-Nanodrähte zuzuschreiben.^[89] Allerdings bedarf es für ein tiefergehendes Verständnis der strukturellen und chemischen Folgen der Kern-Schale-Struktur sowie des Beitrags von Sb weiterer Untersuchungen.

Die Legierungs-/Entlegierungsreaktion ist die wesentliche Ursache für die unvermeidbare Volumenausdehnung und die elektrochemische Pulversierung des aktiven Elektrodenmaterials. Bisher standen die Vorteile von bindemittelfreien Elektroden im Vordergrund. Der zweite Weg ist eine Nanostrukturierung der Ge-Materialien, worauf wir im folgenden Abschnitt eingehen. Der dritte Weg zur Umgehung der Pulversierung von reinen Ge-Elektroden während der Li-Zyklisierung umfasst die Einführung von Sekundärphasenoxiden zum Abfangen der Volumenexpansion. Obwohl einige Berichte über nanostrukturierte Ge-Materialien vorhanden sind, gibt es doch kaum Beispiele, deren Beschreibung lohnenswert wäre. Ge-beschichtete, lithiierte CuO-Nanostäbchen, die durch Vakuumverdampfung synthetisiert

wurden, wiesen nach 100 Zyklen bei einer Stromdichte von 1000 mA g^{-1} eine Kapazitätserhaltung von mehr als 95 % auf.^[90] In einem anderen Beispiel zeigten $\text{TiO}_2@\text{Ge}$ -Kern-Schale-Nanostäbchenanordnungen, die über ein hydrothermales Verfahren mit nachfolgendem Radiofrequenz-Magnetron-Sputtern hergestellt wurden, eine langanhaltende Zyklusstabilität (700 mA h g^{-1}) bei 5000 mA g^{-1} nach 600 Zyklen.^[91] Es liegt auf der Hand, dass nanostrukturierte Ge-Materialien weiterer Untersuchungen bedürfen. Dass die Entwicklung von nützlichen nanostrukturierten Materialien für Energieanwendungen erfolgversprechend sein kann, zeigt sich in der Forschung zu graphenbasierten Elektroden und titanbasierten Solarzellen.

Kürzlich wurde gezeigt, dass Ge/LiCoO_2 -Vollzellen,^[92] in denen germaniumbeschichtetes Cobaltoxid als Anodenmaterial verwendet wurde, hohe Energiedichten von 475 Wh kg^{-1} und hohe Leistungsdichten von 6587 W kg^{-1} aufweisen (Abbildung 5). Im Hinblick auf eine Zielkapazität von $180\text{--}200 \text{ Wh kg}^{-1}$ ^[4a] ist es also nicht nur möglich, die erforderlichen unmittelbaren Anforderungen an die Bauteileistung zu erfüllen, sondern sie in naher Zukunft sogar zu übertreffen.



Zusammenfassend haben sich reine Ge-Nanodrähte und -Nanoröhren wegen ihrer ausgezeichneten elektrochemischen Leistung als vielversprechende LIB-Anodenmaterialien erwiesen. Die jeweilige Struktur und Morphologie kann jedoch entscheidend für die Leistung von reinen Ge-Materialien über lange Lebensdauern hinweg sein. Wie bereits früher gezeigt, kann eine verbesserte Lebensdauer von Ge-Elektroden der porösen Struktur,^[76] einer raschen Li⁺-Diffusion und einer amorphen Ge-Phase zugeschrieben werden.^[87] Die poröse Struktur sowie die kurzen Diffusionswege von reinen Ge-Materialien erklären die kurzfristige

Zyklusleistung von Ge-basierten Elektroden womöglich zufriedenstellend – sie reichen jedoch keineswegs als alleinige Erklärung für die langfristigen Leistungen der Ge-basierten Elektroden aus. Der Grund hierfür ist, dass die reine, poröse Struktur wegen der starken Legierungs-/Entlegierungsreaktion ungeachtet der Porosität nach längerem Zyklisieren letztlich auch zusammenbrechen wird. Zur Verbesserung der Leistung von reinen Ge-basierten Elektroden könnten zwei Faktoren hilfreich sein: 1) die Zugabe von kohlenstoffhaltigen Materialien, die in die Hohlräume des nanostrukturierten Ge eindringen können und als wirksamer Puffer zum Auffangen der Volumenexpansion während des Zyklisierens dienen können, und 2) das Vorhandensein und die Verteilung von amorphem Ge.^[63, 64, 67, 69] Der Mechanismus der Li-Speicherung in reinem Germanium ist nach wie vor nicht vollständig verstanden. Untersuchungen der komplexeren Hybridstrukturen werden helfen, Details dieses Mechanismus aufzuklären und den erwünschten Leistungseigenschaften dadurch einen Schub zu verleihen.

2.3. Germanium-Kohlenstoff-Hybride

2.3.1. Germanium-Graphen-Hybride

Um die Volumenänderung der Metallelektronenmaterialien abzupuffern, wurden verschiedene Strategien, wie die Nanostrukturierung oder der Einbau einer Pufferschicht (z. B. einer Kohlenstoffmatrix), entwickelt. Graphen ist hierfür besonders interessant, da es über eine große spezifische Oberfläche ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$),^[93] eine ausgezeichnete Elektronenmobilität (ca. $15\,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 300 K),^[94] eine hohe Wärmeleitfähigkeit (ca. 3000 W m K^{-1} bei Umgebungstemperatur)^[95] sowie ein planares, sp²-hybridisiertes Kohlenstoffgerüst verfügt.^[96] Dieses Kohlenstoffallotrop wird oft als Matrix für anorganische Elektrodenmaterialien verwendet,^[23, 97–100] und man nimmt an, dass es bei den aktiven Materialien eine höhere reversible Kapazität aufrechterhält.^[101, 102] Jüngste Untersuchungen an folienähnlichen Sb/Graphen-Hybriden^[27] und Ni@Graphen-Dotter@Schale-Strukturen stützen diese Überlegung. Zum Beispiel wurde an Sb/Graphen^[27] bzw. Ni@Graphen^[103] eine erste Entladekapazität (Li-Aufnahme) von 1034 mA h g^{-1} bzw. eine stabile Zykluskapazität von 490 mA h g^{-1} nach 100 Zyklen bei 1000 mA g^{-1} gemessen.

In einer aktuellen Übersicht wurden sechs verschiedene Strukturmodelle für Graphen und anorganische Nanopartikelkomposite zusammengefasst, die Kanäle für die Li-Aufnahme-/Freisetzung zeigen. Dies liefert eine gute Grundlage für zukünftige Arbeiten.^[104]

2.3.1.1. Ankermodell

Dies ist die häufigste Struktur für graphenfixierte Komposite. Im Ankermodell sind elektrochemisch aktive Nanopartikel auf der als inaktiver Bestandteil fungierenden Graphenoberfläche verankert.^[104] 2012 wurde über Nanokomposite aus in situ mit Natrium reduzierten Ge-Nanopartikeln und Graphen berichtet, die nach 15 Zyklen bei 200 mA g^{-1} eine reversible Kapazität von 532 mA h g^{-1} zeigten.^[105] Ge/

rGO-Nanokomposite (rGO = reduziertes Graphenoxid), die über eine solvothermale Behandlung mit anschließender Wasserstoffreduzierung hergestellt wurden, zeigten hingegen nach 150 Zyklen bei 2000 mA g^{-1} noch bessere reversible Kapazitäten von 690 mA g^{-1} .^[106]

Ein vielversprechender Weg zur Verbesserung der Li-Zyklenleistung von LIBs ist die chemische Funktionalisierung von Graphen. Diese kann eine starke chemische Bindung zwischen aktiven Materialien (Metallnanostrukturen) und funktionellen Gruppen im Graphen und dadurch eine Immobilisierung des Metalls in einem zwei- oder dreidimensionalen Graphenkomposit ermöglichen. Ein schwammähnliches Material aus N-dotiertem Graphen und wasserstoffreduzierten Germanium-Quantenpunkten (Ge/GN-Schwamm) erbrachte nach 50 Lade-/Entladezyklen bei 100 mA g^{-1} eine Kapazität von 1258 mA h g^{-1} .^[107] Amphiphile polymerbeschichtete rGO-Ge-NPs (PSS-rGO-Ge-NPs; NP = Nanopartikel),^[108] die über ein wässriges Lösungsverfahren erhalten wurden, lieferten nach 80 Zyklen bei einer Stromdichte von 50 mA g^{-1} eine reversible Kapazität von 760 mA h g^{-1} .

In Anbetracht der Tatsache, dass die chemische Bindung von Ge zu kohlenstoffhaltigen Materialien ähnlich ist wie jene zu Elementen wie N^[55,109] und S,^[110] fassen wir hier auch kurz andere Matrixmaterialien außer Graphen zusammen. Metall-Polymer-Elektrodenmaterialien bieten einen interessanten, alternativen Ansatz, bei dem die Matrix auch eine Art Bindemittel ist, das sich verformen und Volumenausdehnungen aufnehmen kann. Ein Nano-Ge/Polypyrrol-Komposit^[111] erbrachte eine Entladekapazität von 1014 mA h g^{-1} nach 50 Zyklen bei 0.2 C (basierend auf Ge). Ge/cyclisiertes-Polyacrylnitril (PAN) ergab eine Entladekapazität von 700 mA h g^{-1} nach 100 Zyklen bei 1 C .^[55] Polymer-dekorierte Ge-Nanopartikel könnten wegen des großen Molekulargewichts des Polymers eine geringere Kapazität liefern. Demzufolge scheinen Matrixmaterialien mit niedrigeren Molekulargewichten vielversprechender zu sein. Leichter, N-dotierter Kohlenstoff kann ebenfalls mit Ge über eine Ge-N-Bindung^[109] (zwischen Ge-Nanopartikeln und der Kohlenstoffmatrix) kombiniert werden, um ein dreidimensionales N-dotiertes Kohlenstoff/Ge-Kompositmaterial zu generieren. Das Kompositmaterial hat eine poröse Struktur, die die Volumenausdehnung der Ge-Partikel während des Li-Zylkisierens effektiv auffangen sollte. Hierfür wurden Kapazitäten bis zu 1240 mA h g^{-1} bei 100 mA g^{-1} und bis zu 813 mA h g^{-1} bei 500 mA g^{-1} nach 90 Zyklen berichtet (Abbildung 6).^[109] Interessanterweise zeigten Ge-Nanodrähte, die chemisch mit Dodecanthiol dekoriert waren, ausgezeichnete elektrochemische Eigenschaften^[110] (eine reversible spezifische Kapazität von 1130 mA h g^{-1} nach 100 Zyklen bei einer Entladerate von 0.1 C). Darüber hinaus konnten Vollzellen unter Verwendung der hergestellten Ge-Nanodrahtanode und einer

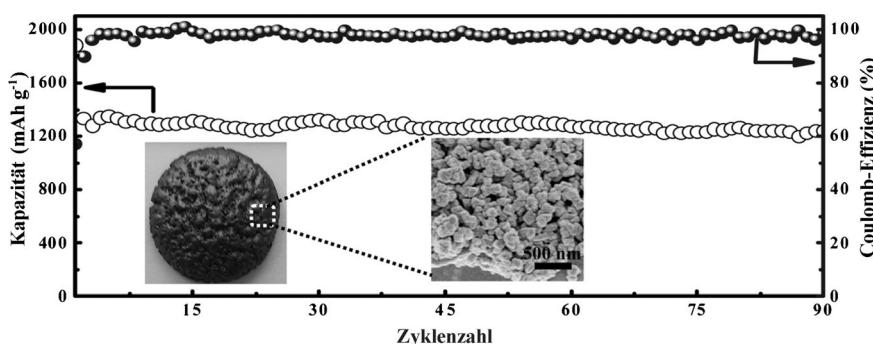


Abbildung 6. Zyklenleistung und zugehörige Coulomb-Effizienz einer typischen Ge@C-N-Elektrode bei 100 mA g^{-1} . Der Einschub ist eine FE-SEM-Aufnahme (FE = Feldemission) eines typischen Ge@C-N-Hybrids. Wiedergabe aus Lit. [109] mit Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2014.

LiFePO₄-Kathode Leuchtdioden (LEDs) und Audiogeräte betreiben.

Verankertes Germanium sollte eine stabile Kapazitätsleistung liefern. Es ist jedoch nicht klar, wie starke chemische Bindungen mit hoher Dichte zwischen Germanium und Graphen geschaffen werden können, da Germanium inhärent funktionelle Oberflächengruppen fehlen.

2.3.1.2. Umwickelte, sandwichähnliche und verkapselte Modelle

Ein guter Ansatz zur Herstellung von umwickelten oder sandwichähnlichen Graphen/Ge-Kompositen ist die CVD.^[112] Ein mittels CVD hergestelltes, sandwichähnliches Ge-Graphen-Nanokompositmaterial (45.3 Gew.-% Ge)^[113] zeigte z.B. eine stabile Langzeit-Zyklenleistung mit einer Kapazität von 675 mA h g^{-1} nach 400 Zyklen bei 400 mA g^{-1} . Dies wurde der gleichmäßigen Verteilung von hochwertigen Ge-Partikeln zugeschrieben, die in einem flexiblen Graphengerüst eingebettet waren. Ein ähnliches 3D-Ge@Graphen auf vertikal ausgerichtetem Graphen (VAGN),^[114] in dem Ge-Nanopartikel mithilfe Mikrowellenplasma-unterstützter chemischer Gasphasenabscheidung (MPECVD) umwickelt und gleichmäßig auf VAGN verteilt wurden, zeigte eine Li-Speicherfähigkeit von 1014 mA h g^{-1} nach 90 Zyklen bei 260 mA g^{-1} . Die Elektrode bewahrte selbst bei 13000 mA g^{-1} noch eine Kapazität von 420 mA h g^{-1} . In einem anderen, verwandten nanostrukturierten Material ergaben graphen-umwickelte Ge-NWs eine hohe spezifische Kapazität von 1059 mA h g^{-1} bei 4.0 C und einer langen Lebensdauer von 200 Zyklen (Abbildung 7).^[112] Diese Daten scheinen darauf zu schließen, dass Ge-Nanopartikel, die mit Graphen in einer umwickelten oder sandwichähnlichen Struktur kombiniert sind, eine stabile reversible Kapazität von ca. 1000 mA h g^{-1} bei verschiedenen Stromdichten über langes Zylkisieren hinweg erreichen können. Diese drei Eigenschaften sind das oberste Ziel für Energiespeichersysteme. Jedes System, das gute Werte für alle drei Größen verspricht, sollte offensiv untersucht werden.

Außer dem CVD-Verfahren lassen sich auch andere Wege zum Aufbau von 3D-strukturierten Ge-Graphen-Kompositen einschlagen. Einige andere Alternativen finden sich in diesem Absatz. So wurde eine chemische Reduktion verwendet, um

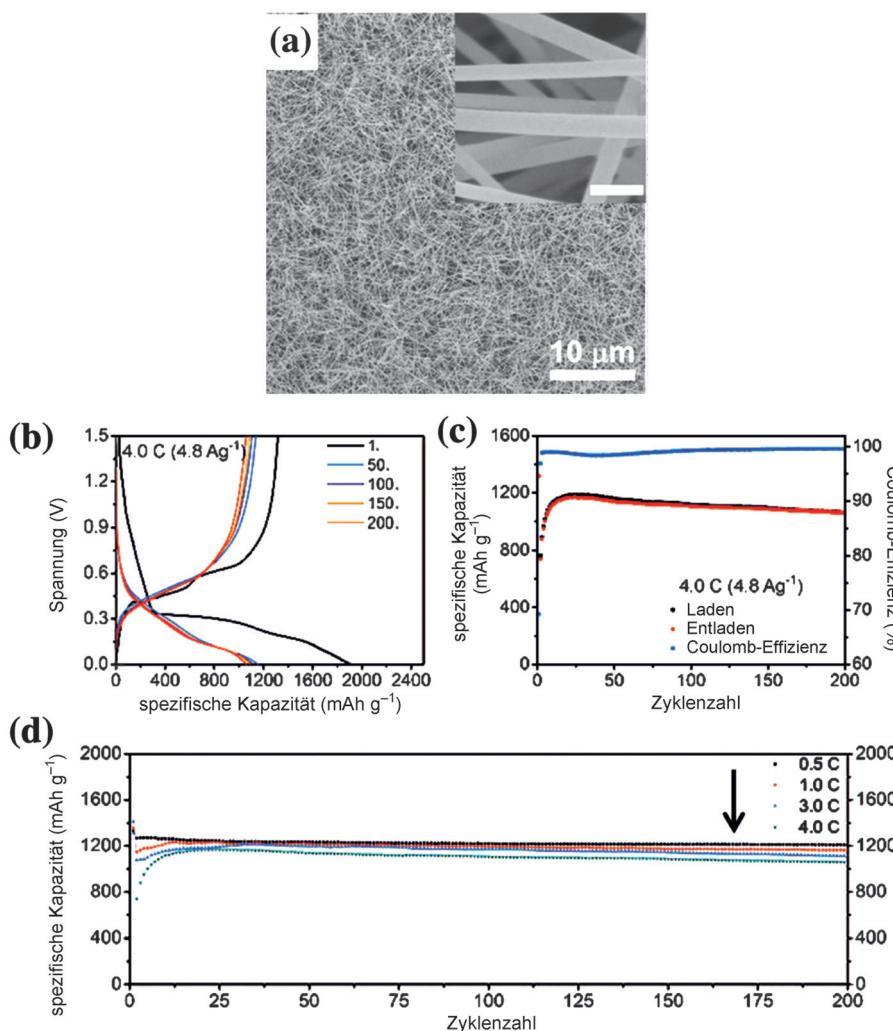


Abbildung 7. a) SEM-Aufnahmen von unbehandelten Ge-NWs (Maßstabsbalken im Einschub: 200 nm). b) Spannungsprofile eines GN/Ge-NW zwischen 0.001 und 1.5 V bei einer Rate von 4.0 C. c) Zyklenleistung eines GN/Ge-NW und Coulomb-Effizienz bei einer Entladerate von 4.0 C. d) Zyklenleistung eines GN/Ge-NW bei Entladeraten von 0.5 bis 4.0 C. Im ersten Zyklus wurde die Halbzelle mit einer Rate von 0.05 C geladen und entladen. Wiedergabe nach Lit. [112] mit Genehmigung von Wiley-VCH, Copyright 2013.

Ge-Nanopartikel auf oder zwischen Graphen-Nanoblättern zu verteilen.^[115] Die resultierenden 3D-Kompositmaterialien bewahrten nach 50 Zyklen bei 160 mA g⁻¹ eine Kapazität von ca. 832 mA h g⁻¹. In einer weiteren Untersuchung wurde mittels Wasserstoffreduktion eine interessante schwammähnliche Struktur hergestellt, die durch Graphen und amorphen Kohlenstoff verkapselfte, kristalline Ge-Partikel enthielt.^[107] Diese Elektrode lieferte nach 50 Zyklen bei 100 mA g⁻¹ eine reversible Kapazität von 1258 mA h g⁻¹. Die verbesserte Li-Speicherfähigkeit wurde einem Poren-Memoryeffekt sowie einer hochleitfähigen, N-dotierten 3D-Graphenmatrix zugeschrieben. Nicht zu vergessen sind selbstverständlich physikalische Routen, z.B. ein Entladungsplasma, die eine beachtliche Rolle bei der Bildung von Nanokompositen aus Ge auf mehrlagigen Graphenschichten spielen können.^[116] Diese Komposite können eine Kapazität von 846 mA h g⁻¹ und eine Kapazitätserhaltung von 86% nach 50 Zyklen bei einer Entladerate von 0.4 C liefern.

Kapazität von 1400 mA h g⁻¹ nach 50 Zyklen bei einer Stromdichte von 1600 mA g⁻¹ liefert. Es ist offensichtlich, dass Kern-Schale-Ge/Graphen-Komposite äußerst stabile Kapazitäten liefern. Dennoch sind tiefgehende Untersuchungen zum Zusammenhang von Struktur- und Leistungseigenschaften solcher Nanokomposite erforderlich. Die frühen Ergebnisse sind zwar vielversprechend, müssen jedoch noch besser verstanden werden. Zudem müssen die Reproduzierbarkeit und die Zuverlässigkeit für jede Kombination nachgewiesen werden. Außer blattähnlichem Graphen wurde auch amorpher Kohlenstoff für eine Verwendung in Ge-Nanokomposit-Anodenmaterialien untersucht.

2.3.2. Ge und amorpher Kohlenstoff

Amorpher Kohlenstoff ist ein preiswertes, vielgenutztes Material, das sich leicht in industriellen Mengen herstellen lässt. In LIB-Anwendungen wird amorpher Kohlenstoff ver-

Bei Graphen/Ge-Kompositen mit umwickelten oder sandwichähnlichen Strukturen wurden also stabile Kapazitäten (ca. 1000 mA h g⁻¹) und Zykleneigenschaften nachgewiesen. Es bleibt jedoch eine Herausforderung, eine gleichmäßige äußere Graphenschicht auf preisgünstige Weise zu erzielen. Außerdem ist die Bildung von starken und gleichmäßig verteilten chemischen Bindungen zwischen aktiven Ge-Materialien und Graphen weiterhin ein im Wesentlichen zufälliger/heuristischer Prozess. Im folgenden Absatz verlagert sich der Schwerpunkt zu vergleichbaren Strukturen, in denen Ge bessere Chancen zur Herstellung von engen Kontakten mit Graphen hat.

Die reversible Kapazität von mittels Ultraschall generierten Kern-Schale-Produkten aus Germanium und reduziertem Graphenoxid (Ge-rGO) verblieb nach 50 Zyklen bei 0.1 C bei 1100 mA h g⁻¹.^[54] Dies ist mehr als bei Ge-Nanokristallen (800 mA h g⁻¹), was eine Folge der schützenden Wirkung der Oberflächen-Kohlenstoffschichten ist. Einige besondere Verfahren, etwa die Verkapselung von Ge-Nanodrähten mit Graphen durch Lichtbogenentladung,^[117] sind ebenfalls von Interesse. Diese Ge@Graphen-Komposite setzen sich aus einer Graphenhülle und einem metallischen Ge-Nanodrahtkern zusammen, der eine reversible spezifische

wendet, um eine leitfähige, kompakte Außenschicht auf der Oberfläche von Ge-NPs zu erzielen, die nicht nur als Pufferschicht zum Abfangen der Volumenexpansion des Germaniums während des Zyklierens fungiert, sondern auch zur Bildung eines stabilen Solid Electrolyte Interface (SEI) beiträgt. Es stehen mehrere Synthesewege zur Verfügung, um die Nanopartikel mit einer kohlenstoffhaltigen Schicht zu versehen. Dabei ist es unerlässlich, Veränderungen bei Bedeckung und Gleichmäßigkeit zu verstehen, denn diese beiden Eigenschaften tragen zur Gesamtfähigkeit der verschiedenen Kohlenstoffbeschichtungen bei, Volumenänderungen aufzufangen.

2.3.2.1. Pyrolyse eines Polymers

Viele verschiedene Polymere lassen sich ohne Weiteres pyrolytisch zersetzen (Verkohlung) und können zur Beschichtung der Oberfläche von aktiven Spezies verwendet werden. Die starke Haftung zwischen Ge und dem Polymer führt zu einer starken und hochwertigen amorphen Kohlenstoffschicht mit großer spezifischer Oberfläche auf den Ge-Nanopartikeln. Daher ist die Pyrolyse von polymerbeschichteten Nanopartikeln ein vielversprechender Ansatz, um das Problem der Volumenexpansion während des Li-Zyklierens abzupuffern, was wiederum die elektrochemische Leistung der Ge-basierten Anoden verbessern kann.

Bereits 2008 zeigten kohlenstoffverkapselte Ge-Nanopartikel,^[118] die durch Festphasenpyrolyse eines thermisch polymerisierten Tetraallylgermans erhalten wurden, eine erste Ladekapazität von 923 mA h g^{-1} bei einer Stromdichte von 150 mA g^{-1} . (Hinweis: Tetraallylgerman (TA-Ge) wurde bei etwa 250°C in einer Argonatmosphäre zu PTA-Ge polymerisiert.^[118, 119]) Später wurde über hohe reversible Kapazitäten bei Ge-NP-Kohlenstoffhybrid-Anoden berichtet, die mittels Pyrolyse von Poly(styrol-*b*-isopren) erhalten wurden.^[120] Hier wurde eine hohe Li-Insertionskapazität von $(1600 \pm 50) \text{ mA h g}^{-1}$ über bis zu 50 Zyklen bei 1 C beobachtet. Des Weiteren wurde bei kohlenstoffverkapselten Ge- und GeO_x -Nanodrähten, die durch Pyrolyse von organisch-anorganischen Hybriden erhalten wurden, nach 500 Zyklen bei 10 C eine Entladekapazität von ca. 770 mA h g^{-1} gefunden.^[121] Diese bessere Entladeratenleistung und längere Lebensdauer sind recht vielversprechend.

2.3.2.2. Thermische Zersetzung

Die Sol-Gel-Technik ist eine bewährte Strategie zur Herstellung von Nanopartikeln. Zum Beispiel lassen sich mittels thermischer Zersetzung von Ge-Citrat-Komplexen nanometergroße, über hoch porösen Kohlenstoff verbundene Ge-Kristallite herstellen.^[122] Die daraus resultierenden Anoden zeigten selbst nach 1000 Zyklen bei einer Entladerrate von 0.5 C eine Kapazitätserhaltung von beinahe 98.8% (1232 mA h g^{-1}). Vergleichbare Ergebnisse wurden auch an anderer Stelle veröffentlicht.^[123, 124] Es ergaben sich die folgenden Leistungsmerkmale: In einer Studie wurde für mesoporöse Ge@C-Kugeln, die durch thermische Zersetzung eines Ge-Brenzcatechin-Komplexes hergestellt wurden (Abbildung 8), nach 100 Zyklen bei 0.1 C eine Entladekapazität

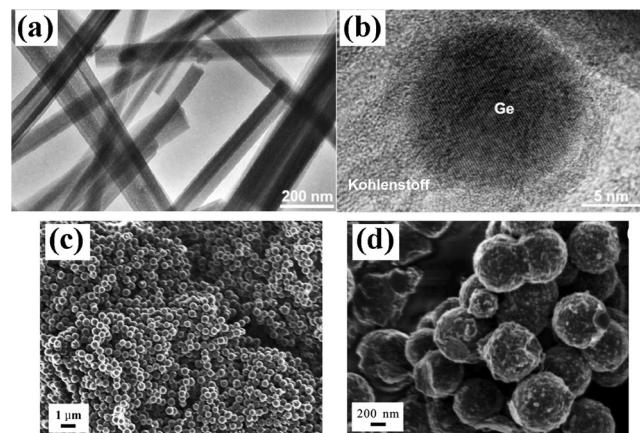


Abbildung 8. a, b) TEM-Aufnahmen von Ge/C-Nanodrähten. Wiedergabe aus Lit. [121] mit Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2014. c, d) SEM-Aufnahmen von mesoporösen Ge@C-Kugeln. Wiedergabe aus Lit. [123] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry, Copyright 2014.

von 1099 mA h g^{-1} erhalten.^[123] Kürzlich wurde eine hohe Kapazitätserhaltung unter langer Zyklierung bei Ge-Kohlenstoff-Hybridnanopartikeln, die über Reduktion und Verkohlung eines Germanium-Chelatkomplexes synthetisiert wurden, beobachtet: 895 mA h g^{-1} über 2000 Zyklen bei einer Entladerrate von 2 C.^[125] In einer anderen Studie wurde über eine hohe spezifische Kapazität von 1360 mA h g^{-1} bei 1 C für ein kohlenstoffgefülltes Ge-Hybridmaterial berichtet, das über eine thermische Verdampfung von Ge-Pulvern mit anschließender Zersetzung der Citronensäure erhalten wurde.^[124]

Zusammengefasst lassen sich bei Ge/C-Nanopartikeln, die über einfache thermische Zersetzungsverfahren hergestellt werden, dauerhafte reversible Kapazitäten bei hohen Stromdichten erreichen. Solche Techniken ergeben eine gleichmäßige Kohlenstoffbedeckung/-Verteilung und nanokristalline Ge-Partikel. Weitere Untersuchungen sollten sich mit der Sol-Gel-Herstellung von Ge/C-Kompositen mit verschiedenen Morphologien und 3D-Strukturen beschäftigen.

2.3.2.3. Chemische Gasphasenabscheidung

Auch die CVD hat sich als brauchbarer Weg zur Herstellung von amorphen Kohlenstoffbeschichtungen erwiesen.^[126] 2011 wurde über kohlenstoffummantelte, einkristalline Ge-Nanodrähte berichtet, die durch eine Fest-flüssig-Lösung(SLS)-Methode mit anschließender CVD hergestellt wurden.^[127] Die resultierende Anode ergab eine hohe reversible Ladekapazität von 963 mA h g^{-1} bei einer Rate von 0.5 C (d.h. 400 mA g^{-1}) nach 100 Zyklen. Einige vergleichbare Ergebnisse wurden für CVD-hergestellte Ge-3D-Graphen-Strukturen^[23] und Ge@C-Kern-Schale-Strukturen berichtet, die über Mikrowellenplasma-gestützte CVD (MPCVD) hergestellt wurden. Diese Materialien lieferten reversible Kapazitäten von 1140 mA h g^{-1} bei 0.33 C über 100 Zyklen bzw. 734 mA h g^{-1} über 100 Zyklen bei einer Stromdichte von 800 mA g^{-1} .^[128] Ähnliche, mittels CVD hergestellte

Ge@amorpher-Kohlenstoff-Nanokomposite erbrachten über 200 Zyklen hohe Stromdichten von 600 mA g^{-1} .^[129]

2.3.2.4. Thermische Reduktion

Thermische Reduktionen, einschließlich magnesiothermischer und Wasserstoffreduktionen, werden häufig zur Herstellung von Si/C-Anodenmaterialien genutzt.^[130–132] Magnesiothermisch reduzierte Ge-Partikel lassen sich ebenfalls in einem adaptierten Prozess herstellen.^[133,134] Ein poröses Ge@C-Kompositmaterial,^[133] das mithilfe magnesiothermischer Reduktion und nachfolgender Säurekorrosion hergestellt wurde, lieferte nach 100 Zyklen bei einer Entladerate von 0.2 C eine reversible Kapazität von 790 mA h g^{-1} sowie eine reversible Kapazität von 440 mA h g^{-1} bei einer hohen Stromdichte von 1800 mA g^{-1} . Um die magnesiothermische Reduktion zu erleichtern, wurde auch Salz (NaCl) als Wärmefänger zugegeben, um nanoporöse Si- und Si/Ge-Komposite zu erhalten.^[134]

Gegenüber der magnesiothermischen Reduktion hat die Wasserstoffreduktion den Vorteil, dass keine Säurekorrosion erforderlich ist, was das Verfahren umweltfreundlicher gestaltet.^[135–139] Ein weiteres vielversprechendes Merkmal der Wasserstoffreduktion ist, dass in Ge/C-Hybriden verschiedene Arten von Hohlräumen, wie mesoporöses, hohles Ge^[136] und poröses amorphes Ge,^[140] erhalten werden können. Als ein Beispiel seien Nanodrähte aus porösem Kohlenstoff und Germanium (PC-Ge-NWs) genannt,^[135] die über SLS, gefolgt von Wasserstoffreduktion, erhalten wurden und eine spezifische Kapazität von 789 mA h g^{-1} im 50. Zyklus bei einer Stromdichte von 160 mA g^{-1} ergaben. Mesoporöse hohle Germanium@Kohlenstoff-Nanostrukturen,^[141] hierarchische Mikroporen/Mesoporen-Kohlenstoff/Ge(C/Ge)-Hybride^[137] und hohler Kohlenstoff mit verkapseltem Germanium (Ge@HCS; Abbildung 9)^[138] zeigten alle ähnlich hohe reversible Kapazitäten, z. B. 1137 mA h g^{-1} nach 200 Zyklen bei einer Rate von 0.2 C,^[141] 906 mA h g^{-1} bei 600 mA g^{-1} nach 50 Zyklen^[137] und 1000 mA h g^{-1} bis zu 100 Zyklen bei einer Rate von 0.4 C.^[138]

Außerdem bieten zwei weniger bekannte Verfahren eine offenere Design-Philosophie zur Herstellung von Ge@C-Hybriden. 1) Durch Verkohlen in einer *n*-Hexan-Atmosphäre konnten Ge@C-Kern-Schale-Nanostrukturen synthetisiert

werden,^[142] die bei einer Stromdichte von 500 mA g^{-1} nach 50 Zyklen eine spezifische Kapazität von 985 mA h g^{-1} lieferten; 2) mithilfe eines Tandem-Plasmareaktionsverfahrens erhaltene Ge-C-Komposite^[143] lieferten eine Kapazität von 980 mA h g^{-1} bei 2000 mA g^{-1} , zeigten also weniger als 2 % Kapazitätsverlust über 100 Zyklen.

Es scheint, dass kompakte Kohlenstoffüberzüge auf Ge@C-Nanostrukturen bei hohen Stromdichten und über lange Zylklisierungszeiten hohe Li-Speicherfähigkeiten ermöglichen. Die obengenannten Hochtemperaturverfahren erzeugen zwei wesentliche Merkmale, die wahrscheinlich für die Bildung von Hochleistungsanoden und LIB-Systemen von Bedeutung sind: 1) eine ausgezeichnete kristalline Ge-Phase und 2) eine hoch poröse Mikrostruktur, in der amorpher Kohlenstoff homogen verteilt werden kann, wodurch die Volumenexpansion während des wiederholten Li-Zylklisierens effizienter aufgefangen werden kann.

2.3.3. Ge-CNT(CNF)-Hybride

Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) sind Allotrope des Kohlenstoffs mit einer zylindrischen Nanostruktur. Sie finden Anwendungen in LIB-Elektrodenmaterialien, da sie über außergewöhnliche thermische, mechanische und elektrische Eigenschaften verfügen. CNTs können in einwandige (single-walled, SWCNTs) und mehrwandige Nanoröhren (multi-walled, MWCNTs) unterteilt werden. Im Allgemeinen werden CNTs bei der Verwendung in den Elektroden der LIBs als Leiter eingesetzt, die Ruße ersetzen.

Anfang 2011 wurden freistehende 3D-Elektroden beschrieben,^[144] die mithilfe eines CVD-Verfahrens hergestellte Ge-NPs und SWCNTs enthielten und eine Kapazität von 983 mA h g^{-1} mit bis zu 3 V gegen Li/Li⁺ ergaben. Später wurde die aktive Rolle der SWCNTs von Forney et al. bestätigt,^[145] die zeigten, dass SWCNTs die spezifische Kapazität (1100 mA h g^{-1} mit 1 % SWCNTs) und Entladeratenleistung (80 % Kapazitätserhaltung bei einer Entladerate von 1 C) signifikant verbessern und die Energiedichte in Vollzellbatterien um 20–25 % erhöhen können. Kürzlich wurden auch ionische Flüssigkeiten verwendet, um elektrochemisch abgeschiedene Ge-NP/CNT-Hybridmaterialien herzustellen,^[146] die nach 100 Zyklen bei 0.2 C eine reversible Kapazität von 810 mA h g^{-1} lieferten.

Die Verwendung von CNTs als Stromableiter kann allmählich mit der von herkömmlicher Kupferfolie konkurrieren. Durch Nutzung von vertikal ausgerichteten CNT-Anordnungen (VACNTs) als 3D-Stromableiter auf einem Ge-Film wurde eine hohe reversible Kapazität von 1314 mA h g^{-1} nach 100 Zyklen bei 0.2 C erhalten.^[147] Ähnliche Ergebnisse fanden sich mit Materialien aus vertikal ausgerichteten MWCNTs und polykristallinem Ge (über CVD) sowie aus MWCNTs und amorphem Ge (mittels Radiofrequenz-Sputtern).^[148] Das zweite Material bewahrte eine spezifische Kapazität von 1096 mA h g^{-1} bei einer Stromdichte von 162 mA g^{-1} nach 100 Zyklen. Mittels Vakuumfiltration wurde unter Verwendung von Ge und CNT-Materialien eine flexible, papierähnliche Elektrode hergestellt.^[149] Diese Elektrode, die aus 32 % Ge und SWCNTs besteht, lieferte eine spezifische Entladekapazität von 417 mA h g^{-1} nach 40 Zyklen.

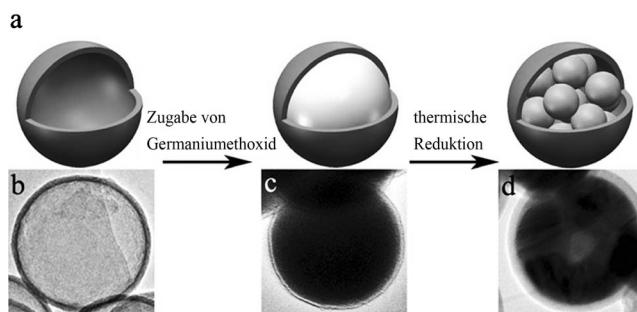


Abbildung 9. a) Einbau von Germanium in hohle Kohlenstoffkugeln. TEM-Aufnahmen von b) HCS, c) $\text{GeO}_2\text{@HCS}$ und d) Ge@HCS. Wiedergabe aus Lit. [138] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry, Copyright 2015.

bei einer Stromdichte von 25 mA g^{-1} . Durch die Entwicklung einer Passivierungsschicht mit SWCNTs mit großen spezifischen Oberflächen lässt sich insbesondere die thermische Sicherheit von Ge-NP:SWCNT-Elektroden verbessern.^[150] In Anbetracht der jüngsten Fortschritte bei CNTs und der vielen verfügbaren, preisgünstigen Syntheseverfahren wird sich in nächster Zukunft wahrscheinlich eine praktische Anwendung für Ge-CNT-Anodenmaterialien realisieren lassen.

Kohlenstoffnanofasern (CNFs) sind zylindrische Nanostrukturen mit Graphenschichten, die als gestapelte Kegel, Becher oder Platten angeordnet sind. Kohlenstoffnanofasern mit Graphenschichten, die zu perfekten Zylindern gerollt sind, werden als Kohlenstoffnanoröhren bezeichnet. Auch Kohlenstoffnanofasern finden zunehmend Interesse für eine Verwendung als Matrix in LIBs.^[151] Auch wenn Ge@CNF und Ge@C@CNF^[152] unter einem raschen Kapazitätsschwund leiden, erreichen flexible und selbsttragende Ge-CNFs (Abbildung 10, oberer Teil),^[153] die aus durch Elektrospinnen in CNFs verkapselten Ge-Nanopartikeln bestehen, eine reversible spezifische Kapazität von 1420 mA h g^{-1} nach 100 Zyklen bei 0.15 C . Selbst beim Zyklisieren bei 1 C bewahren sie nach 250 Zyklen noch eine reversible spezifische Kapazität von 829 mA h g^{-1} . In einer weiteren Arbeit wurden in situ gezüchtete Germaniumcluster homogen in porösen stickstoffdotierten Kohlenstoffnanofasern (N-CNFs) unter Bildung von Ge/N-CNF-Hybriden verkapselt.^[154] Dieses Elektrodenmaterial liefert nach 50 Zyklen bei einer Stromdichte von 100 mA g^{-1} eine reversible Kapazität von 1267 mA h g^{-1} . In einer anderen Arbeit^[155] wurden Graphitnanofasern (GNFs) zur Herstellung eines Ge-NW/GNF-Kompositen verwendet. Dieses liefert nach 30 Zyklen bei 0.1 C eine spezifische Kapazität von ca. 1200 mA h g^{-1} .

Zusammengefasst kann die Verwendung von CNTs (oder CNFs) ein stabiles, nanoskaliges, elektrisches Gerüst zum Tragen von Ge-NPs zur Verfügung stellen, was zu einer dreidimensionalen Hybridelektrode führt. Folglich wurden für Ge-CNT- oder Ge-CNF-Kompositelektroden beachtliche elektrochemische Leistungen wie $1000\text{--}1400 \text{ mA h g}^{-1}$ nach 50–100 Zyklen bei einer Stromdichte von $100\text{--}200 \text{ mA g}^{-1}$ berichtet. Der Verwendung von CNTs (CNFs) stehen jedoch mehrere Hindernisse im Weg. Erstens müssen CNTs hinsichtlich der Kosten wettbewerbsfähig sowie in industriellem Maßstab produzierbar werden, um mit herkömmlichen Leitern (Ruße) oder Stromableitern (Kupferfolie) konkurrieren zu können. Zweitens ist das Auffangen der Volumenexpansion von Ge-Metall während des Zyklisierens mit CNTs (CNFs) ein Problem, weil die ungewöhnliche, röhren- oder faserartige Struktur von CNTs/CNFs die aktiven Materialien weder bedecken noch umwickeln kann. Während des Zyklisierens werden sich das aktive Material und CNTs/CNFs wahrscheinlich verbinden oder ineinander verwickeln, nachdem sie auf unbekannten Wegen elektrochemisch aktiviert wurden.^[156] Das Schicksal der CNTs/CNFs sollte sich also auf das aktive Material auswirken. Es drängt sich dann auf, komplexere Mischungen von aktiven und kohlenstoffhaltigen Materialien zu untersuchen, um sowohl ein besseres Auffangen der Volumenexpansion als auch eine verbesserte Systemleistung über lange Zyklisierungszeiten zu erreichen.

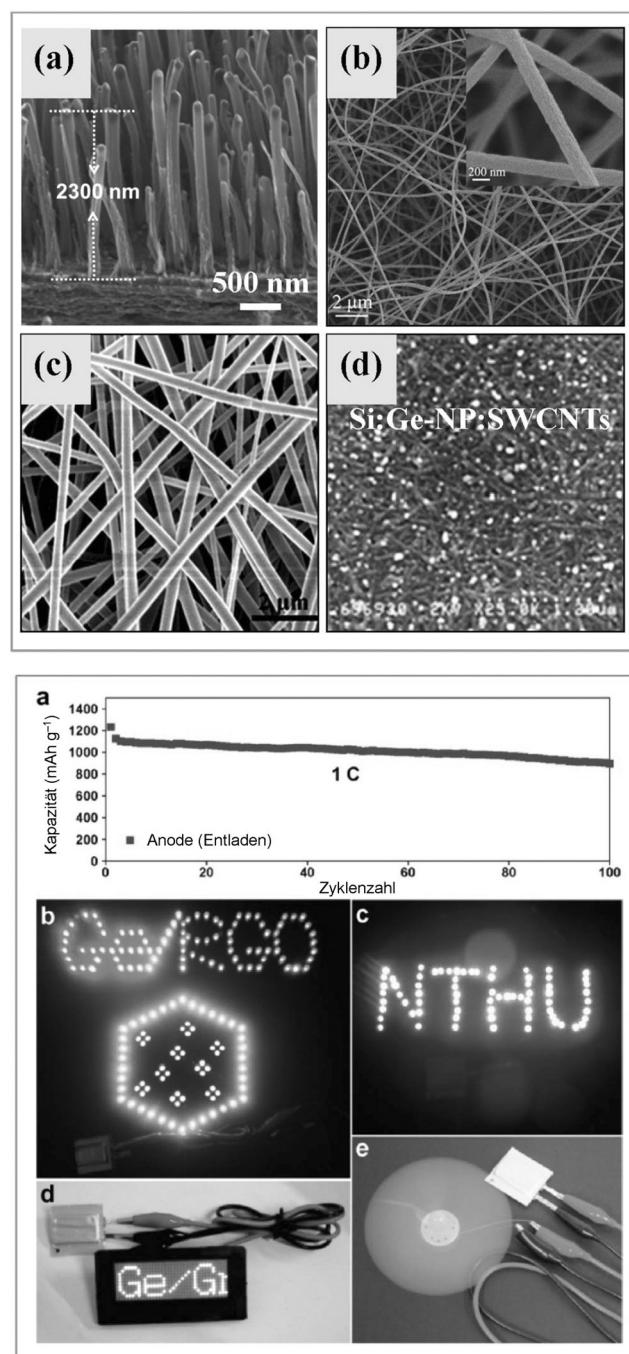


Abbildung 10. Oben: typische Morphologien: a) SEM-Aufnahmen von Seitenansichten von VACNTs. Wiedergabe aus Lit. [147] mit Genehmigung von Wiley-VCH, Copyright 2014. b) FE-SEM-Aufnahmen von Ge@CNF-Nanofasern. Wiedergabe aus Lit. [153] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry, Copyright 2014. c) FE-SEM-Aufnahmen frisch gesponnener EDA-Ge-PVP-Nanofasern^[154] (EDA = Ethandiamin, PVP = Polyvinylpyrrolidon) und d) SEM-Aufnahmen von Si-Ge-NP:SWCNTs. Wiedergabe aus Lit. [150] mit Genehmigung von Elsevier, Copyright 2013. Unten: a) Entladekapazität der Ge/RGO/C-Anode gegen die Zyklenzahl in einer Vollzelle mit LiCoO₂-Kathode bei einer Lade-/Entladerate von 1 C zwischen 2.5 und 4.2 V. Zum Betrieb verschiedener elektronischer Geräte wurden Aluminium-Pouch-Li-Ionenbatterien verwendet, z. B. b) eine LED-Anordnung mit mehr als 150 Birnen, c) blaue LED-Birnen, d) ein LED-Textlaufband, e) ein elektrischer Ventilator. Wiedergabe aus Lit. [158] mit Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2014.

2.3.4. Doppelt geschützte Ge-Hybride

Wie in den Abschnitten 2.3.1 und 2.3.2 erwähnt, gibt es zahlreiche Hinweise dafür, dass sowohl Graphen als auch amorpher Kohlenstoff die elektrochemische Aktivität und Zyklenstabilität von Batterieanwendungen verbessern können. Daher wurde auch ein doppelter Schutz (d.h. mesoporöser Kohlenstoff und Graphen) von Ge-Partikeln in Betracht gezogen, um Stabilität und elektrische Eigenschaften zugleich zu verbessern.

Bereits 2012 wurden Doppelschutz-Strategien untersucht, um die Li-Zyklisierungseigenschaften von Ge-basierten Elektroden zu untersuchen. Dabei zeigte ein Kern-Schale-Ge@C/rGO-Nanokomposit eine ausgezeichnete Zyklenleistung (ca. 940 mAh g^{-1} nach 50 Zyklen bei 50 mA g^{-1}) und Entladungsrate (ca. 380 mAh g^{-1} nach 50 Zyklen bei 3600 mA g^{-1}) verglichen mit Ge@C-Nanopartikeln (ca. 490 mAh g^{-1} reversible Kapazität bei einer Rate von 50 mA g^{-1}).^[157] Ge@CNF@C-Komposite^[152] zeigten eine Kapazitätserhaltung von 89% (553 mAh g^{-1}) im 50. Zyklus bei 50 mA g^{-1} , was der strukturell beständigen, dornähnlichen Ge-Morphologie sowie dem zusätzlichen Einschluss durch CVD-hergestellten Kohlenstoff zugeschrieben werden kann. Darüber hinaus ergaben doppelt geschützte Ge/rGO/C-Komposite, die mittels Wasserstoffreduktion hergestellt wurden, eine Kapazität von 1332 mAh g^{-1} (basiert auf Ge-Nanopartikeln) nach 75 Zyklen bei einer Rate von 0.2 C (Abbildung, unterer Teil).^[158] Des Weiteren konnten bei einer Vollzelle mit Ge/rGO/C als Anode und LiCoO₂ als Kathode eine LED-Anordnung, blaue LED-Birnen und ein LED-Textlaufband beleuchtet werden. Allerdings gibt es bisher nur wenige Arbeiten zu doppelt geschützten Hybriden. Um einen Zusammenhang zwischen der komplexen Struktur und der elektrochemischen Leistung herzustellen, sind verstärkte Forschungsarbeiten erforderlich.

Germanium ist eingehend als aktives Material für Anoden in LIBs untersucht worden. Es wurden mehrere unterschiedliche Strukturen und Morphologien auf verschiedenen Synthesewegen hergestellt, in der Hoffnung, damit die hohen Anforderungen an die elektrochemische Leistung von Ge-basierten Elektroden, wie hohe Entladeraten und Langzeit-Zyklenleistung, zu erfüllen. Zur Verbesserung von einem oder mehreren der wesentlichen Leistungsparameter wurden verschiedene Additive mit Ge kombiniert. Unter diesen bietet Graphen infolge seiner ungewöhnlichen Schichtstruktur die meisten strukturellen Möglichkeiten für Ge-basierte Hybride. Auch amorpher Kohlenstoff fand Verwendung, da er kostengünstig ist und einen engeren Kontakt mit dem aktiven Material eingehen kann. Ge/Graphen- und Ge/Kohlenstoff-Hybride sind daher auf unterschiedliche (und ergänzende) Weise aussichtsreiche Anodenmaterialien für die LIBs der nächsten Generation.

Da der Ursprung für die reversible Kapazität Ge-basierter Materialien während des Li-Zyklisierens in der Bildung von Li-Ge-Legierungen liegt, müssten Germaniumlegierungen mit anderen Metallen betrachtet werden, die zur Aufnahme von Lithium verwendet werden können. Das Ziel ist, die Natur der Li-Zyklisierung in einem breiteren Zusammenhang zu verstehen und zugleich die Möglichkeiten von

Ge-basierten Legierungen als Anodenmaterialien auszuloten.

2.4. Germaniumlegierungen

Germanium ist in der Lage, mit vielen verschiedenen Metall- und Nichtmetallelementen in variierenden Zusammensetzungen Legierungen zu bilden. Demzufolge haben all diese verschiedenen Legierungen unterschiedliche Eigenschaften und sind als Anodenmaterialien unterschiedlich gut nutzbar.^[159] In der Folge stellen wir einige Beispiele vor. Binäre Ge-Au-Legierungen lassen sich durch Erhitzen auf 960°C unter einem Wasserstoffstrom herstellen. Sie zeigen gute Gieß- und Schweißeigenschaften mit Cu-Au-Legierungen und Gold. Eine andere Ge-Cu-Legierung hat eine gute Härte und Korrosionsfestigkeit. Bei den ternären Legierungen können Ge-Ti-Zr-Legierungen zum Schweißen von Graphit und hochschmelzenden Metallen verwendet werden. Von besonderem Interesse sind Si-Ge-Legierungen. Diese Ge-basierten Legierungen kommen am häufigsten vor und finden zunehmend Anwendung in thermoelektrischen Bauteilen^[160] und hochentwickelten Hochgeschwindigkeitstransistoren,^[161] die weit verbreitet in Hochfrequenz-Kommunikationschips, Kollisionsradarsystemen von Autos und lokalen Hochleistungsnetzwerken eingesetzt werden. In den folgenden Unterabschnitten betrachten wir neuartige Anwendungen von Ge-Legierungen für Energiespeichersysteme der nächsten Generation.

Mit Schwerpunkt auf dem Li-Speichermechanismus von Legierungen wurden Li-Zn-Tt-Systeme (Tt = Ge oder Sn) untersucht.^[162] Bandstrukturrechnungen für Li₃Zn₂Sn₄ lassen darauf schließen, dass die Phase metallisch ist, wobei das Fermi-Niveau an der Flanke einer Pseudo-Bandlücke der Zustandsdichtekurve liegt. Die topologische Analyse der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) zeigte kovalente Sn-Sn-Bindungen und Valenzbassins wie für freie Elektronenpaare an den Sn-Atomen. Für Li_xLa₅Ge₃,^[163] das durch den Einbau von Lithiumatomen in die Oktaederlücken der binären La₅Ge₃-Phase gebildet wurde, wurden starke, kovalente Ge-Ge-Wechselwirkungen festgestellt. In Abbildung 11 finden sich beispielhafte Phasendiagramme binärer Legierungen, um die jeweiligen Merkmale der verschiedenen festen Lösungen zu verdeutlichen.

2.4.1. Ge-Cu-Legierungen für LIBs

Kupfer, das in Ge als eine rasch diffundierende Verunreinigung wirkt, kann über einen Dissoziations-Diffusions-Mechanismus Cu-Ge-Legierungen bilden. Bereits 2012 wurden mithilfe eines RF-Sputter-Verfahrens Elektroden aus einer dreidimensionalen Cu-Ge-Kern-Schale-Nanodrahtanordnung erhalten,^[164] die vielversprechende reversible Kapazitäten aufwiesen (eine reversible Kapazität von 1419 mAh g^{-1} bei 0.5 C nach 40 Zyklen und 734 mAh g^{-1} bei 60 C nach 80 Zyklen). Allerdings gibt es nur wenige Berichte über solche Materialien, und die Reproduzierbarkeit solcher Leistungsmerkmale bleibt weitgehend unbestätigt. In nachfolgenden Arbeiten wurden ähnliche reversible Kapazitäten

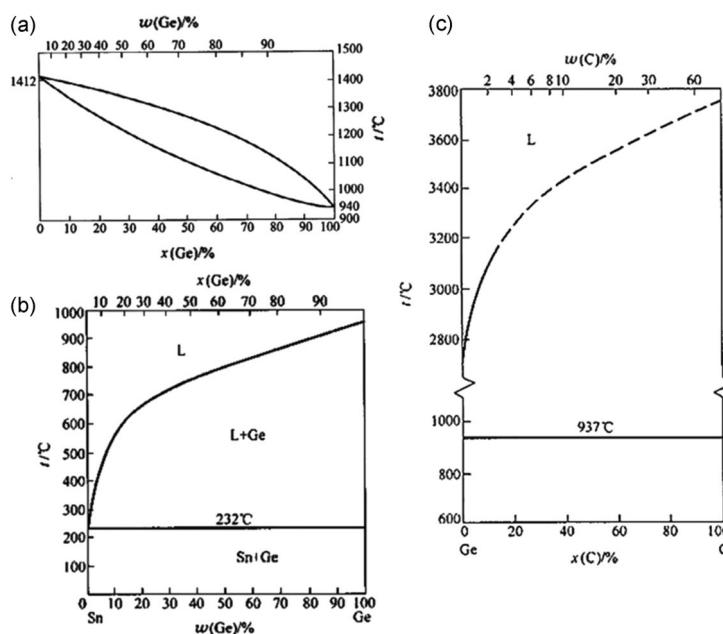


Abbildung 11. Phasendiagramme der binären Legierungen a) Ge-Si, b) Ge-Sn und c) Ge-C.

bei viel geringeren Stromdichten festgestellt. Zum Beispiel wurden Ge-Cu-Nanopartikel über ein Gaskondensationsverfahren hergestellt.^[165] Eine beobachtete reversible Entladekapazität von 810 mA h g^{-1} bei 0.2 C nach 50 Zyklen wurde der mehrstufigen Lithiierung/Delithiierung von $\text{Li}_{22}\text{Ge}_5$ zugeschrieben. In einer anderen Arbeit wurde eine monolithische Ge-CNT-Cu-Anode durch direktes Wachstum von Ge auf einem CNT-beschichteten Cu-Substrat hergestellt. Die resultierende Vorrichtung lieferte eine Entladekapazität von 800 mA h g^{-1} nach 100 Zyklen bei einer Stromdichte von 150 mA g^{-1} .^[166] Cu-Ge-Legierungen scheinen wegen ihrer höheren Leitfähigkeit und ihrer Verträglichkeit mit Stromableitermaterialien recht vielversprechend zu sein. Cu-Ge-Legierungsanoden sind vergleichsweise neu und benötigen noch weitere grundlegende Untersuchungen zu Struktur-Eigenschafts-Beziehungen.

2.4.2. Ge-Si-Legierungen für LIBs

Die 1955 entwickelten Ge-Si-Legierungen sind ein unentbehrliches Halbleitermaterial, haben jedoch in neuerer Zeit auch ihren Nutzen als Anodenmaterial bewiesen. Reines Si selbst hat schon als effizientes Anodenmaterial für LIBs fungiert.^[167,168] Anschließend rückte auch Ge wegen seiner hohen Elektronenleitfähigkeit (2.1 Sm^{-1} ; $1.6 \times 10^{-3} \text{ Sm}^{-1}$ in Silicium) und Ionen-Diffusionsfähigkeit ($6.25 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $1.9 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ in Silicium) in den Mittelpunkt des Interesses.^[169] Eine Untersuchung des verringerten Durchtrittswiderstands,^[170] der an der Grenzfläche die Li^+ -Ionenaufnahme aus dem Elektrolyten bedingt, kann Hinweise für die Schlüsselrolle der Ge-Schicht als Elektronenlieferant geben. Interessanterweise erfolgt bei Si-Ge-Legierungen^[171] ein Anschwellen nur, wenn die Ge-Konzentration über 90 % liegt (bereits eine sehr hohe Beladung). Diese Befunde sind eine Folge der Hohlräumnukleation, bei der das Startmaterial die

Merkmale poröser Strukturen bestimmt, und des Wachstumsmechanismus.

Man kann daher annehmen, dass Ge-Si-Legierungen bei Verwendung in LIBs aufgrund der Kombination aus Germanium (ausgezeichnete Elektronenleitfähigkeit) und Silicium (hohe Kapazität und geringe Kosten) eine bessere elektrochemische Leistung liefern sollten. Insbesondere sind sie interessant für Festkörper-Lithiumionen-Mikrobatterieanwendungen für eine On-Chip-Stromversorgung, die in Mikroelektronika-Teilen integriert sind, etwa mikro-/nanoelektronisch-mechanischen Systembauteilen (M/NEMS)^[172] oder autonomen drahtlosen Mikrosystemen, bei denen das Volumen ein limitierender Faktor ist.

Radiofrequenz/Gleichstrom(RF/DC)-Magnetron-Sputtern ist ein häufig verwendetes Verfahren, um Ge-Si-Dünnschichten zu erhalten.^[173] Entsprechende Dünnschichten zeigten Entladekapazitäten von 1981 und 1810 mA h g^{-1} bei einer Entladerate von 1.35 C (2 mA cm^{-2}) und eine Kapazitätserhaltung von etwa 50 % nach 100 Zyklen. Eine reversible Kapazität von 1559 mA h g^{-1} nach 100 Zyklen bei einer Stromdichte von $600 \mu\text{A cm}^{-2}$ wurde in mehrschichtigen Si/Ge-Zellen beobachtet, die ebenfalls mittels Magnetron-Sputtern hergestellt worden waren.^[174] Nach dem Einbau in eine Vollzelle lieferte die $\text{Si}_{0.84}\text{Ge}_{0.16}/\text{LiCoO}_2$ -Zelle eine spezifische Kapazität von ca. 160 mA h g^{-1} und eine Kapazitätserhaltung von 52.4 % nach 100 Zyklen. Si-Ge-Nanostäbchen(Si-Ge-NR)-Anordnungen, die ebenfalls mittels RF-Magnetron-Sputtern hergestellt worden waren, zeigten innerhalb eines Spannungsfensters von 0.13 – 2.0 V gegen Li/Li^+ Kapazitäten von ca. $220 \mu\text{A h cm}^{-2}$ nach 60 Zyklen bei einer Stromdichte von $20 \mu\text{A cm}^{-2}$ (Abbildung 12).^[175]

Außer RF-Magnetron-Sputtern^[175] kann auch CVD genutzt werden, um Ge präzise auf Si-Anordnungen aufzubringen. 2012 zeigten (mittels CVD hergestellte) doppelschichtige Si/Ge-Nanoröhrchenanordnungen eine erste Entladekapazität von 1746 mA h g^{-1} bei 0.2 C sowie eine Kapazitätserhaltung von 85 % nach 50 Zyklen.^[176] Später stellten Yue et al.^[169] 3D-strukturierte hexagonale, flaschenähnliche Si/Ge-NR-Kompositanordnungen in Wafer-Größe in einem mit Si verträglichen Verfahren her (CVD: Zersetzung von GeH_4 ; Schema 4). Wahrscheinlich sind die günstige Struktur und die besseren Leitfähigkeitseigenschaften der Ge/Si-NR-Anordnungen für die Kapazität von 0.1 mA h cm^{-2} über bis zu 100 Zyklen bei $300 \mu\text{A cm}^{-2}$ verantwortlich. Unter Verwendung von SiH_4 und GeH_4 als Rohmaterialien wurde mittels CVD auch ein weiterer interessanter Kern-Schale-Nanodraht aufgebaut.^[177] Solch eine heterogene Si-Ge-Nanostruktur liefert eine erste Ladekapazität von 1276 mA h g^{-1} bei einer Rate von 0.2 C sowie eine Kapazitätserhaltung von 72.4 % nach 50 Zyklen.

Insgesamt liefern Ge-Si-Legierungen eine recht stabile elektrochemische Leistung, was durch die Kombination der inhärenten Vorteile von Ge und Si verursacht wird. Jedoch bleiben noch einige Aufgaben zu meistern; so muss etwa die Frage beantwortet werden, wie homogene Legierungen von Si und Ge hergestellt werden können. Andererseits ist auch

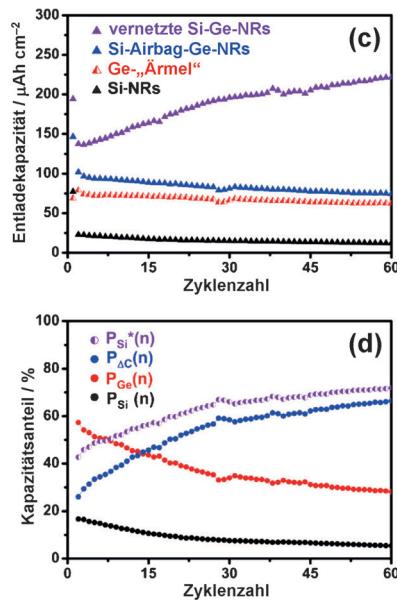
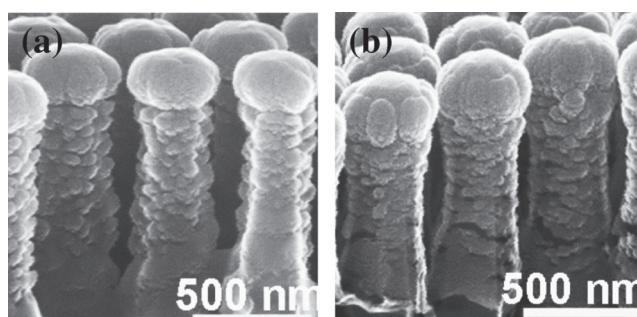
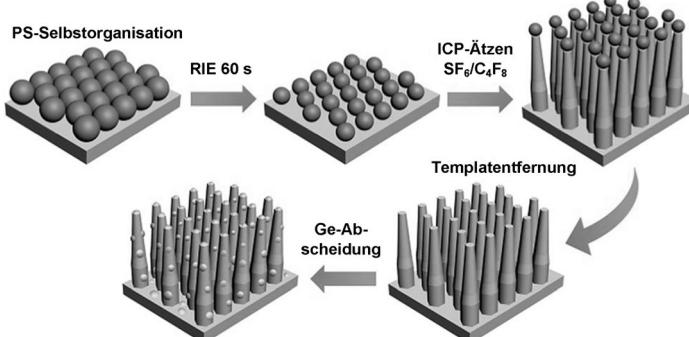


Abbildung 12. Oben: SEM-Aufnahmen eines Querschnitts von a) vernetzten Si-Ge-NRs und b) Si-Airbag-Ge-NRs. Unten: c) Entladekapazitäten von Elektroden aus Si-NRs, Ge-„Ärmeln“, Si-Airbag-Ge-NRs und vernetzten Si-Ge-NRs bei einem Strom von $20 \mu\text{A cm}^{-2}$ in einem Spannungsfenster von $0.13\text{--}2.0 \text{ V}$ gegen Li/Li^+ bis zum 60. Zyklus. d) Kapazitätsanteile der inneren Si-Kerne, der äußeren Ge-Hülle, des durch die spezifisch verbundene Kern-Schale-Struktur verursachten Inkrements und der effektiven Kapazität der inneren Si-Kerne in der verbundenen Si-Ge-NR-Anode vom 1. bis zum 60. Zyklus. Wiedergabe aus Lit. [175] mit Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2014.



Schema 4. Verfahren zur Herstellung von Si/Ge-NR-Anordnungen. ICP = induktiv gekoppeltes Plasma, PS = Polystyrol. Wiedergabe aus Lit. [169] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry, Copyright 2014.

ein ausgewogenes Kosten-Leistungs-Verhältnis für Ge-Si-Legierungen entscheidend.

2.4.3. Ge-Sn- und andere Legierungen für LIBs

Ge kann mit anderen Metallen einschließlich Zinn^[178] und Titan^[179] zahlreiche Legierungen bilden (Abbildung 13 a,b). Germanium-Zinn-Legierungsnanokristalle ($\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$) wurden unter Verwendung einer Gasphasen-Laserphotolysereaktion synthetisiert.^[178] Der Einbau von Zinn ($x=0.05$)

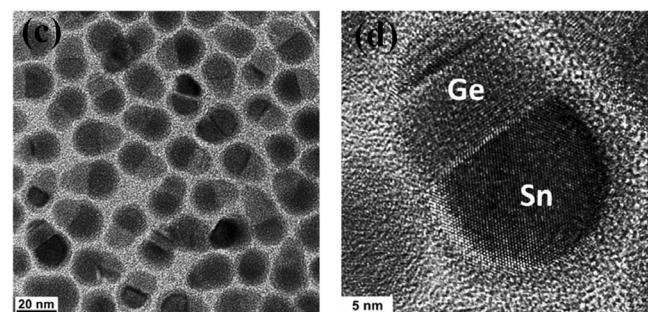
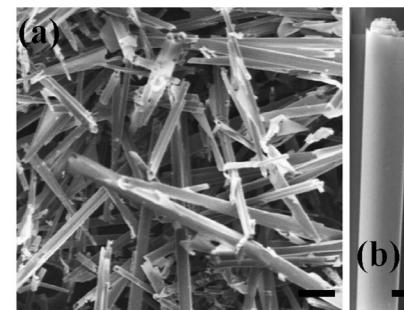


Abbildung 13. Typische Morphologien Ge-basierter Legierungen. a) Typische SEM-Aufnahmen von Hybrid-Multilayer-Ge/Ti-Mikroröhren, die durch Spannungsfreisetzung erhalten wurden; Maßstab: $10 \mu\text{m}$. b) Vergrößerte SEM-Aufnahme einer einzelnen aufgerollten Ge/Ti-Mikroröhre, die eine zylindrische Hohlstruktur aus mehrlagigen Stapeln zeigt; Maßstab: $2 \mu\text{m}$. Wiedergabe aus Lit. [179] mit Genehmigung von Wiley-VCH, Copyright 2013. TEM-Aufnahmen von SnGe-Nanostäbchen mit c) geringer Auflösung und d) hoher Auflösung. Wiedergabe aus Lit. [181] mit Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2014.

erhöhte die Kapazität (1010 mA h g^{-1} nach 50 Zyklen) und Entladungsrate signifikant. In etwa die gleichen reversiblen Kapazitäten konnten mit verschiedenen Sn-Ge-Legierungen erreicht werden, die über verschiedene Ansätze wie Schmelzspinnen^[180] und SLS-Wachstum erhalten wurden (Abbildung 13 c,d).^[181]

Man geht davon aus, dass Sn-Ge-Legierungen während der Li-Zyklisierung eine nachweisbare Phasenumwandlung durchlaufen,^[180] z. B. von den kristallinen Sn-Ge-Legierungen zu in einer amorphen Ge-Matrix eingebettetem nanokristallinem Sn. Außerdem wurde über zweiphasige Janus-Strukturen bei Sn-Ge-Legierungen berichtet.^[181,182]

Darüber hinaus gibt es zahlreiche andere binäre (oder ternäre) Ge-haltige Legierungen, die in Anodenmaterialien für LIBs verwendet werden können.^[183] Hier

sind z.B. ultradünne zweischichtige Ti/Ge-Nanomembranen zu nennen, die über eine Elektronenstrahlabscheidung hergestellt wurden und eine Kapazität von 930 mA h g^{-1} nach 100 Zyklen bei 0.06 C aufweisen.^[179] In einem anderen Beispiel lieferten schlickergesogene $\text{Ge}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ -Partikelektroden mithilfe einer nicht reaktiven glasigen Li-Se-Ge-Phase eine reversible Kapazität von 800 mA h g^{-1} für 900 Zyklen bei einer Rate von 1 C.^[184] Dies ist ein besonders vielversprechendes Ergebnis. Ebenfalls zu nennen sind amorphe ternäre Si-Ge-Mo-Legierungsschichten,^[131] insbesondere $\text{Si}_{0.41}\text{Ge}_{0.34}\text{Mo}_{0.25}$ -Komposite, die über RF/DC-Magnetron-Sputtern hergestellt werden und hohe spezifische Kapazitäten (1. Ladung: 1193 mA h g^{-1}), eine lange Zyklisierbarkeit (ca. 870 mA h g^{-1} über 100 Zyklen) sowie eine gute anfängliche Coulomb-Effizienz (ca. 96 %) aufweisen. Außerdem zeigte die $\text{Si}_{0.55}\text{Ge}_{0.22}\text{Mo}_{0.23}$ -Kompositelektrode in Kombination mit einer LiCoO_2 -Kathode eine ausgezeichnete Zyklisierbarkeit bei hoher Energiedichte. Auch andere Zusammensetzungen haben womöglich vorteilhafte Eigenschaften für eine Verwendung in LIBs oder anderen Energiespeichersystemen.

Zusammengefasst haben Ge-basierte Legierungen, besonders Ge-Si-Legierungen, großes Potenzial als Anodenmaterialien für LIBs bewiesen, was ihrer hohen spezifischen Kapazität, den niedrigen Kosten, der guten Verfügbarkeit und den steuerbaren Legierungszusammensetzungen zu verdanken ist. Allerdings muss die strukturelle Stabilität von Legierungselektroden noch bei hohen Stromdichten und Langzeit-Zyklisierungsbedingungen verifiziert werden. Ein hartnäckiges Problem bleibt darüber hinaus das unvermeidbare Auffangen der Volumenexpansion. Möglicherweise kann der Einbau von kohlenstoffhaltigen Materialien in die Legierungsanodenmaterialien dazu beitragen, das Problem auf die gleiche Weise wie für reine Ge-basierte Metallanoden anzugehen. Außer Metallegierungen wurden auch Germaniumverbindungen für eine Verwendung in Anoden untersucht. Solche Materialien stehen im Mittelpunkt des nächsten Abschnitts.

2.5. Germaniumverbindungen für LIBs

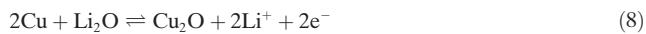
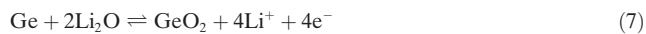
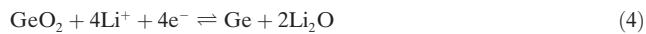
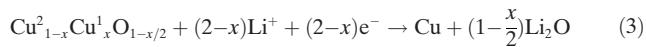
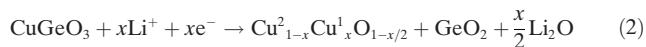
2009 diskutierten Kim et al. Lithiumzyklisierungen von GeO_2 , MGeO_3 ($\text{M} = \text{Cu, Fe und Co}$) und CuO-GeO_2 -Kompositen im Spannungsbereich von 0–3.0 V.^[185] Seitdem haben mehrere Arbeiten an GeO_2 -Filmen Einblicke in die Auswirkungen der Korngröße auf die elektrochemische Leistung gegeben.^[186] GeO_2 -Dünnsschichten (10 nm) zeigten eine Anfangskapazität von 930 mA h g^{-1} mit 89-prozentiger Kapazitätserhaltung nach 100 Zyklen, gegenüber 455 mA h g^{-1} bei 53-prozentiger Kapazitätserhaltung für GeO_2 (100 nm). Noch höhere Kapazitäten wurden bei GeO_2 -Nanokristallen gefunden, die mittels Gasphasenlaserphotolyse synthetisiert wurden ($1100\text{--}1220 \text{ mA h g}^{-1}$ nach 100 Zyklen bei einer Stromdichte von 160 mA g^{-1}).^[187] Der Einbau von Graphen (und anderen kohlenstoffhaltigen Materialien) in Germaniumoxide wurde ebenfalls untersucht. Bemerkenswert ist die Kombination von GeO_x ($1.01 < x < 1.07$) und rGO, die zu einer hohen reversiblen Kapazität von 1600 mA h g^{-1} bei

100 mA g⁻¹ und einer reversiblen Kapazität von 410 mA h g^{-1} bei 20000 mA g^{-1} führte, wie von Lv et al. berichtet.^[188] In einer anderen Studie lieferten $\text{GeO}_2/\text{Ge/C}$ -Nanopartikel^[189] eine hohe Kapazität von ca. 1650 mA h g^{-1} bei 1 C (d.h. 2100 mA g^{-1}) nach 50 Zyklen. Dies wurde der Reversibilität der Umwandlungsreaktion von GeO_2 und dem Vorhandensein von Kohlenstoff zugeschrieben, der die Volumenänderungen wenigstens teilweise ausgleichen kann.

Abgesehen von Sauerstoffverbindungen sind auch Germaniumsulfide und -selenide interessante mögliche Anodenmaterialien. Sowohl Germaniumsulfid (GeS) als auch Germaniumdisulfid (GeS_2) kristallisieren in orthorhomischen Kristallsystemen (die Raumgruppen sind *Pnma* und *Fdd2*). In einem typischen Beispiel lassen sich GeS- und GeS_2 -Nanopartikel mittels Gasphasenlaserpyrolyse mit nachfolgendem Tempern erhalten.^[190] Kristalline GeS-Nanopartikel (c-GeS) liefern nach 100 Zyklen bei 0.1 C eine Kapazität von 1010 mA h g^{-1} . Interessanterweise durchlaufen sowohl amorphes als auch kristallines GeS_x eine irreversible Umwandlung zu ungewöhnlichen Ge-Nanopartikeln in einer tetragonalen Phase, die sich als das aktive Material während der reversiblen Li-Speicherung erwiesen. In einer parallel dazu laufenden Untersuchung wurden auch GeSe_x -Nanokristalle ($x=1$ und 2) als Anodenmaterialien studiert.^[191] Diese Materialien liefern nach 70 Zyklen eine reversible Kapazität von $400\text{--}800 \text{ mA h g}^{-1}$. In einem extremen Fall zeigten substöchiometrische Germaniumsulfid-Dünnsschichten,^[192] $\text{Ge}_{0.9}\text{S}_{0.1}$ und $\text{Ge}_{0.95}\text{S}_{0.05}$, ebenfalls eine hohe Kapazität (900 mA h g^{-1} nach 500 Zyklen bei einer Rate von 20 C).

Gegenüber Ge-Oxiden, -sulfiden und -seleniden bieten ternäre Germanate mehrere Vorteile, wie die zahlreichen Elementkombinationen in vielen verschiedenen Kristallstrukturen, niedrigen Kosten, eine hohe Leitfähigkeit^[193] und eine stabile Zyklisierungskapazität in LIBs. Demzufolge stehen ternäre Germanate im Mittelpunkt der folgenden Absätze.

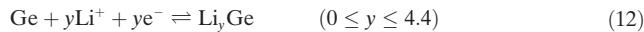
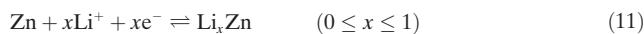
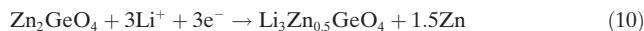
Im Allgemeinen durchlaufen Germaniumverbindungen wie CuGeO_3 während der Lithiumzyklisierung einen Umwandlungs- und Legierungsprozess [Gl. (2)–(8)].^[18] Die Kristallstruktur von CuGeO_3 wird während der ersten Entladung zerstört. Es folgt die Bildung von GeO_2 , Cu-Metall-Nanopartikeln und einer Li_2O -Puffermatrix. Das neu gebildete GeO_2 reagiert anschließend mit Li^+ zu Li_yGe . Während des Ladeprozesses wird die Li_yGe -Legierung zunächst entleiert, und im Anschluss folgt die Oxidation von Ge und Cu.



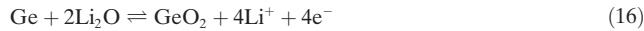
Bereits 2009 wurde über $M\text{GeO}_3$ -Elektroden ($M = \text{Cu, Fe}$ und Co) berichtet.^[185] Dabei zeigten CuGeO_3 -Nanostäbchen Ladekapazitäten von 690 mA h g^{-1} nach 50 Zyklen bei 150 mA g^{-1} .^[194] Ein vergleichbares Ergebnis wurde mit $\text{Cu}_3\text{Ge}/\text{GeO}_x/\text{CuGeO}_3$ -Nanodrahtelektroden erhalten^[195] (eine Kapazität von ca. 645 mA h g^{-1} bei 200 mA g^{-1} nach 20 Zyklen). In einer Arbeit^[18] wurden kristalline CuGeO_3 -Nanodrähte eng mit Graphenschichten überzogen und darin verankert, um eine Schichtstruktur zu bilden. Das CuGeO_3 enthielt 37 Gew.-% Graphen und zeigte eine reversible Kapazität von 853 mA h g^{-1} nach 50 Zyklen bei 200 mA g^{-1} .

Seit kurzem weckt auch Zn_2GeO_4 zunehmend Interesse. Der Lade-/Entlademechanismus von Zn_2GeO_4 ist dem von CuGeO_3 ähnlich. Im Allgemeinen kann der Lade-/Entlademechanismus von Zn_2GeO_4 gemäß den Gleichungen (9)–(16) beschrieben werden.^[19]

Entladen:



Laden:



In einer Veröffentlichung aus dem Jahr 2011 zeigte Zn_2GeO_4 im 100. Zyklus eine Ladekapazität von 616 mA h g^{-1} bei 400 mA g^{-1} .^[196] Zum Auffangen der Volumenexpansion der Zn_2GeO_4 -Elektroden während der Li-Zyklisierung wurden verschiedene Strategien entwickelt. So liefern amorphe Zn_2GeO_4 -Partikel im 500. Zyklus bei einer Stromdichte von 400 mA g^{-1} eine stabile Kapazität von 1250 mA h g^{-1} .^[197] Und kürzlich wurden direkt auf einer Cu-Folie gezogene, koaxiale Zn_2GeO_4 @Kohlenstoff-Nanodrähte (ZGO@C/Cu) mittels CVD hergestellt.^[198] Die ZGO@C/Cu-Elektroden erbrachten über 100 Zyklen eine Kapazität von 790 mA h g^{-1} bei einer hohen Stromdichte von 2000 mA g^{-1} .

Graphen ist eine praktische Matrix für aktive Materialien in Elektroden, die auch die Volumenänderung von Zn_2GeO_4 -Elektroden während des Zyklisierens auffangen kann. Hohle Zn_2GeO_4 /rGO-Hybride zeigten eine spezifische Kapazität von mehr als 900 mA h g^{-1} bei einer Stromdichte von 100 mA g^{-1} (basierend auf Zn_2GeO_4).^[199] Seitdem sind noch aufwendigere Strukturen entwickelt worden. Von Zou et al. wurde auch über sandwichartige Zn_2GeO_4 -Graphenoxid-Nanokomposite berichtet, die bei 200 mA g^{-1} nach 100 Zyklen eine spezifische Kapazität von 1150 mA h g^{-1} aufwiesen (Abbildung 14).^[200] Ein weiteres Beispiel sind Nanokomposite aus Zn_2GeO_4 und N-dotiertem Graphen, die

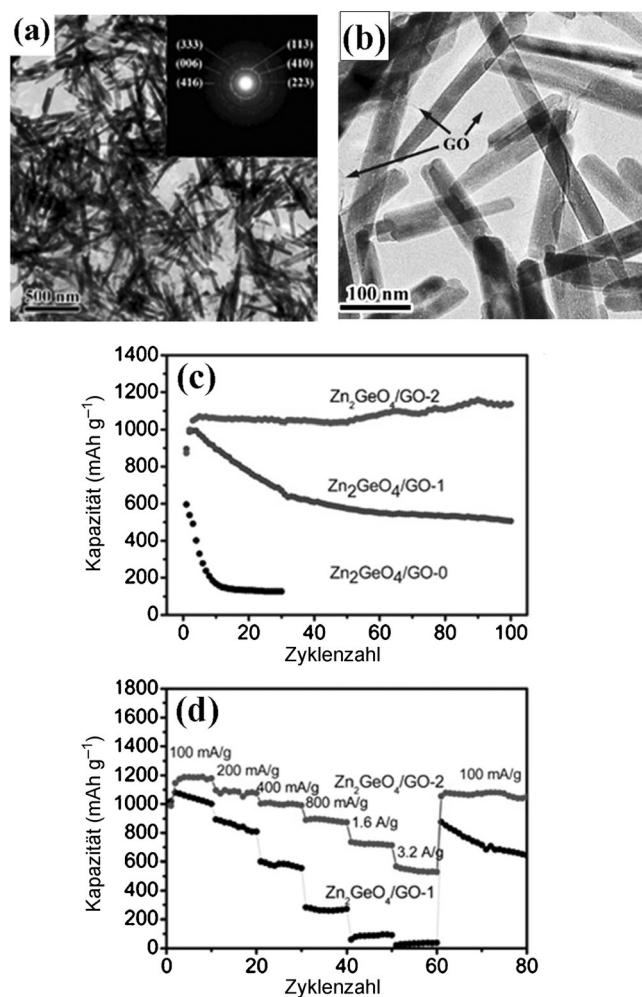


Abbildung 14. a), b) TEM-Aufnahmen des Zn_2GeO_4 -GO-2-Kompositen (Einschub in (a): SAED-Beugungsdiagramm). c) Zyklenleistung von reinem Zn_2GeO_4 (Zn_2GeO_4 /GO-0) und Zn_2GeO_4 -GO-Kompositen (Zn_2GeO_4 /GO-1 und Zn_2GeO_4 /GO-2). d) Ratenleistung von Zn_2GeO_4 /GO-1 und Zn_2GeO_4 /GO-2. Wiedergabe aus Lit. [200] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry, Copyright 2014.

eine reversible Kapazität von 1044 mA h g^{-1} bei einer Stromdichte von 100 mA g^{-1} nach 100 Entlade-/Ladezyklen zeigten.^[201] In einer weiteren Arbeit^[19] wurden partiell kristalline Zn_2GeO_4 /Graphen-Nanokomposite vorgestellt, die 10.2 Gew.-% Graphen enthielten und eine günstige Zyklenleistung aufwiesen (768 mA h g^{-1} nach 50 Zyklen bei einer Stromdichte von 200 mA g^{-1}). Dies wurde den amorphen Regionen zugeschrieben, die in dem partiell kristallinen Zn_2GeO_4 -Nanostäbchen und der elastischen Graphenschicht vorhanden waren.

Die Li-Zyklisierbarkeit anderer Germanate ist vergleichbar mit der von CuGeO_3 und Zn_2GeO_4 , da sie in etwa den gleichen Legierungs-/Entlegierungsmechanismus durchlaufen. Die Untersuchung der Lithiumzyklisierung von kastanienähnlichen $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ /rGO-Nanokompositen, die mittels hydrothermaler Verfahren hergestellt worden waren, ergab eine Anfangskapazität von 943 mA h g^{-1} und eine Kapazitätserhaltung von 721 mA h g^{-1} nach 100 Zyklen bei einer Stromdichte von 100 mA g^{-1} .^[202] In situ hydrothermal herge-

stellte Komposite aus Graphennanoblättern und PbGeO_3 lieferten nach 50 Zyklen eine Entladekapazität von 607 mAh g^{-1} bei 100 mA g^{-1} .^[203] Allerdings ist die Verwendung von Blei und Cadmium in Batterieanwendungen aufgrund von Sicherheitsbedenken wegen der Schwermetalltoxizität ungünstig. Kürzlich lieferten jedoch Hybride aus Fe_2GeO_4 -Nanopartikeln und rGO über 175 Zyklen eine hohe reversible Kapazität von 980 mAh g^{-1} bei 360 mA g^{-1} (Abbildung 15).^[204] Einkristalline Metall-Germanat-Nanodrähte,^[205] einschließlich SrGe_4O_9 , BaGe_4O_9 und Zn_2GeO_4 , wurden in großem Maßstab mittels hydrothermaler Verfahren auf Kohlenstofftextilien gezüchtet. Die Germanat-Nanodraht/Kohlenstofftextilien zeigten reversible Kapazitäten im Bereich von $900\text{--}1000 \text{ mAh g}^{-1}$ bei 400 mA g^{-1} sowie eine gute Zyklisierbarkeit ohne offensichtlichen Kapazitätschwund nach 100 Zyklen.

Germanate wurden wegen ihrer stabilen Li-Zyklisierungsleistungen als vielversprechende Anodenmaterialien untersucht. Allerdings konzentrieren sich die Untersuchungen von Germaniumverbindungen auf CuGeO_3 und Zn_2GeO_4 , was im Wesentlichen eine Folge der einfachen Synthetisierbarkeit dieser Verbindungen ist. Wegen der spezifischen Kristallstruktur von Germaniumverbindungen ist es schwierig, einige Germanate wie MgGeO_3 und FeGeO_3 mit einem einfachen, kostengünstigen Verfahren herzustellen. Hier müssen praktischere Wege entwickelt werden, um die zugängliche Germanatfamilie zu erweitern und so weitere mögliche Li-Speichermaterialien herzustellen.

3. Anodenmaterialien für Natriumionenbatterien (SIBs)

Wie zuvor erwähnt, gehören zu den möglichen Energiespeichern der nächsten Generation Flussbatterien,^[1] Vanadium-Flussbatterien,^[2] Li-S-Batterien, Natriumionenbatterien, Li-O_2 -Batterien^[3,4b] und Aluminiumionenbatterien.^[206] In den nächsten beiden Abschnitten konzentrieren wir uns auf Festkörper-Lithiumbatterien,^[207,208] Metall-Luft-Batterien^[86,209] und Natriumionenbatterien,^[210] in denen Ge-basierte Materialien zunehmend an Bedeutung gewinnen.

SIBs sind eine aufstrebende Energiespeichertechnologie der nächsten Generation, und in den letzten Jahren gab es bereits erste kleinere kommerzielle Anwendungen.^[102] Auch hier könnten Ge-basierte Materialien an Bedeutung gewinnen, und zwar ebenso wie bei LIBs als vielversprechendes Anodenmaterial zur Aufnahme von Natriumionen während des Zyklisierens.

Zum Beispiel reagiert Germanium in Dünnschichtelektroden bei Potentialen von 0.15 bis 0.6 V gegen Na/Na⁺ chemisch mit Na unter Bildung von Na-Ge-Legierungen, was eine reversible Kapazität von 350 mAh g^{-1} ergeben sollte.^[210] Infolgedessen wurde eine Reihe von Dünnschichtmorphologien untersucht, mit denen verschiedene Na-Speicherfähigkeiten erreicht werden sollten.^[211] Die reversible Kapazität von Dünnschichten aus Nanosäulen, die über eine Verdampfungsabscheidung hergestellt wurden, erreichte 430 mAh g^{-1} , wobei nach 100 Zyklen bei 0.2 C 88 % der

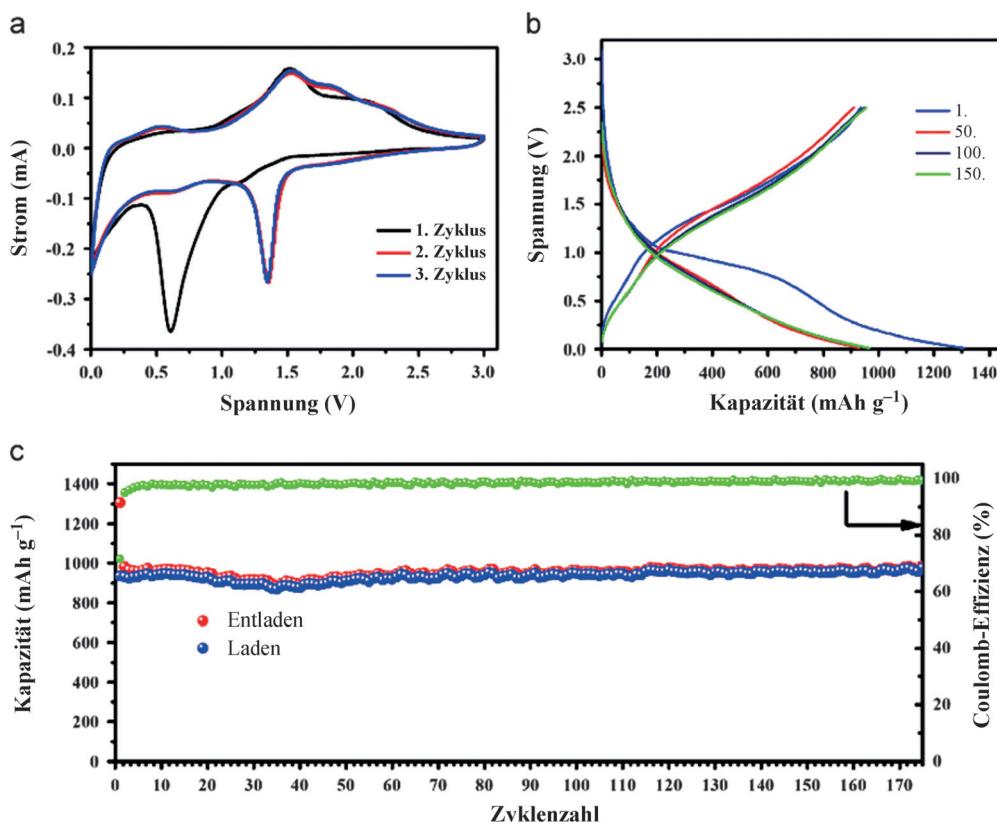


Abbildung 15. Elektrochemische Leistung der Fe_2GeO_4 -NP/rGO-Anode. a) Cyclovoltammetrie(CV)-Profile der ersten drei Zyklen. b) Spannungsprofile der Elektrode bei einer Stromdichte von 360 mA g^{-1} . c) Zyklenleistung der Elektroden bei einer Stromdichte von 360 mA g^{-1} . Wiedergabe aus Lit. [204] mit Genehmigung von Elsevier, Copyright 2014.

Anfangskapazität erhalten blieben. Dagegen begann bei dichten Dünnenschichten bereits nach 15 Zyklen eine Zersetzung, und die elektrochemische Leistung war insgesamt schlecht.^[212] Die Modellierung der Diffusion im Natrium-Germanium-System sagt voraus, dass die Natriumdiffusion in oberflächennahen Schichten des Materials deutlich schneller ist als im Volumen. Dies lässt darauf schließen, dass für ein schnelles Laden und Entladen Morphologien mit großer Oberfläche geeigneter sein sollten. Auf ähnliche Weise hielten Germanium-Nanodrähte (Ge-NWs) und Ge-Dünnenschichten über 50 Zyklen vergleichbare elektrochemische Reaktionen (Desodiiierung) mit reversiblen Kapazitäten von 346 bzw. 418 mA h g⁻¹ bei 0.15 C (1 C = 369 mA g⁻¹, Na/Ge 1:1) aufrecht.^[212]

Außer den reinen germanumbasierten Morphologien für die Natriumionenspeicherung wurden für diesen Zweck auch bimetallische Legierungen untersucht. Während sich die Stabilität der Ge-Sn-Legierungen mit zunehmendem Germaniumgehalt beträchtlich erhöht, nimmt die spezifische reversible Kapazität der Legierung mit steigendem Germaniumgehalt wegen der geringeren reversiblen Kapazität des Germaniums ab (Abbildung 16).^[213] Kürzlich berichteten Yue et al. über Anoden aus 3D-Si/Ge-Nanostab-Anordnungen, die durch eine TiN/Ti-Zwischenschicht gepuffert wurden.^[168] Dieses Anodenmaterial bietet bis zu 200 Zyklen lang eine verbesserte Zyklleistung von 400 mA h g⁻¹ sowie spezifische Kapazitäten von 390 mA h g⁻¹ bei 400 mA g⁻¹ bzw. 230 mA h g⁻¹ bei 4000 mA g⁻¹.

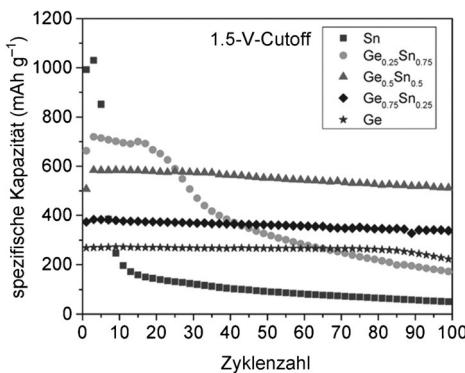


Abbildung 16. Stabilität von Dünnenschichten aus Sn-Ge-Legierungen unter Zyklisierung bei 0.5 C zwischen einer unteren Cutoff-Spannung von 5 mV und einer oberen Cutoff-Spannung von 1.5 V. Wiedergabe aus Lit. [213] mit Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2014.

Dieser Trend setzt sich mit ähnlichen Untersuchungen an noch komplexeren Drei-Komponenten-Anodenmaterialien für SIBs fort. Insbesondere ternäre Sn-Ge-Sb-Dünnenschicht-Legierungen haben das Potenzial, als Natriumionenbatterie-Anodenmaterialien zu fungieren.^[214] Sn₃₃Ge₃₃Sb₃₃, Sn₅₀Ge₂₅Sb₂₅, Sn₆₀Ge₂₀Sb₂₀ und Sn₅₀Ge₅₀ zeigen vielversprechende elektrochemische Eigenschaften. Von diesen liefern Sn₅₀Ge₂₅Sb₂₅-Legierungen eine reversible spezifische Anfangskapazität von 833 mA h g⁻¹ (bei 85 mA g⁻¹), was die höchste reversible Kapazität ist, die für eine Sn-basierte SIB-Anode bis heute berichtet wurde, und 662 mA h g⁻¹ nach

50 Zyklen. Es wurde auch ein entsprechender Feststoffelektrolyt untersucht.^[215]

Man darf jedoch nicht vergessen, dass sich Natriumionenbatterien im Unterschied zu etablierten LIBs noch in einer frühen Phase befinden. Ob SIBs die bisherige Technologie ersetzen werden oder sich parallel dazu etablieren werden, bleibt abzuwarten. Dennoch werden die beträchtlich geringeren Kosten und die größere Verfügbarkeit von natriumbasierten Salzen zur Verwendung für die Energiespeicherung in Batteriesystemen die Entwicklung in diesem Bereich weiter vorantreiben. Auch die Möglichkeit, Ge-Materialien in SIB-basierten Energiespeichern zu verwenden, bleibt ungewiss. Allerdings deutet die Vielzahl einfacher, binnerer und ternärer Materialien schon an, dass deren Anwendung in dieser aufstrebenden Technologie auf irgendeine Weise eine Rolle spielen könnte.

4. Ge-basierte und andere Feststoffelektrolyte

Ein wichtiger Aspekt bei der Entwicklung wiederaufladbarer Batterien ist die Sicherheit. In herkömmlichen Batterien werden üblicherweise flüssige Elektrolyte verwendet, die hoch flüchtige und entzündliche organische Lösungsmittel enthalten und zu Sicherheitsrisiken führen können. Dies gilt besonders für die Kombination mit einer Li-Metallanode. Anders als herkömmliche flüssigkeits-/gelbasierte Batterien sind Festkörper-Lithiumbatterien auslaufsicher, mechanisch robust und können in einem weiten Temperaturbereich genutzt werden. Volumenphasen-Festkörperzellen, die aus Elektrode und Elektrolytpulvern bestehen, sind für das Erreichen großer Energiedichten und einer höheren Sicherheit von Vorteil.^[216,217]

Feste, Lithiumionen leitende Elektrolyte sind eine Komponente von Festkörperbatterien. Mit ihnen ließen sich Batterien mit hoher Energiedichte und besseren Sicherheitsmerkmalen als mit den üblichen, flüssigen Elektrolyten erreichen.^[218] Ein neuer, fester Li-Ionen-Elektrolyt, Li_{3.334}Ge_{0.334}As_{0.666}S₄, zeigt bei 27°C eine hohe Ionenleitfähigkeit von 1.12 mS cm⁻¹. Das lokale Li⁺-Hopping in diesem Material geht mit einer niedrigen Aktivierungsenergie von $E_a = 0.17$ eV einher. Ein anderer schneller Ionenleiter ist Li_{1-x}Al_xGe_{2-x}(PO₄)₃ (Lithium-Aluminium-Germanium-Phosphat, LAGP),^[219,220] der eine höhere Volumenleitfähigkeit (10⁻⁴ Scm⁻¹ bei Raumtemperatur) aufweist.^[219] Kürzlich wurde berichtet,^[221] dass eine Li-Luft-Batterie mit SWCNT/LAGP eine bessere Zyklleistung mit einer reversiblen Kapazität von 1000 mA h g⁻¹ bei einer Stromdichte von 200 mA g⁻¹ zeigte. Ferner wurde eine Lithium-Sauerstoff-Batterie mit Li_{1.575}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO₄)₃ als festem Elektrolyt in einer reinen Sauerstoffatmosphäre von Raumtemperatur bis 120°C untersucht. Die Zelle arbeitet bei Raumtemperatur, und es wurde eine erste volle Entladekapazität von 1420 mA h g⁻¹ bei 10 mA g⁻¹ erhalten (basiert auf der Masse des Kohlenstoffmaterials in der Luftelektrode).^[222] Eine Festkörper-Li/LiFePO₄-Zelle, die mit einem LAGP/Poly(ethylenoxid)-Hybridfestelektrolyt zusammengebaut wurde, lieferte eine anfängliche Entladekapazität von 138 mA h g⁻¹ und zeigte bei 55°C eine gute Zyklustabilität.

tät.^[223] 2013 reichte die TDK Corporation ein Patent über einen anorganischen Festkörper-Akkumulator für PCs ein. Dieser Akku enthielt eine Festkörperelektrolytschicht, eine positive Elektrodenschicht und eine negative Elektrodenschicht, die kristallisiertes LAGP-Glas enthielt.^[224]

Kamaya et al. berichteten über eine anorganische Zusammensetzung, nämlich $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, die die höchste Lithiumionenleitfähigkeit zeigte, die jemals für einen Feststoff gemessen wurde: 12 mS cm^{-1} bei 300 K. Das Material hat eine dreidimensionale Struktur, die aus $(\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5})\text{S}_4$ -Tetraedern, PS_4 -Tetraedern, LiS_4 -Tetraedern und LiS_6 -Oktaedern besteht (Abbildung 17).^[216, 225] Die zugehörigen First-Principles-Rechnungen^[226] lassen darauf schließen, dass $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) die bisher höchste Li^+ -Leitfähigkeit bei der

$\text{Li}_{10\pm 1}\text{MP}_2\text{X}_{12}$ -Leiterfamilie ($\text{M} = \text{Ge, Si, Sn, Al oder P; X = O, S oder Se}$) liefern sollte. Es lassen sich auch Entwicklungen bei verschiedenen Festkörper-Lithiumbatterien beobachten, die $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ -Kathoden (NCA-Kathoden) enthalten; diese ergeben bei $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ -basierten Batterien eine verbesserte Leistung (72 mA h g^{-1} bei 1 C) und Zyklenstabilität (Kapazitätserhaltung von 87.1% nach 30 Zyklen bei 0.1 C).^[227] Des Weiteren wurden auch Festkörperelektrolyte für den Natriumtransport untersucht.^[215] Das Natriumsalz $\text{Na}_{1+x}\text{Y}_x\text{Ga}_{x-y}\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (NYGGP) wurde als ein fester Elektrolyt für Natriumionenbatterien in Betracht gezogen, da es eine hohe Ionenleitfähigkeit von $1.40 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ bei 300°C ($1.15 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ bei Raumtemperatur) und eine niedrige Aktivierungsenergie (20.5 kJ mol^{-1}) bei 300°C aufweist.^[215] Trotz vielversprechender Verbesserungen der festen Elektrolyte ist die Leitfähigkeit jedoch nach wie vor vergleichsweise gering und weit davon entfernt, mit derjenigen kommerzieller flüssiger Elektrolyten wie LiPF_6 , mit einer Leitfähigkeit von ca. 10 mS cm^{-1} , zu konkurrieren. So muss die Festkörper-LIB wohl noch einen langen Weg zurücklegen, bevor eine kommerzielle Verwertung möglich sein wird.

Metall-Luft-Batterien zeigen ebenfalls eine hohe Energie- und Leistungsdichte, sind chemisch sicherer und ökonomisch realisierbar. Daher sind sie ein weiteres vielversprechendes System zur Energiespeicherung und -umwandlung. 2013 berichteten Ocon und Mitarbeiter^[228] als Erste über eine Ge-Luft-Energieumwandlungszelle mit hoher Leistungsdichte, wobei Germanium mit geordneten, hierarchisch porösen Strukturen als Anode verwendet wurde. In einer nachfolgenden Arbeit wurde die ausgezeichnete, dotierungsmittelabhängige Entladekinetik von p-Typ-Ge-Anoden in einer Halbleiter-Luft-Zelle demonstriert, in der geliertes KOH als Elektrolyt verwendet wurde.^[86] So zeigte eine Halbleiter-Luft-Batterie eine noch nie dagewesene volle Entladekapazität von 1303 mA h g^{-1} (basierend auf Ge mit einer 88-prozentigen Anodennutzungseffizienz). Dies ist einer der höchsten Werte, die bisher für Halbleiter-Luft-Zellen berichtet wurden, und ist mindestens zweimal so groß wie für kommerzielle Zn-Luft- und Al-Luft-Zellen.

Kürzlich wurden auch Magnesiumionenbatterien als Ersatz für Lithiumionenbatterien in Betracht gezogen, da sie sich durch eine höhere Volumenkapazität ($3832 \text{ mA h cm}^{-3}$), eine höhere Sicherheit (keine Dendritenbildung) und eine reichliche Verfügbarkeit von Mg-Metall auszeichnen.^[228] In einer interessanter Arbeit^[229] wurden Sn und Ge wegen ihrer geringen Gitterexpansionen (120% bzw. 178%) und niedrigen Diffusionsbarrieren (0.50 bzw. 0.70 eV) in Mg-Batterien eingebunden. Die Mg-Mg-Wechselwirkungen in verschiedenen Ladestadien verringern die Diffusionsbarrieren gegenüber denen einer Einatomdiffusion um bis zu 0.55 eV.^[229]

Wie bereits erwähnt hat die Anwendung von Ge-basierten Materialien in den Energiespeichern der nächsten Generation gerade erst begonnen. Das Potenzial für weitere Entwicklungen und Systemverbesserungen ist jedoch vorhanden. Festelektrolyte sind wegen der hohen Leitfähigkeit der Germanate für eine Verwendung in Festkörper-Batterien sehr vielversprechend.

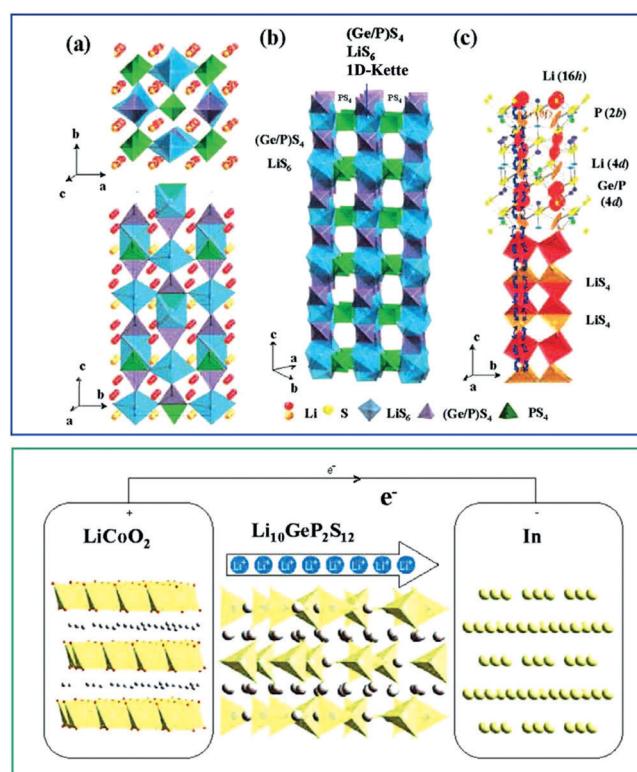


Abbildung 17. Oberer Rahmen: Kristallstruktur von $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$. a) Die Gerüststruktur und an der Ionenleitung beteiligte Lithiumionen. b) Gerüststruktur von $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$. Über eine gemeinsame Kante verknüpfte LiS_6 -Oktaeder und $(\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5})\text{S}_4$ -Tetraeder bilden eindimensionale (1D)-Ketten. Diese Ketten sind über eine gemeinsame Ecke mit PS_4 -Tetraedern verknüpft. c) Leitungspfade für Lithiumionen. Angegeben sind Zickzack-Leitungswege entlang der c -Achse. An der Ionenleitung sind Lithiumionen in den LiS_4 -Tetraedern ($16h$) und LiS_4 -Tetraedern ($8f$) beteiligt. Schwingungsellipsoide sind mit 30% Wahrscheinlichkeit gezeigt. Der anisotrope Charakter der thermischen Schwingung der Lithiumionen an den drei Tetraederplätzen ermöglicht den 1D-Leitungs-pfad. Wiedergabe aus Lit. [225] mit Genehmigung von Nature, Copyright 2011.

Unterer Rahmen: Schematische Ansicht der von Kamaya et al. berichteten All-Solid-State-Lithiumionenbatterie. Während des Ladens wandern Lithiumionen (grau) mit hoher Mobilität von der positiven LiCoO_2 -Elektrode zur negativen Indiumelektrode über partiell besetzte LiS_4 -Tetraeder und interstitielle Plätze im neuen Ionenleiter $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$. Wiedergabe aus Lit. [216] mit Genehmigung von Nature, Copyright 2011.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Derzeit wird Germanium hauptsächlich aus Sphalerit gewonnen und steht in der Liste der Elementhäufigkeit in der Erdkruste an 50. Stelle. Der größte Beitrag dieses Materials war ursprünglich — dank der Germanium-Transistoren — seine Anwendung in Festkörperelektronikbauteilen. 2007 wurde Germanium hauptsächlich in Faseroptik-Systemen (35%) und der Infrarotoptik (30%) verwendet. Nur 15% wurden in der Elektronik und in elektrischen Solaranwendungen genutzt. 2014 nahm der Verbrauch von Germanium in den USA für Faseroptik-Systeme gegenüber dem im Jahr 2013 deutlich zu, jedoch ging seine Verwendung in der Infrarotoptik im gleichen Zeitraum zurück. Der geschätzte Wert des 2014 verbrauchten Germaniummetalls betrug etwa 67 Millionen Dollar.^[39]

Seit kurzem gibt es zwei neue Hauptanwendungen für Germanium, und zwar im Bereich der Energiespeicherung (Batteriematerialien) und Energieumwandlung (Solarkollektoren). Lebensdauer und Energiespeicherfähigkeit der resultierenden Batterien werden weitestgehend durch Elektrodenmaterialien und Elektrolyte diktiert. Durch die Entwicklung im Bereich der Hochleistungselektronikbauteile besteht eine große Nachfrage nach neuen Elektrodenmaterialien, die ein Zyklieren bei großen Strömen über viele Zyklen aushalten. Bei den Anodenmaterialien haben sich Ge-basierte Materialien als vielversprechend für wesentliche Komponenten von Hochenergibatterien erwiesen, wozu auch LIBs und SIBs gehören. Dies ist eine Folge der hohen Ladungsträgermobilität (Elektronen- und Lochmobilität), der großen theoretischen Kapazität und der ausgezeichneten mechanischen Festigkeit dieser Materialien. Die große Vielfalt von Forschungsarbeiten in diesem Bereich ist überaus ermutigend und wird die weitere Entwicklung von Systemen zur Energiespeicherung und -umwandlung beflügeln.

In diesem Aufsatz haben wir einen kurzen Überblick über den aktuellen Stand der Forschung und Herausforderungen der Ge-basierten Materialien für Batterien der nächsten Generation vorgestellt. Aus technologischer Sicht bieten sowohl reines Germanium als auch Ge-basierte Legierungen verschiedene interessante Eigenschaften, die die Verwendung von Germanium auf vielfältige Weise motivieren. Zunächst lassen sich recht einfach poröse Strukturen für Ge und Ge-Legierungen erreichen, was eine Folge der einzigartigen porösen Struktur des GeO_2 -Templats ist. Die poröse Natur dieser Materialien ermöglicht ein Auffangen der Volumen- ausdehnung während des Li-Zyklierens. Dies geschieht entweder durch adsorbierten amorphen Kohlenstoff (z. B. Ruße), durch die poröse Nanostruktur der Materialien selbst oder durch einen Phasenübergang zwischen kristallinen und amorphen Typen. Zweitens ermöglichen die hohe Leitfähigkeit und Li-Mobilität der Ge-basierten Materialien eine verbesserte Zyklenleistung. Schließlich unterstützt die Verwendung von Graphen (verankert, eingewickelt, sandwichähnlich oder verkapselt) oder amorphem Kohlenstoff das Abpuffern von Volumenänderungen während des Zyklierens. Dies verringert das Ausmaß der Elektrodenzerstörung und verbessert die Zyklenstabilität. Folgerichtig wurden mit Ge-basierten Hybridmaterialien bemerkenswerte Erfolge bei der

Anwendung sowohl als Anode von LIBs (oder SIBs) wie auch als Elektrolyt für Feststoffbatterien erzielt.

Was Anoden angeht, lassen sich aus zahlreichen Berichten verschiedene Kategorien für germaniumbasierte Materialien ableiten. Diese Kategorien umfassen poröses, reines Germanium, Germanium-Kohlenstoff-Hybride (Graphen, amorpher Kohlenstoff, CNTs oder CNFs usw.) sowie Ge-basierte Legierungen. Es gibt jedoch einige Aufgaben, die für eine weitere Entwicklung gemeistert werden müssen:

- Es müssen verschiedene Strukturen und Morphologien entworfen werden, um ein grundlegendes Verständnis des Einflusses von Struktur und Materialzusammensetzung auf die Lithiumspeichermechanismen zu erhalten. Das heißt, es ist eine größere Familie nanostrukturierter Ge-basierter Anodenmaterialien zu entwickeln, die die elektrochemische Leistung der resultierenden Batterien weiter verbessern.
- Auch wenn poröse Germaniumelektroden beachtliche Li-(Na)-Zyklisierungsleistungen zeigen, ist ein tiefergehendes Verständnis des Ursprungs der Li(Na)-Zyklisierungsfähigkeit, besonders bei hohen Stromdichten, unerlässlich, um den Zusammenhang zwischen Struktur und Leistung zu verstehen. Außerdem muss der Einfluss der begrenzten Ausdehnung von Nano-Ge-Partikeln oder Ge-basierten Legierungsnanokompositen auf die Li-Speichereigenschaften besser verstanden werden.
- Um industrielle Anwendung zu finden, sind einfach steuerbare und kosteneffiziente Syntheseansätze erforderlich. Hier ist die CVD ein häufig verwendetes Verfahren, um verschiedene Ge-basierte Materialien mit vielseitigen Mikrostrukturen herzustellen. Auch einfache nasschemische Reaktionen haben sich wegen der hohen Ausbeuten und der Einfachheit als vorteilhaft erwiesen. Weitere Forschungsarbeiten zur Nutzung dieser industriellen Standardverfahren sind jedoch erforderlich.
- Die Leitfähigkeit der Ge-basierten Festelektrolyte ist derzeit zu gering für eine kommerzielle Nutzung in Li-Ionenbatterien für typische Anwendungen bei Umgebungstemperatur. Festkörperbatterien mit Ge-basierten Festelektrolyten könnten eventuell bei der Energiespeicherung in Kraftwerken und intelligenten Stromnetzen eingesetzt werden. Solche Umgebungen sind nicht besonders empfindlich gegenüber Volumenänderungen der Batteriepakete. Der Schwerpunkt liegt in diesen Fällen darauf, so viel Energie wie möglich zu speichern. Für tragbare Elektronikgeräte sind Festkörperbatterien weit- aus weniger interessant, da hier strengere Anforderungen an Größe und Gewicht gestellt werden.

Ge-basierte Materialien sind also nicht länger auf die Halbleiterindustrie beschränkt, sondern haben sich langsam und unauffällig einen Platz als vielversprechende Kandidaten für lebenswichtige Komponenten von Hochenergiespeichersystemen erobert. Wie hier gezeigt, gibt es viele Belege dafür, dass Ge-basierte Materialien in der nächsten Generation von Energiespeichersystemen eine immer aktiver Rolle spielen werden.

Danksagung

S.P.W. bedankt sich für finanzielle Unterstützung vom Department of Science and Technology of Guangdong (Nr. 2014B010123001, Nr. 2015B090901030, Nr. 2016B050502004), Department of Science and Technology of Guangzhou (Nr. 2016201604030013) und der Foshan Shunde CG Electronic Industry Co., Ltd.. Diese Arbeit wurde ebenfalls vom Georgia Institute of Technology (Z.L.) unterstützt.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7898–7922
Angew. Chem. **2016**, *128*, 8028–8054

- [1] B. Huskinson, M. P. Marshak, C. Suh, S. Er, M. R. Gerhardt, C. J. Galvin, X. Chen, A. Aspuru-Guzik, R. G. Gordon, M. J. Aziz, *Nature* **2014**, *505*, 195–198.
- [2] R. F. Service, *Science* **2014**, *344*, 352–354.
- [3] M. M. Ottakam Thotiyil, S. A. Freunberger, Z. Peng, Y. Chen, Z. Liu, P. G. Bruce, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 1050–1056.
- [4] a) P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, J. M. Tarascon, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 19–29; b) Z. Q. Peng, S. A. Freunberger, Y. H. Chen, P. G. Bruce, *Science* **2012**, *337*, 563–566.
- [5] I. Gur, K. Sawyer, R. Prasher, *Science* **2012**, *335*, 1454–1455.
- [6] B. Dunn, H. Kamath, J. M. Tarascon, *Science* **2011**, *334*, 928–935.
- [7] P. Hartmann, C. L. Bender, M. Vračar, A. K. Dürr, A. Garsuch, J. Janek, P. Adelhelm, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 228–232.
- [8] R. E. Doe, R. Han, J. Hwang, A. J. Gmitter, I. Shterenberg, H. D. Yoo, N. Pour, D. Aurbach, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 243–245.
- [9] US Advanced Battery Consortium USABC Goals for Advanced Batteries for EVs (2006). Verfügbar unter: http://uscar.org/commands/files_download.php?files_id=27.
- [10] D. Larcher, J. M. Tarascon, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 19–29.
- [11] R. Van Noorden, *Nature* **2014**, *507*, 26–28.
- [12] Q. Wang, Z. H. Wen, J. H. Li, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 2141–2146.
- [13] L. F. Cui, Y. Yang, C. Hsu, Y. Cui, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 3370–3374.
- [14] C. K. Chan, X. F. Zhang, Y. Cui, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 307–309.
- [15] G. Jo, I. Choi, H. Ahn, M. J. Park, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3987–3989.
- [16] X. W. Lou, Y. Wang, C. Yuan, J. Y. Lee, L. A. Archer, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2325–2329.
- [17] G. Zhou, D. Wang, F. Li, L. Zhang, N. Li, Z. Wu, L. Wen, G. Q. Lu, H. Cheng, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5306–5313.
- [18] S. Wu, R. Wang, Z. Wang, Z. Lin, *Nanoscale* **2014**, *6*, 8350–8358.
- [19] R. Wang, S. Wu, Y. Lv, Z. Lin, *Langmuir* **2014**, *30*, 8215–8220.
- [20] Y. Jing, E. O. Ortiz-Quiles, C. R. Cabrera, Z. F. Chen, Z. Zhou, *Electrochim. Acta* **2014**, *147*, 392–400.
- [21] L. David, R. Bhandavat, G. Singh, *ACS Nano* **2014**, *8*, 1759–1770.
- [22] S. Y. Liu, X. Lu, J. Xie, G. S. Cao, T. J. Zhu, X. B. Zhao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 1588–1595.
- [23] C. D. Wang, Y. S. Chui, Y. Li, X. F. Chen, W. J. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 253903.
- [24] Y. Xu, X. S. Zhu, X. S. Zhou, X. Liu, Y. X. Liu, Z. H. Dai, J. C. Bao, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 28502–28508.
- [25] H. A. Tahini, A. Chroneos, S. C. Middleburgh, U. Schwingenschlögl, R. W. Grimes, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 3832–3838.
- [26] B. Farbod, K. Cui, W. P. Kalisvaart, M. Kupsta, B. Zahiri, A. Kohandehghan, E. M. Lotfabad, Z. Li, E. J. Luber, D. Mitlin, *ACS Nano* **2014**, *8*, 4415–4429.
- [27] Y. D. Zhang, J. Xie, T. J. Zhu, G. S. Cao, X. B. Zhao, S. C. Zhang, *J. Power Sources* **2014**, *247*, 204–212.
- [28] J. Shin, K. Park, W. H. Ryu, J. W. Jung, I. D. Kim, *Nanoscale* **2014**, *6*, 12718–12726.
- [29] C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins, Y. Cui, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 31–35.
- [30] <http://www.btrchina.com/product/index123.html#comment>.
- [31] <http://www.shanshantech.com/Productsinfo.aspx?ProductsID=18&CateID=86>.
- [32] a) H. Wu, Y. Cui, *Nano Today* **2012**, *7*, 414–429; b) H. Kim, E. J. Lee, Y. K. Sun, *Mater. Today* **2014**, *17*, 285–297; c) J. Cho, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4009–4014.
- [33] A. Moguš-Milanković, K. Sklepić, H. Blažanović, P. Mošner, M. Vorokhta, L. Koudelka, *J. Power Sources* **2013**, *242*, 91–98.
- [34] H. G. Na, D. S. Kwak, Y. J. Kwon, H. Y. Cho, H. W. Kim, *J. Ceram. Process. Res.* **2013**, *14*, 391–395.
- [35] D. Back, J. Lee, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, *14*, 8999–9004.
- [36] M. Mošner, S. Wippermann, B. Somogyi, A. Gali, D. Rocca, G. Galli, G. T. Zimanyi, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 9820–9827.
- [37] A. Jain, E. Kawasako, H. Miyaoka, T. Ma, S. Isobe, T. Ichikawa, Y. Kojima, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 5650–5657.
- [38] F. Lévy, I. Sheikin, B. Grenier, A. D. Huxley, *Science* **2005**, *309*, 1343–1346.
- [39] U. S. G. Survey, U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, Januar **2015**.
- [40] N. G. Rudawski, B. R. Yates, M. R. Holzworth, K. S. Jones, R. G. Elliman, A. A. Volinsky, *J. Power Sources* **2013**, *223*, 336–340.
- [41] X. L. Wu, Y. G. Guo, L. J. Wan, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 1948–1958.
- [42] C. O'Regan, S. Biswas, N. Petkov, J. D. Holmes, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 14–33.
- [43] Y. Liu, S. L. Zhang, T. Zhu, *ChemElectroChem* **2014**, *1*, 706–713.
- [44] L. Z. Pei, Z. Y. Cai, *Recent Pat. Nanotechnol.* **2012**, *6*, 44–59.
- [45] D. D. Vaughn II, R. E. Schaak, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2861–2879.
- [46] Y. H. Chen, Y. Z. Li, G. Z. Wang, Q. Di, Y. S. Shen, N. Sun, Z. Y. Tang, *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* **2012**, *27*, 212–216.
- [47] M. V. Reddy, G. V. S. Rao, B. V. R. Chowdari, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5364–5457.
- [48] Y. Oumellal, A. Rougier, G. A. Nazri, J. M. Tarascon, L. Aymard, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 916–921.
- [49] C.-Y. Chou, H. Kim, G. S. Hwang, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 20018–20026.
- [50] L. Y. Ma, J. S. Gu, E. Fahrenkrug, S. Maldonado, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, D3044–D3050.
- [51] B. R. Long, J. L. Goldman, R. G. Nuzzo, A. A. Gewirth, *J. Solid State Electrochem.* **2013**, *17*, 3015–3020.
- [52] B. Farbod, K. Cui, M. Kupsta, W. P. Kalisvaart, E. Memarzadeh, A. Kohandehghan, B. Zahiri, D. Mitlin, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 16770–16785.
- [53] X. F. Liu, C. Giordano, M. Antonietti, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 5454–5459.
- [54] C. H. Kim, H. S. Im, Y. J. Cho, C. S. Jung, D. M. Jang, Y. Myung, H. S. Kim, S. H. Back, Y. R. Lim, C. W. Lee, J. Park, M. S. Song, W. I. Cho, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 26190–26196.
- [55] S. Fang, L. F. Shen, P. Nie, G. Y. Xu, J. Wang, X. G. Zhang, *J. Mater. Sci.* **2014**, *49*, 2279–2285.
- [56] T. Song, Y. Jeon, M. Samal, H. Han, H. Park, J. Ha, D. K. Yi, J. M. Choi, H. Chang, Y. M. Choi, U. Paik, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9028–9033.
- [57] A. Lahiri, A. Willert, S. Z. El Abedin, F. Endres, *Electrochim. Acta* **2014**, *121*, 154–158.
- [58] Z. G. Wang, Q. L. Su, H. Q. Deng, W. D. He, J. H. Lin, Y. Q. Fu, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 13976–13982.
- [59] N. K. Mahenderkar, Y. C. Liu, J. A. Koza, J. A. Switzer, *ACS Nano* **2014**, *8*, 9524–9530.

- [60] X. H. Liu, S. Huang, S. T. Picraux, J. Li, T. Zhu, J. Y. Huang, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3991–3997.
- [61] J. De Haeck, T. B. Tai, S. Bhattacharyya, H. T. Le, E. Janssens, M. T. Nguyen, P. Lievens, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 5151–5162.
- [62] C. Y. Chou, G. S. Hwang, *J. Power Sources* **2014**, *263*, 252–258.
- [63] L. Y. Lim, N. Liu, Y. Cui, M. F. Toney, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 3739–3746.
- [64] M. Zeilinger, T. F. Fässler, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 14959–14970.
- [65] A. J. Morris, C. P. Grey, C. J. Pickard, *Phys. Rev. B* **2014**, *90*, 054111.
- [66] L. Baggetto, E. J. M. Hensen, P. H. L. Notten, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 7074–7079.
- [67] W. Tang, Y. P. Liu, C. X. Peng, M. Y. Hu, X. C. Deng, M. Lin, J. Z. Hu, K. P. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2600–2607.
- [68] K. E. Silberstein, M. A. Lowe, B. Richards, J. Gao, T. Hanrath, H. D. Abruna, *Langmuir* **2015**, *31*, 2028–2035.
- [69] H. Jung, P. K. Allan, Y. Y. Hu, O. J. Borkiewicz, X. L. Wang, W. Q. Han, L. S. Du, C. J. Pickard, P. J. Chupas, K. W. Chapman, A. J. Morris, C. P. Grey, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 1031–1041.
- [70] M. Gu, H. Yang, D. E. Perea, J. G. Zhang, S. L. Zhang, C. M. Wang, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 4622–4627.
- [71] W. T. Liang, H. Yang, F. F. Fan, Y. Liu, X. H. Liu, J. Y. Huang, T. Zhu, S. L. Zhang, *ACS Nano* **2013**, *7*, 3427–3433.
- [72] J. N. Weker, N. Liu, S. Misra, J. C. Andrews, Y. Cui, M. F. Toney, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2771–2777.
- [73] F. S. Ke, K. Mishra, L. Jamison, X. X. Peng, S. G. Ma, L. Huang, S. G. Sun, X. D. Zhou, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3713–3715.
- [74] C. J. Zhang, Z. Lin, Z. Z. Yang, D. D. Xiao, P. Hu, H. X. Xu, Y. L. Duan, S. P. Pang, L. Gu, G. L. Cui, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 2189–2194.
- [75] M. H. Park, K. Kim, J. Kim, J. Cho, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 415–418.
- [76] H. P. Jia, R. Kloepsch, X. He, J. P. Badillo, P. F. Gao, O. Fromm, T. Placke, M. Winter, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 5683–5688.
- [77] A. M. Chockla, K. C. Klavetter, C. B. Mullins, B. A. Korgel, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 4658–4664.
- [78] C. K. Chan, X. F. Zhang, Y. Cui, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 307–309.
- [79] J. S. Gu, S. M. Collins, A. I. Carim, X. G. Hao, B. M. Bartlett, S. Maldonado, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 4617–4623.
- [80] N. G. Rudawski, B. L. Darby, B. R. Yates, K. S. Jones, R. G. Elliman, A. A. Volinsky, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*, 083111.
- [81] Y. D. Ko, J. G. Kang, G. H. Lee, J. G. Park, K. S. Park, Y. H. Jin, D. W. Kim, *Nanoscale* **2011**, *3*, 3371–3375.
- [82] T. Kennedy, E. Mullane, H. Geaney, M. Osiak, C. O'Dwyer, K. M. Ryan, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 716–723.
- [83] X. Liu, J. P. Zhao, Y. W. Zhang, X. K. An, Y. B. Ding, Y. Zhang, Y. Li, F. Endres, *Z. Phys. Chem. Int. J. Res. Phys. Chem. & Chem. Phys.* **2013**, *227*, 1731–1739.
- [84] D. S. Wang, Z. B. Yang, F. Li, D. Q. Liu, X. H. Wang, H. Q. Yan, D. Y. He, *Mater. Lett.* **2011**, *65*, 1542–1544.
- [85] S. T. Ling, Z. H. Cui, G. W. She, X. X. Guo, L. X. Mu, W. S. Shi, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2012**, *12*, 213–217.
- [86] J. D. Ocon, J. W. Kim, G. H. A. Abrenica, J. K. Lee, J. Lee, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 22487–22494.
- [87] X. S. Liu, J. Hao, X. X. Liu, C. X. Chi, N. Li, F. Endres, Y. Zhang, Y. Li, J. P. Zhao, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2064–2067.
- [88] E. Mullane, T. Kennedy, H. Geaney, K. M. Ryan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 18800–18807.
- [89] M. H. Park, Y. Cho, K. Kim, J. Kim, M. L. Liu, J. Cho, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9647–9650; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9821–9824.
- [90] Z. B. Yang, S. Bai, H. W. Yue, X. W. Li, D. Q. Liu, S. M. Lin, F. Li, D. Y. He, *Mater. Lett.* **2014**, *136*, 107–110.
- [91] S. Fang, L. F. Shen, P. Nie, G. Y. Xu, L. Yang, H. Zheng, X. G. Zhang, *Part. Part. Syst. Charact.* **2015**, *32*, 364–372.
- [92] X. W. Li, Z. B. Yang, Y. J. Fu, L. Qiao, D. Li, H. W. Yue, D. Y. He, *ACS Nano* **2015**, *9*, 1858–1867.
- [93] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R. S. Ruoff, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3498–3502.
- [94] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666–669.
- [95] A. A. Balandin, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 569–581.
- [96] P. Lian, X. Zhu, S. Liang, Z. Li, W. Yang, H. Wang, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 3909–3914.
- [97] S. Q. Chen, P. Chen, Y. Wang, *Nanoscale* **2011**, *3*, 4323–4329.
- [98] Y. L. Zou, X. Y. Zhou, J. Yang, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 25552–25555.
- [99] O. Vargas, A. Caballero, J. Morales, E. Rodriguez-Castellon, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 3290–3298.
- [100] H.-J. Peng, J.-Q. Huang, M.-Q. Zhao, Q. Zhang, X.-B. Cheng, X.-Y. Liu, W.-Z. Qian, F. Wei, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 2772–2781.
- [101] S. Wu, R. Xu, M. Lu, R. Ge, J. Iocozzia, C. Han, B. Jiang, Z. Lin, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1500400.
- [102] S. Wu, R. Ge, M. Lu, R. Xu, Z. Zhang, *Nano Energy* **2015**, *15*, 379–405.
- [103] H. Song, H. Cui, C. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 13765–13769.
- [104] R. Raccichini, A. Varzi, S. Passerini, B. Scrosati, *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 271–279.
- [105] J. S. Cheng, J. Du, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 397–400.
- [106] X. W. Zhong, J. Q. Wang, W. H. Li, X. W. Liu, Z. Z. Yang, L. Gu, Y. Yu, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 58184–58189.
- [107] J. W. Qin, X. Wang, M. H. Cao, C. W. Hu, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9675–9682.
- [108] H. B. Yin, J. M. Luo, P. H. Yang, P. H. Yin, *Nanoscale Res. Lett.* **2013**, *8*, 422.
- [109] Y. Xiao, M. H. Cao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 12922–12930.
- [110] F. W. Yuan, H. J. Yang, H. Y. Tuan, *ACS Nano* **2012**, *6*, 9932–9942.
- [111] X. W. Gao, W. B. Luo, C. Zhong, D. Wexler, S. L. Chou, H. K. Liu, Z. C. Shi, G. H. Chen, K. Ozawa, J. Z. Wang, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 6095.
- [112] H. Kim, Y. Son, C. Park, J. Cho, H. C. Choi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5997–6001; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6113–6117.
- [113] J. G. Ren, Q. H. Wu, H. Tang, G. Hong, W. J. Zhang, S. T. Lee, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 1821–1826.
- [114] S. X. Jin, N. Li, H. Cui, C. X. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 19397–19404.
- [115] C. Zhong, J. Z. Wang, X. W. Gao, D. Wexler, H. K. Liu, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 10798–10804.
- [116] L. Z. Ouyang, L. N. Guo, W. H. Cai, J. S. Ye, R. Z. Hu, J. W. Liu, L. C. Yang, M. Zhu, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 11280–11285.
- [117] C. Wang, J. Ju, Y. Q. Yang, Y. F. Tang, J. H. Lin, Z. J. Shi, R. P. S. Han, F. Q. Huang, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 8897–8902.
- [118] G. L. Cui, L. Gu, L. J. Zhi, N. Kaskhedikar, P. A. van Aken, K. Müllen, J. Maier, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3079–3083.
- [119] G. Cui, L. Gu, N. Kaskhedikar, P. A. van Aken, J. Maier, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 985–988.
- [120] G. Jo, I. Choi, H. Ahn, M. J. Park, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3987–3989.
- [121] J. Liu, K. P. Song, C. B. Zhu, C. C. Chen, P. A. van Aken, J. Maier, Y. Yu, *ACS Nano* **2014**, *8*, 7051–7059.
- [122] D. T. Ngo, R. S. Kalubarme, H. T. T. Le, J. G. Fisher, C. N. Park, I. D. Kim, C. J. Park, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 5291–5298.
- [123] M. X. Liu, X. M. Ma, L. H. Gan, Z. J. Xu, D. Z. Zhu, L. W. Chen, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 17107–17114.

- [124] G. H. Lee, S. J. Kwon, K. S. Park, J. G. Kang, J. G. Park, S. Lee, J. C. Kim, H. W. Shim, D. W. Kim, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 6883.
- [125] X. N. Li, J. W. Liang, Z. G. Hou, Y. C. Zhu, Y. Wang, Y. T. Qian, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3882–3885.
- [126] X. Wen, X. L. Wei, L. W. Yang, P. K. Shen, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 2090–2096.
- [127] M. H. Seo, M. Park, K. T. Lee, K. Kim, J. Kim, J. Cho, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 425–428.
- [128] Y. Wang, G. X. Wang, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 3142–3146.
- [129] G. H. Yue, X. Q. Zhang, Y. C. Zhao, Q. S. Xie, X. X. Zhang, D. L. Peng, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 21450–21455.
- [130] P. Wu, H. Wang, Y. W. Tang, Y. M. Zhou, T. H. Lu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 3546–3552.
- [131] C. M. Hwang, J. W. Park, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 6737–6747.
- [132] X. Xin, X. F. Zhou, F. Wang, X. Y. Yao, X. X. Xu, Y. M. Zhu, Z. P. Liu, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 7724–7730.
- [133] J. X. Cheng, J. Q. Wang, W. H. Li, X. W. Liu, Y. Yu, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 37746–37751.
- [134] W. Luo, X. F. Wang, C. Meyers, N. Wannenmacher, W. Sirisaksoontorn, M. M. Lerner, X. L. Ji, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2222.
- [135] L. P. Tan, Z. Y. Lu, H. T. Tan, J. X. Zhu, X. H. Rui, Q. Y. Yan, H. H. Hng, *J. Power Sources* **2012**, *206*, 253–258.
- [136] L. Li, K. H. Seng, C. Q. Feng, H. K. Liu, Z. P. Guo, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 7666–7672.
- [137] Y. Xiao, M. H. Cao, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 2859–2865.
- [138] D. Li, C. Q. Feng, H. K. Liu, Z. P. Guo, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 978–981.
- [139] C. H. Yao, J. Wang, H. F. Bao, Y. F. Shi, *Mater. Lett.* **2014**, *124*, 73–76.
- [140] X. Li, W. Guo, Q. Wan, J. M. Ma, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 28111–28114.
- [141] H. Y. Qiu, L. X. Zeng, T. B. Lan, X. K. Ding, M. D. Wei, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 1619–1623.
- [142] T. Y. Qiang, J. X. Fang, Y. X. Song, Q. Y. Ma, M. Ye, Z. Fang, B. Y. Geng, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 17070–17075.
- [143] W. Li, J. Zheng, T. K. Chen, T. Wang, X. J. Wang, X. G. Li, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2052–2054.
- [144] R. A. DiLeo, S. Frisco, M. J. Ganter, R. E. Rogers, R. P. Raffaelle, B. J. Landi, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 22609–22614.
- [145] M. W. Forney, M. J. Dzara, A. L. Doucett, M. J. Ganter, J. W. Staub, R. D. Ridgley, B. J. Landi, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 14528–14535.
- [146] J. Hao, N. Li, X. X. Ma, X. X. Liu, X. S. Liu, Y. Li, H. B. Xu, J. P. Zhao, *Mater. Lett.* **2015**, *144*, 50–53.
- [147] X. H. Wang, R. A. Susantyoko, Y. Fan, L. M. Sun, Q. Z. Xiao, Q. Zhang, *Small* **2014**, *10*, 2826–2829.
- [148] R. A. Susantyoko, X. H. Wang, L. M. Sun, K. L. Pey, E. Fitzgerald, Q. Zhang, *Carbon* **2014**, *77*, 551–559.
- [149] J. Wang, J. Z. Wang, Z. Q. Sun, X. W. Gao, C. Zhong, S. L. Chou, H. K. Liu, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 4613–4618.
- [150] R. A. Dileo, M. J. Ganter, M. N. Thone, M. W. Forney, J. W. Staub, R. E. Rogers, B. J. Landi, *Nano Energy* **2013**, *2*, 268–275.
- [151] S. L. Li, C. Chen, K. Fu, L. G. Xue, C. X. Zhao, S. Zhang, Y. Hu, L. Zhou, X. W. Zhang, *Solid State Ionics* **2014**, *254*, 17–26.
- [152] S. L. Li, C. Chen, K. Fu, R. White, C. X. Zhao, P. D. Bradford, X. W. Zhang, *J. Power Sources* **2014**, *253*, 366–372.
- [153] W. H. Li, Z. Z. Yang, J. X. Cheng, X. W. Zhong, L. Gu, Y. Yu, *Nanoscale* **2014**, *6*, 4532–4537.
- [154] W. Wang, Y. Xiao, X. Wang, B. Liu, M. H. Cao, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 2914–2922.
- [155] S. H. Woo, S. J. Choi, J. H. Park, W. S. Yoon, S. W. Hwang, D. Whang, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, A112–A116.
- [156] A. L. M. Reddy, M. M. Shajumon, S. R. Gowda, P. M. Ajayan, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1002–1006.
- [157] D. J. Xue, S. Xin, Y. Yan, K. C. Jiang, Y. X. Yin, Y. G. Guo, L. J. Wan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2512–2515.
- [158] F. W. Yuan, H. Y. Tuan, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 2172–2179.
- [159] M. Nazarian-Samani, A. R. Kamali, *Powder Metall.* **2014**, *57*, 119–126.
- [160] R. Basu, S. Bhattacharya, R. Bhatt, M. Roy, S. Ahmad, A. Singh, M. Navaneethan, Y. Hayakawa, D. K. Aswal, S. K. Gupta, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 6922–6930.
- [161] P. S. Chakraborty, A. S. Cardoso, B. R. Wier, A. P. Omprakash, J. D. Cressler, M. Kaynak, B. Tillack, *IEEE Electron Device Lett.* **2014**, *35*, 151–153.
- [162] S. Stegmaier, T. F. Fässler, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2809–2816.
- [163] V. Pavlyuk, A. Stetskiv, B. Rozdzynska-Kielbik, *Intermetallics* **2013**, *43*, 29–37.
- [164] J. Z. Wang, N. Du, H. Zhang, J. X. Yu, D. R. Yang, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 1511–1515.
- [165] X. Y. Zhao, C. M. Wang, D. Wang, H. Hahn, M. Fichtner, *Electrochem. Commun.* **2013**, *35*, 116–119.
- [166] C. J. Zhang, S. P. Pang, Q. S. Kong, Z. H. Liu, H. Hu, W. Jiang, P. X. Han, D. Wang, G. L. Cui, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 1336–1340.
- [167] H. Tang, J. P. Tu, X. Y. Liu, Y. J. Zhang, S. Huang, W. Z. Li, X. L. Wang, C. D. Gu, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 5834–5840.
- [168] C. Yue, Y. J. Yu, S. B. Sun, X. He, B. B. Chen, W. Lin, B. B. Xu, M. S. Zheng, S. T. Wu, J. Li, J. Y. Kang, L. W. Lin, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 1386–1392.
- [169] C. Yue, Y. J. Yu, Z. G. Wu, X. He, J. Y. Wang, J. T. Li, C. Li, S. T. Wu, J. Li, J. Y. Kang, *Nanoscale* **2014**, *6*, 1817–1822.
- [170] M. Haro, T. Song, A. Guerrero, L. Bertoluzzi, J. Bisquert, U. Paik, G. Garcia-Belmonte, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 17930–17935.
- [171] L. Romano, G. Impellizzeri, L. Bosco, F. Ruffino, M. Miritello, M. G. Grimaldi, *J. Appl. Phys.* **2012**, *111*, 113515.
- [172] J. Li, C. Yue, Y. J. Yu, Y. S. Chui, J. Yin, Z. G. Wu, C. D. Wang, Y. S. Zang, W. Lin, J. T. Li, S. T. Wu, Q. H. Wu, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 14344–14349.
- [173] C. M. Hwang, C. H. Lim, J. W. Park, *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 2332–2338.
- [174] C. M. Hwang, J. W. Park, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 6772–6780.
- [175] Y. J. Yu, C. Yue, S. B. Sun, W. Lin, H. Su, B. B. Xu, J. T. Li, S. T. Wu, J. Li, J. Y. Kang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 5884–5890.
- [176] T. Song, H. Y. Cheng, H. Choi, J. H. Lee, H. Han, D. H. Lee, D. S. Yoo, M. S. Kwon, J. M. Choi, S. G. Doo, H. Chang, J. L. Xiao, Y. G. Huang, W. I. Park, Y. C. Chung, H. Kim, J. A. Rogers, U. Paik, *ACS Nano* **2012**, *6*, 303–309.
- [177] T. Song, H. Y. Cheng, K. Town, H. Park, R. W. Black, S. Lee, W. I. Park, Y. G. Huang, J. A. Rogers, L. F. Nazar, U. Paik, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 1458–1464.
- [178] Y. J. Cho, C. H. Kim, H. S. Im, Y. Myung, H. S. Kim, S. H. Back, Y. R. Lim, C. S. Jung, D. M. Jang, J. Park, S. H. Lim, E. H. Cha, K. Y. Bae, M. S. Song, W. Il Cho, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 11691–11695.
- [179] C. L. Yan, W. Xi, W. P. Si, J. W. Deng, O. G. Schmidt, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 539–544.
- [180] S. F. Fan, L. Y. Lim, Y. Y. Tay, S. S. Pramana, X. H. Rui, M. K. Samani, Q. Y. Yan, B. K. Tay, M. F. Toney, H. H. Hng, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 14577–14585.
- [181] M. I. Bodnarchuk, K. V. Kravchyk, F. Krumeich, S. T. Wang, M. V. Kovalenko, *ACS Nano* **2014**, *8*, 2360–2368.
- [182] X. Pang, C. Wan, M. Wang, Z. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5524–5538; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5630–5644.
- [183] Y. Yu, C. L. Yan, L. Gu, X. Y. Lang, K. Tang, L. Zhang, Y. Hou, Z. F. Wang, M. W. Chen, O. G. Schmidt, J. Maier, *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 281–285.
- [184] K. C. Klavetter, J. P. de Souza, A. Heller, C. B. Mullins, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 5829–5834.

- [185] C. H. Kim, Y. S. Jung, K. T. Lee, J. H. Ku, S. M. Oh, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 4371–4377.
- [186] J. K. Feng, M. O. Lai, L. Lu, *Electrochim. Acta* **2012**, *62*, 103–108.
- [187] Y. J. Cho, H. S. Im, H. S. Kim, Y. Myung, S. H. Back, Y. R. Lim, C. S. Jung, D. M. Jang, J. Park, E. H. Cha, W. Il Cho, F. Shojaei, H. S. Kang, *ACS Nano* **2013**, *7*, 9075–9084.
- [188] D. P. Lv, M. L. Gordin, R. Yi, T. Xu, J. X. Song, Y. B. Jiang, D. Choi, D. H. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 1059–1066.
- [189] K. H. Seng, M. H. Park, Z. P. Guo, H. K. Liu, J. Cho, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 1230–1236.
- [190] Y. J. Cho, H. S. Im, Y. Myung, C. H. Kim, H. S. Kim, S. H. Back, Y. R. Lim, C. S. Jung, D. M. Jang, J. Park, E. H. Cha, S. H. Choo, M. S. Song, W. I. Cho, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4661–4663.
- [191] H. S. Im, Y. R. Lim, Y. J. Cho, J. Park, E. H. Cha, H. S. Kang, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 21884–21888.
- [192] P. R. Abel, K. C. Klavetter, K. Jarvis, A. Heller, C. B. Mullins, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 19011–19018.
- [193] S. Wu, Q. Ma, F. He, *J. Am. Ceram. Soc.* **2013**, *96*, 2046–2049.
- [194] J. Feng, M. O. Lai, L. Lu, *Mater. Res. Bull.* **2012**, *47*, 1693–1696.
- [195] G.-H. Lee, J.-C. Kim, D.-H. Lee, S.-D. Seo, H.-W. Shim, D.-W. Kim, *ChemElectroChem* **2014**, *1*, 673–678.
- [196] J. K. Feng, M. O. Lai, L. Lu, *Electrochim. Commun.* **2011**, *13*, 287–289.
- [197] R. Yi, J. Feng, D. Lv, M. L. Gordin, S. Chen, D. Choi, D. Wang, *Nano Energy* **2013**, *2*, 498–504.
- [198] W. Chen, L. Lu, S. Maloney, Y. Yang, W. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 5109–5114.
- [199] Y. Li, Y. Wang, Y. Zhang, *Sci. Adv. Mater.* **2013**, *5*, 523–529.
- [200] F. Zou, X. Hu, L. Qie, Y. Jiang, X. Xiong, Y. Qiao, Y. Huang, *Nanoscale* **2014**, *6*, 924–930.
- [201] F. Zou, X. Hu, Y. Sun, W. Luo, F. Xia, L. Qie, Y. Jiang, Y. Huang, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6027–6033.
- [202] J. Feng, C. Wang, Y. Qian, *Mater. Lett.* **2014**, *122*, 327–330.
- [203] J. Wang, C. Q. Feng, Z. Q. Sun, S. L. Chou, H. K. Liu, J. Z. Wang, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 7030.
- [204] S. Jin, C. Wang, *Nano Energy* **2014**, *7*, 63–71.
- [205] W. Li, X. Wang, B. Liu, J. Xu, B. Liang, T. Luo, S. Luo, D. Chen, G. Shen, *Nanoscale* **2013**, *5*, 10291–10299.
- [206] M.-C. Lin, M. Gong, B. Lu, Y. Wu, D.-Y. Wang, M. Guan, M. Angell, C. Chen, J. Yang, B.-J. Hwang, H. Dai, *Nature* **2015**, *520*, 324–328.
- [207] G. Sahu, E. Rangasamy, J. C. Li, Y. Chen, K. An, N. Dudney, C. D. Liang, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 10396–10403.
- [208] <http://cleantechnica.com/2015/05/07/high-performance-solid-state-lithium-batteries-via-thinbendable-sulfide-solid-electrolyte-films/>.
- [209] J. D. Ocon, J. W. Kim, S. Uhm, B. S. Mun, J. Lee, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 6333–6338.
- [210] L. Baggetto, J. K. Keum, J. F. Browning, G. M. Veith, *Electrochim. Commun.* **2013**, *34*, 41–44.
- [211] P. R. Abel, Y. M. Lin, T. de Souza, C. Y. Chou, A. Gupta, J. B. Goodenough, G. S. Hwang, A. Heller, C. B. Mullins, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 18885–18890.
- [212] A. Kohandehghan, K. Cui, M. Kupsta, J. Ding, E. M. Lotfabad, W. P. Kalisvaart, D. Mitlin, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 5873–5882.
- [213] P. R. Abel, M. G. Fields, A. Heller, C. B. Mullins, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 15860–15867.
- [214] B. Farbod, K. Cui, W. P. Kalisvaart, M. Kupsta, B. Zahiri, A. Kohandehghan, E. M. Lotfabad, Z. Li, E. J. Luber, D. Mitlin, *ACS Nano* **2014**, *8*, 4415–4429.
- [215] C. Li, S. Jiang, J. W. Lv, T. Zheng, *J. Alloys Compd.* **2015**, *633*, 246–249.
- [216] C. Masquelier, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 649–650.
- [217] T. Hakari, M. Nagao, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *J. Power Sources* **2015**, *293*, 721–725.
- [218] C. R. Mariappan, M. Gellert, C. Yada, F. Rosciano, B. Roling, *Electrochim. Commun.* **2012**, *14*, 25–28.
- [219] K. Arbi, W. Bucheli, R. Jimenez, J. Sanz, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2015**, *35*, 1477–1484.
- [220] H. S. Jadhav, R. S. Kalubarme, S. Y. Jang, K. N. Jung, K. H. Shin, C. J. Park, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 11723–11727.
- [221] Y. J. Liu, B. J. Li, H. Kitaura, X. P. Zhang, M. Han, P. He, H. S. Zhou, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 17307–17310.
- [222] H. Kitaura, H. Zhou, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 13271.
- [223] Y. C. Jung, S. M. Lee, J. H. Choi, S. S. Jang, D. W. Kim, *J. Electrochim. Soc.* **2015**, *162*, A704–A710.
- [224] Y. Hirobe, Tdk Corp (Denk-C), S. 13.
- [225] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 682–686.
- [226] S. P. Ong, Y. F. Mo, W. D. Richards, L. Miara, H. S. Lee, G. Ceder, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 148–156.
- [227] J. Y. Yin, X. Y. Yao, G. Peng, J. Yang, Z. Huang, D. Liu, Y. C. Tao, X. X. Xu, *Solid State Ionics* **2015**, *274*, 8–11.
- [228] J. D. Ocon, J. W. Kim, S. Uhm, B. S. Mun, J. Lee, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 6333–6338.
- [229] O. I. Malyi, T. L. Tan, S. Manzhos, *J. Power Sources* **2013**, *233*, 341–345.

Eingegangen am 14. Oktober 2015

Online veröffentlicht am 9. Juni 2016

Übersetzt von Dr. Christiane Feldmann-Leben, Ettlingen